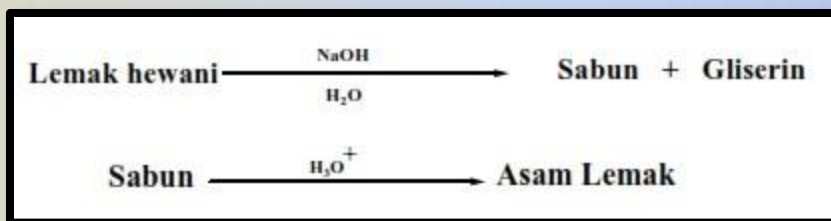


Kimia Organik

Kimia Organik

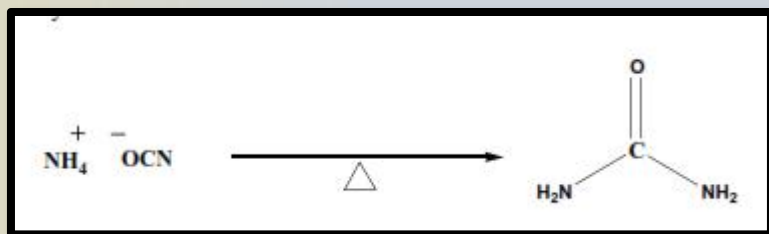
Perkembangan Kimia Organik

- Tahun 1770 Torbern Bergman : Kimia Organik memiliki *vital force* shg tidak dapat dibuat dan dimanipulasi
- Tahun 1816 Michael Chevreul : menemukan sabun dari reaksi lemak hewani dengan basa



Perkembangan Kimia Organik

- Tahun 1828 Friedrich Wohler : ammonium sianat (anorganik) menjadi urea (organik)



- Senyawa karbon tidak hanya diperoleh dari organisme saja tetapi juga dapat disintesis
- Atom terpenting dalam KO : Atom Karbon (C) karena mempunyai 4 elektron valensi shg dpt membentuk 4 ikatan kovalen

Kimia Organik

- **Kimia organik** adalah cabang ilmu kimia yang banyak membahas senyawa berbasis unsur karbon
- Organisme tersusun atas senyawa organik. Contohnya : rambut, kulit, otot, DNA
- Garam organik contohnya : Sabun
- Senyawa anorganik contohnya: air, CO_2 , NaCl , $\text{Al}(\text{OH})_3$,

Organik	Anorganik
Reaksi berjalan lambat	Reaksi berjalan cepat
Titik didih dan titik leleh rendah	Titik didih dan titik leleh tinggi
Mudah terurai dengan pemanasan	Lebih stabil dengan pemanasan
Molekulnya dapat membentuk isomer	Molekulnya tidak dapat membentuk isomer
Mudah larut dalam pelarut nonpolar, kurang larut dalam pelarut air	Mudah larut dalam air, kurang larut dalam pelarut nonpolar

Senyawa organik

- Penggolongan senyawa organik dilakukan atas dasar gugus fungsional yang mereka miliki.
- *Gugus fungsional* adalah sekelompok atom yang sangat bertanggung-jawab terhadap perilaku molekul induknya.

Contoh Kelompok Senyawa Organik

- Alcohols
- Ethers,
- Aldehydes,
- Ketones,
- Carboxylic acids,
- Amines.

Table 18-4 Formulas for Functional Groups

Type	Characteristic Functional Group	Example
Alcohol	—OH	R—OH or ROH
Ether	—O—	R—O—R' or ROR'
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R—C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ or RCHO
Ketone	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R—C—R'} \\ \\ \text{O} \end{array}$ or RCOR'
Acid	$\begin{array}{c} \text{—C—OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R—C—OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ or RCO_2H
Ester	$\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R—C—OR'} \\ \\ \text{O} \end{array}$ or $\text{RCO}_2\text{R'}$
Amine	$\text{—NH}_2, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}, \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R—NH}_2, \text{RNHR'}, \text{RR'R''N}$
Amide	$\begin{array}{c} \text{—C—N} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R—C—N—R'} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{R''} \end{array}$ or RCONRR'

The radicals labeled R' or R'' may be the same as or different from the radicals labeled R in the same compounds.

Table 18-3 Some Common Radicals

Parent Hydrocarbon		Radical		
Name	Line Formula	Name	Line Formula	Structural Formula
Methane	CH ₄	Methyl	CH ₃ —	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \\ \\ \text{H} \end{array} $
Ethane	CH ₃ CH ₃	Ethyl	CH ₃ CH ₂ —	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} - \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $
Propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} - & \text{C} - \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $
Benzene	C ₆ H ₆	Phenyl	C ₆ H ₅ —	

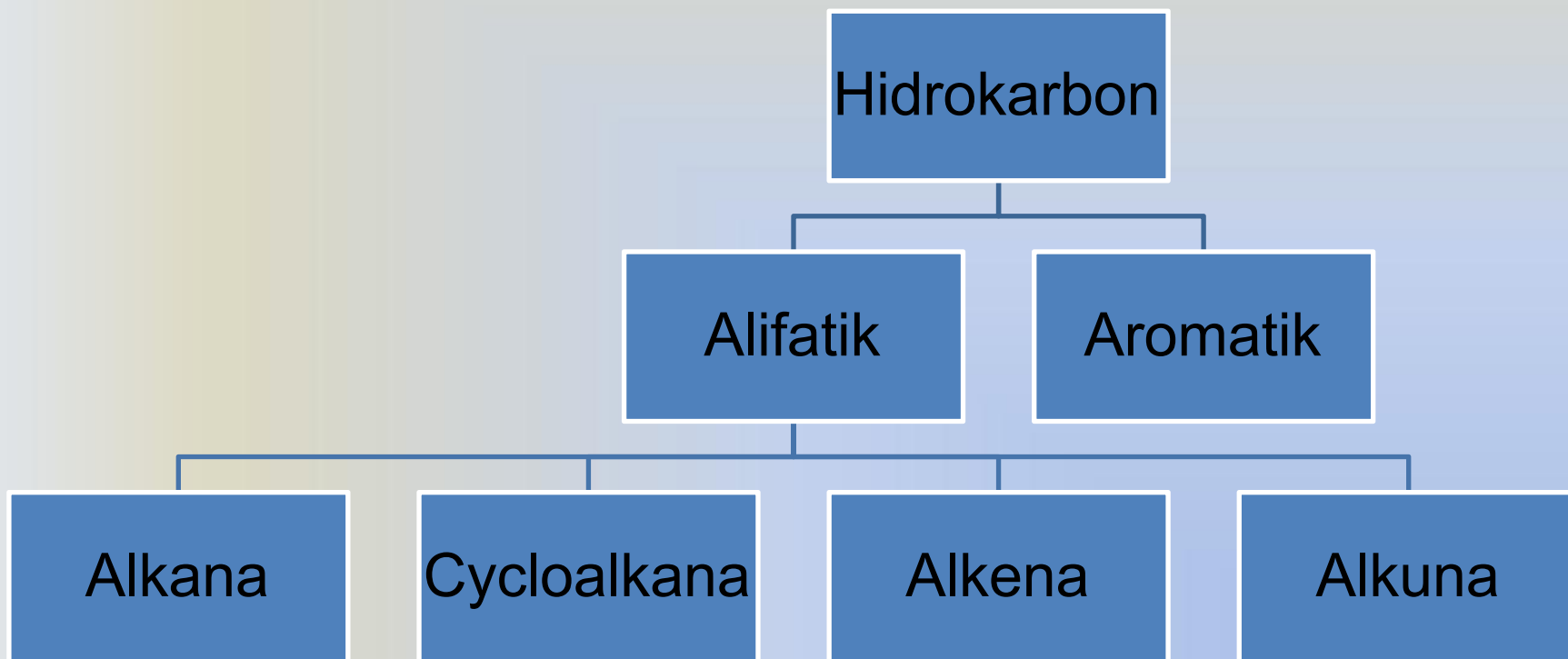
Senyawa Organik

- Walaupun KO dikenal sebagai senyawa karbon tetapi tidak semua yg mengandung karbon adalah senyawa organik.
- CO_2 dan CaCO_3 bukan senyawa organik
- Senyawa organik : senyawa hidrokarbon

Hidrokarbon

- Berdasarkan strukturnya, hidrokarbon dikelompokkan menjadi dua: **Hidrokarbon alifatik** dan **Hidrokarbon aromatik**. Hidrokarbon alifatik tidak mengandung gugus benzene atau **cincin benzene C_6H_6** , sedangkan hidrokarbon aromatik mengandung minimal satu cincin benzene.

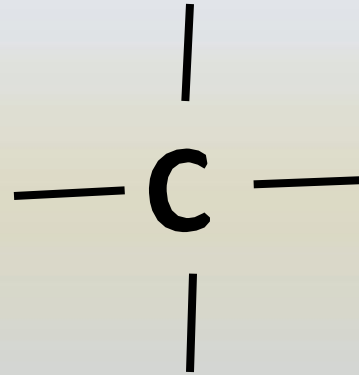
Penggolongan Hidrokarbon



Elektron Valensi

- Elektron dalam atom yang berperan dalam pembentukan [ikatan kimia](#)
- Elektron yang berada pada kulit elektron terluar

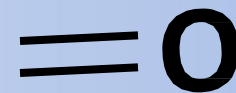
Valensi Carbon = 4



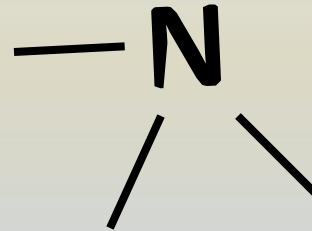
Valensi Hidrogen = 1



Valensi Oksigen = 6



Valensi Nitrogen = 5



Valensi Cl = 7



Ikatan Kimia

- Atom dapat terikat menjadi molekul dgn berbagai cara karena struktur elektron berbeda beda
- Ukuran kemampuan melepaskan elektron : **energi ionisasi**
- Gol logam alkali : energi ionisasi rendah
- Atom di tengah dan kanan : melepaskan elektron yg rendah shg energi ionisasi tinggi

Tabel 2.1 Elektronegativitas beberapa unsur

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

increasing electronegativity →

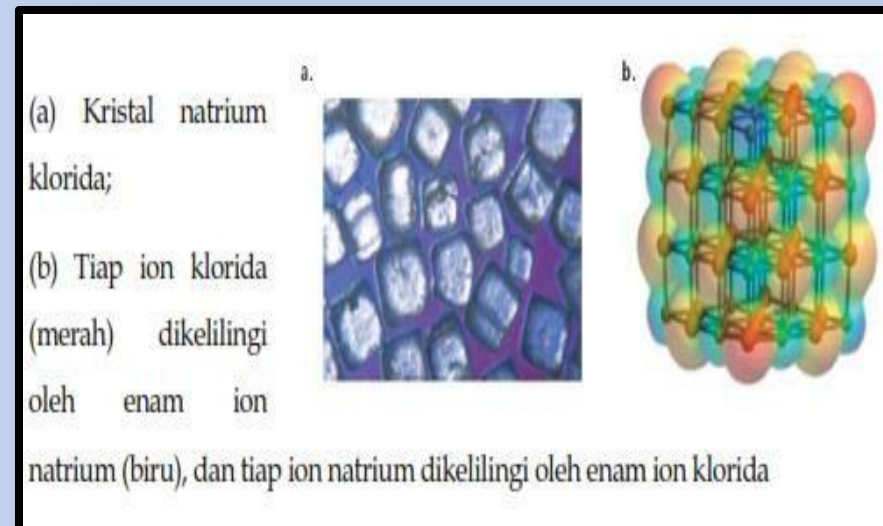
↑ increasing electronegativity

Ikatan Kimia

- Unsur gol 1A mempunyai 1 elektron terluar shg cenderung membentuk gas mulia dgn melepaskan 1 elektron membentuk **kation**
- Unsur gol 7A cenderung membentuk gas mulia dgn menarik elektron membentuk **anion**
- Kemampuan menarik elektron ini disebut **afinitas elektron**
- Atom sebelah kanan mempunyai afinitas elektron tinggi shg bersifat elektronegatif

Ikatan Ionik

- Ikatan yg terbentuk dari atom dgn energi ionisasi rendah dgn afinitas elektron tinggi disebut **ikatan ionik**
 - Ikatan ion dihasilkan dari perpindahan elektron dari satu atom ke atom lain
 - Ex : $\text{NaCl} = \text{Na}^+ \text{Cl}^-$
- melalui gaya elektrostatis



Ikatan Kovalen

- **Ikatan kovalen** dihasilkan dari pemakaian bersama-sama sepasang elektron oleh 2 atom
- Ex : H_2 , Cl_2 , C_2H_4
- Atom membuat pasangan elektron untuk mencapai konfigurasi gas mulia.
- Konfigurasi ini biasanya yaitu 8 elektron dalam kulit terluar sesuai dengan konfigurasi dari neon dan argon = **Aturan Oktet**

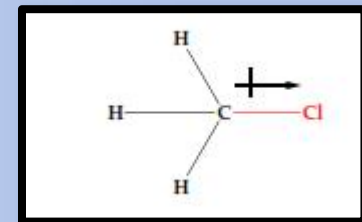
Ikatan Kovalen

- Ik Kovalen pertama dikenalkan oleh G.N **Lewis** th 1916 dimana elektron terluar digambarkan sebagai titik
- Tahun 1859 **Kekule** atom Karbon bervalensi 4 dan ikatan digambarkan sebagai garis

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

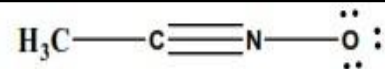
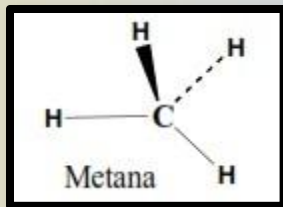
Ikatan Kovalen

- Atom dgn keelektronegatifan yg sama atau hampir sama membentuk ikatan **kovalen nonpolar**. Ex H_2 , N_2 , CH_4
- Bila keelektronegatifannya berbeda membentuk ikatan **kovalen polar** dimana distribusi elektron kedua atom tidak sama. Ex C-Cl



Muatan Formal

- **Muatan formal** adalah muatan elektrostatik yg ditambahkan ketika terdapat ikatan kovalen yg tidak lazim
- Rumus : jumlah e- valensi atom netral – $\frac{1}{2}$ (jumlah e- ikatan) – (jumlah e- bebas)
- Contoh : Asetonitriloksida
- Soal : Metana ???



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

Jawab: a. Atom N

b. Atom O

Elektron valensi N = 5

Elektron valensi O = 6

Elektron ikatan N = 8

Elektron ikatan O = 2

Elektron bebas N = 0

Elektron bebas O = 6

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

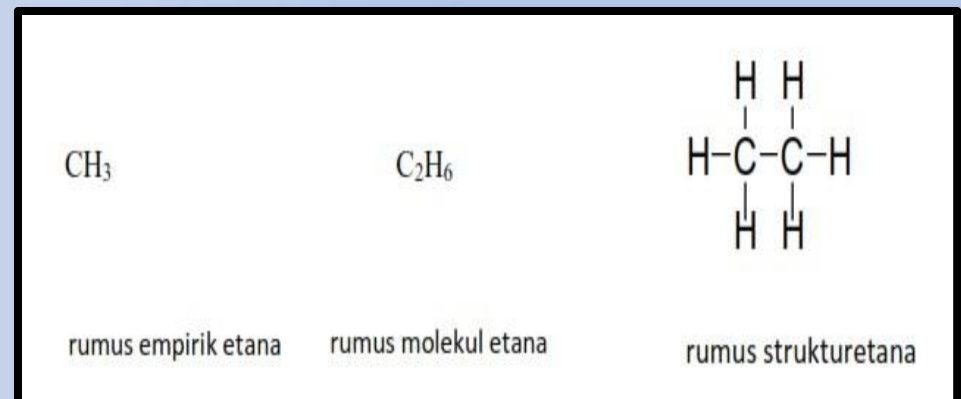
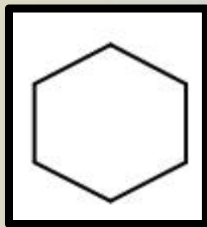
Jadi muatan formal atom O = $6 - 2/2 - 6 = -1$

Rumus Kimia

- **Rumus Empiris** : menggambarkan jenis atom dan perbandingan terkecilnya dlm molekul.

Pirolisis : peristiwa dekomposisi termal dimana molekul besar pecah menjadi molekul kecil → RE

- **Rumus Molekul** : menggambarkan jumlah atom sebenarnya dan bukan perbandingan
- **Rumus Struktur** : menunjukkan struktur dari molekul
- Soal : Sikloheksana ??



MEKANIKA KUANTUM

Kimia Organik

Struktur Atom

- Atom merupakan partikel dasar yang terdiri dari elektron, proton dan neutron.
- Atom terdiri atas nukleus atau inti atom dan elektron yang mengelilingi inti atom.
- Nukleus merupakan bagian atom yang terdiri dari proton yang bermuatan positif dan neutron yang tidak bermuatan atau netral, sedangkan elektron yang mengelilingi nukleus bermuatan negatif.
- Kedudukan partikel penyusun atom dalam atom disebut struktur atom.

Struktur Atom

- Atom merupakan partikel sangat kecil yang bahkan tidak dapat terdeteksi dengan mikroskop.
- Tetapi sifat-sifat atom dapat dipelajari apabila atom diberikan medan listrik, medan magnet atau cahaya, sehingga atom bisa dibuktikan mengandung elektron, proton, dan neutron sebagai bagian pembentuk atom.
- Nukleus memiliki diameter yang sangat kecil yaitu sekitar sekitar 10^{-14} hingga 10^{-15} meter (m) tetapi nukleus memegang peranan terhadap pembentukan massa atom.

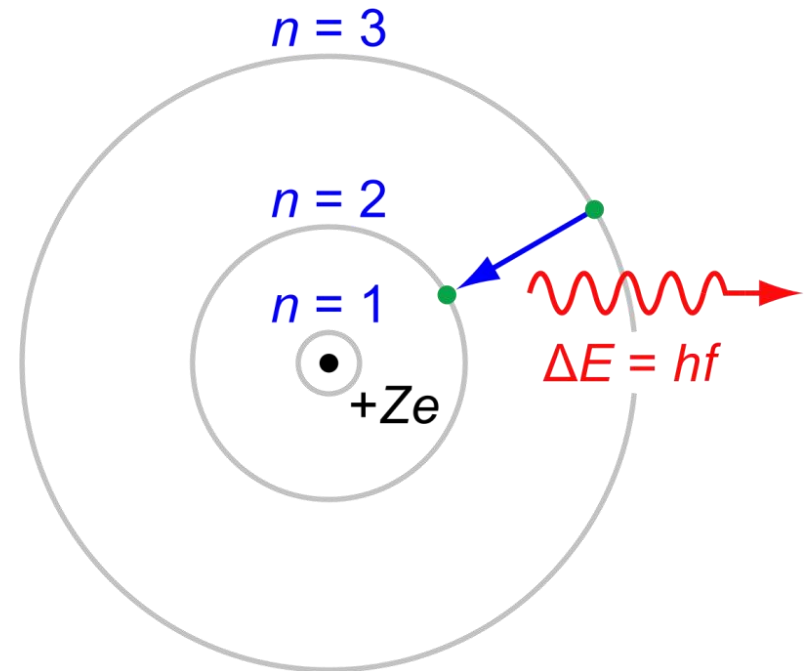
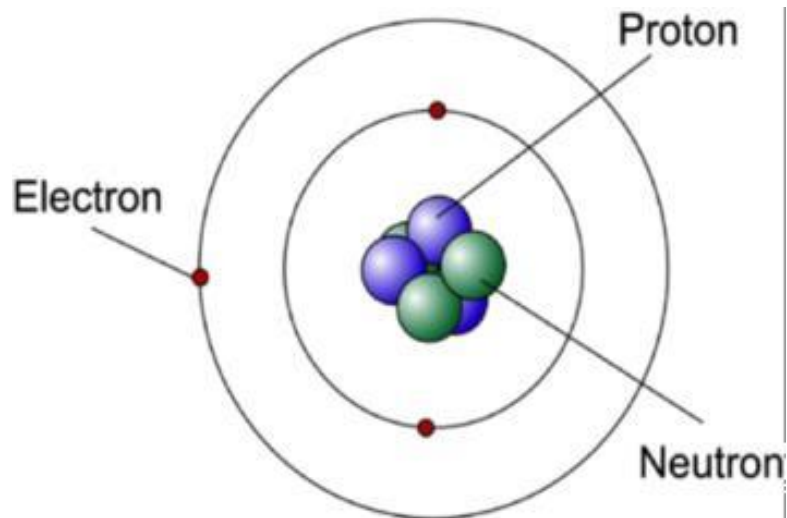
Struktur Atom

- Suatu atom mempunyai nomor atom (Z) yang menggambarkan jumlah proton dalam inti atom dan nomor massa atom (A) yang menggambarkan jumlah proton dan neutron.
- Nomor atom untuk setiap atom selalu tetap misalnya hidrogen memiliki nomor atom 1, karbon memiliki nomor atom 6, oksigen dengan nomor atom 8, dan sebagainya.
- Tetapi setiap atom dapat memiliki nomor massa yang berbeda berdasarkan jumlah neutron yang dimilikinya.
- Sehingga atom yang memiliki nomor atom sama tetapi nomor massa berbeda disebut sebagai isotop.

Sejarah Model Atom Bohr

- Elektron mengelilingi inti atom pada lintasan atau orbit (disebut juga dengan istilah kulit atom) dengan energi tertentu
- Selama berada dalam orbitnya elektron tidak memancarkan energi dan dikatakan dalam keadaan stasioner
- Atom-atom atau molekul yang elektronnya menempati orbit-orbit dengan energi total terendah dikatakan dalam keadaan tingkat dasar (*ground state*), sedangkan bila menempati orbit-orbit yang lebih tinggi daripada energi tingkat dasarnya dikatakan dalam keadaan tereksitasi (*excited state*)
- Elektron dapat berpindah dari kulit satu ke kulit yang lain dengan menyerap atau memancarkan energi

Sejarah Model Atom Bohr



Kelemahan Model Atom Bohr

- tidak dapat menjelaskan fenomena spektrum pada atom berelektron banyak.
- ide-ide tentang energi elektron di setiap kulit atom diperkenalkan secara “paksa”

Kelemahan model atom Bohr ini kemudian diperbaiki melalui teori atom mekanika kuantum...

Teori Atom Mekanika Kuantum

Teori atom mekanika kuantum diprakarsai oleh beberapa ilmuwan, yaitu:



L. de Broglie
(1892-1987)

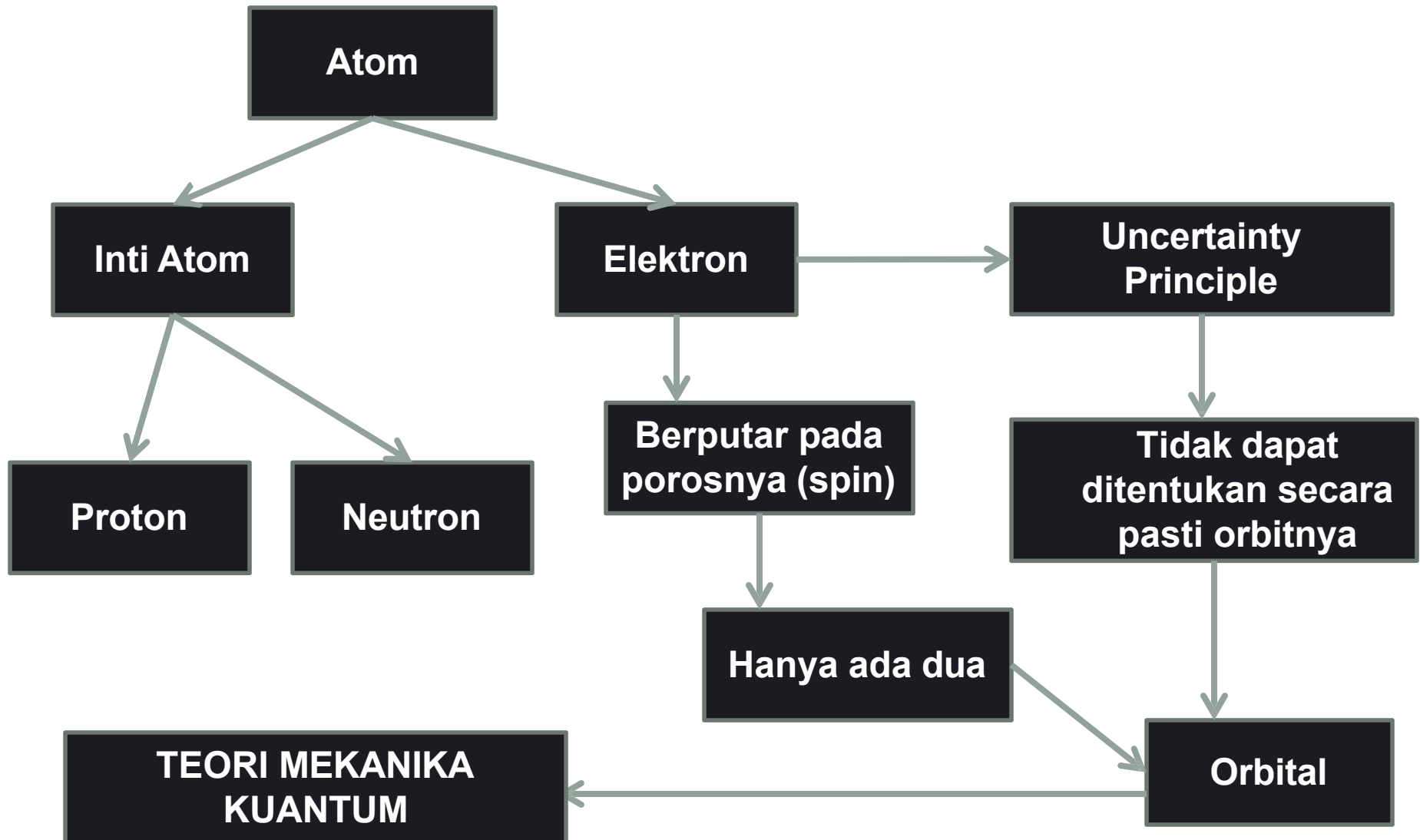


E. Schrodinger
1887-1961



W. Heisenberg
1901-1976

Teori Atom Mekanika Kuantum

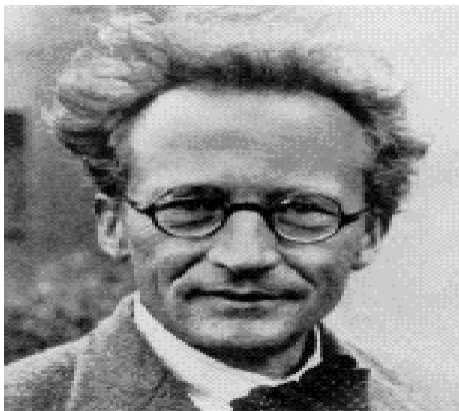


Teori Atom Mekanika Kuantum dan Gelombang



L. de Broglie
(1892-1987)

- Usulan de Broglie (1924): Setiap materi bergerak memiliki sifat gelombang
- Elektron adalah partikel subatomik yang bergerak mengelilingi inti atom, maka elektron juga memiliki sifat gelombang (memiliki panjang gelombang, yang disebut panjang gelombang de Broglie)



E. Schrodinger
1887-1961

- Perhitungan matematis tentang fungsi gelombang yang dimiliki elektron dapat menemukan tingkat energi yang dimiliki elektron.

Teori Atom Mekanika Kuantum



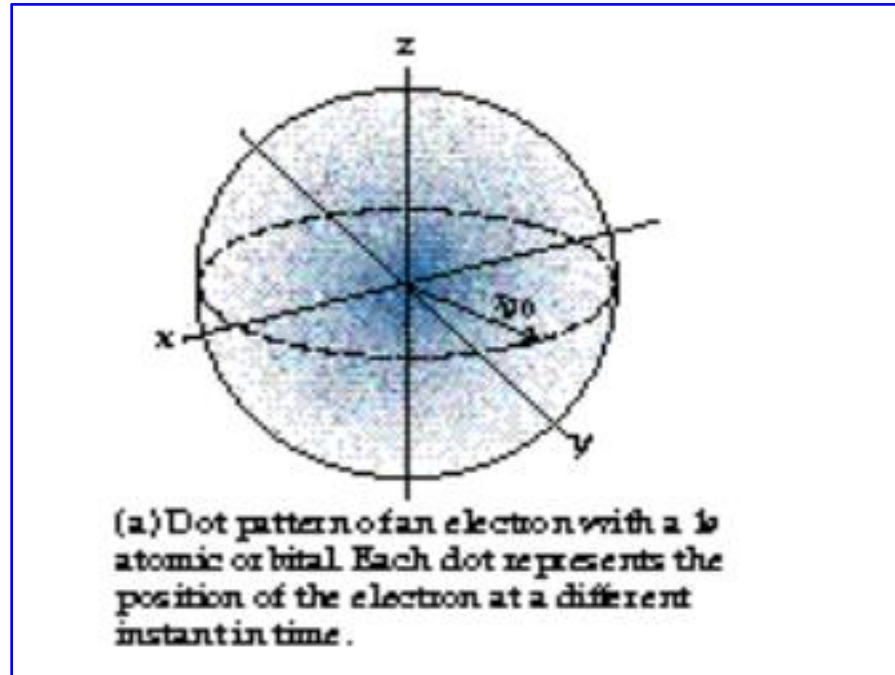
W. Heisenberg
1901-1976

AZAS KETIDAKPASTIAN/ UNCERTAINTY PRINCIPAL

- Posisi dan momentum sebuah elektron tidak dapat ditentukan secara tepat sekaligus.
- Posisi dan kecepatan sebuah elektron dapat digambarkan dengan :

DISTRIBUSI PROBABILITAS (Ψ^2)

Teori Atom Mekanika Kuantum



ORBITAL adalah daerah di dalam atom yang memiliki kemungkinan paling besar untuk ditempati oleh elektron.

Bilangan Kuantum

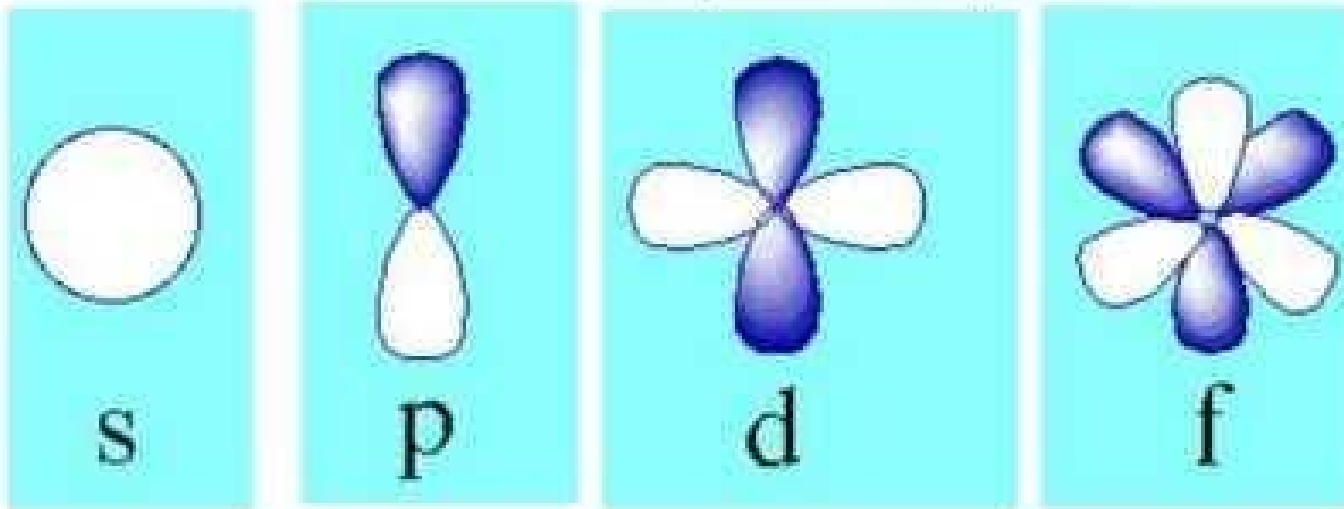
- Suatu orbital atom didefinisikan oleh 3 bilangan kuantum :
 - n → bilangan kuantum utama (ukuran, tingkat energi)
 - l → bilangan kuantum angular (bentuk orbital)
 - m_l → bilangan kuantum magnetik (orientasi orbital thd sumbu x, y dan z)

Harga Bilangan Kuantum

- **Bilangan kuantum utama (n)**
 - Menunjukkan tingkat energi/kulit atom
 - Nilainya adalah bilangan bulat positif
- **Bilangan kuantum azimuth (l)**
 - Menunjukkan bentuk orbital atau biasa disebut sub kulit
 - Harganya adalah: 0 sampai $(n-1)$
 - Disimbolkan dengan huruf s, p, d, f ...
- **Bilangan Kuantum magnetik (m)**
 - Menunjukkan orientasi orbital pada sumbu x, y, z
 - Harganya adalah: $-l$ sampai $+l$

Simbol Bilangan kuantum azimuth (l) / Bentuk Orbital

Orbitals different shapes: "s, p, d, f"

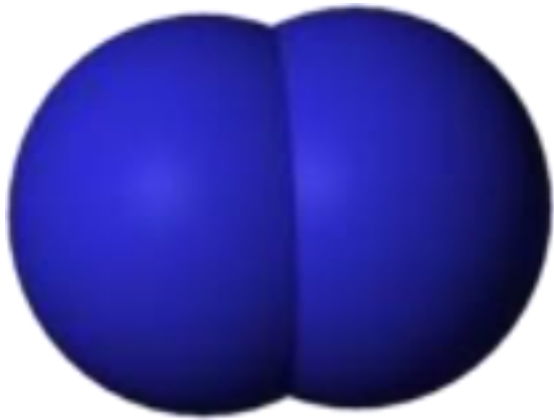


Orbital Atom

Molekul

- partikel terkecil dari suatu senyawa
- tersusun dari dua atom atau lebih
- umumnya tersusun dari atom-atom yang berbeda, tetapi beberapa molekul tersusun dari atom-atom yang sama
 - Molekul yang tersusun dari atom yang sama dinamakan molekul unsure (*unsure diatomic* dan *poliatomik*)
 - Molekul yang terdiri atas atom yang berbeda disebut molekul senyawa

Contoh unsur diatomik dan poliatomik



Unsur diatomik,
Unsur Nitrogen, N₂



Unsur poliatomik,
Unsur Posporus, P₄

Contoh molekul senyawa



(a)



(b)

Gambar 2. (a) molekul oksigen, (b) molekul air

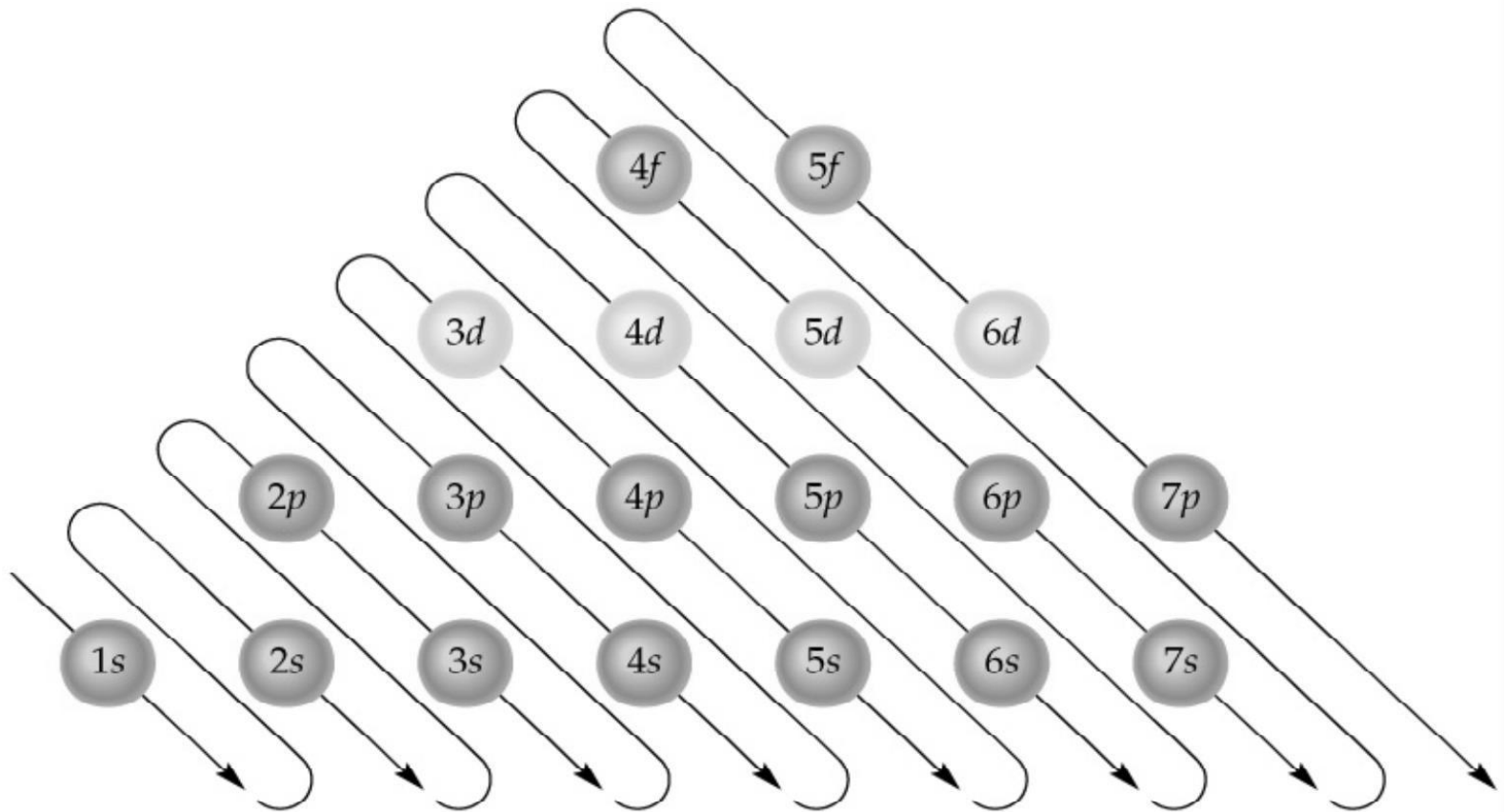
Pengisian Orbital

- Orbital atom mempunyai empat sub kulit yaitu s, p, d, dan f.
- Orbital s berbentuk bulat (sferis), orbital p berbentuk halter (seperti alat olahraga angkat beban)
- Masing-masing sub kulit dapat menampung dua elektron.
- Dalam ilmu kimia organik orbital s dan p ini yang paling penting.

Pengisian Orbital

- Kulit elektron pertama mengandung satu orbital 1s, sehingga jumlah elektron pada kulit ini adalah dua.
- Kulit kedua mengandung satu orbital 2s sehingga jumlah elektron pada kulit ini adalah dua. dan tiga orbital p (2p)
- Kulit ketiga berisi satu orbital s (3s), tiga orbital p (3p), jadi total elektron pada kulit ketiga ada delapan. dst
lima orbital d (3d) belas

Urutan Pengisian Orbital



Konfigurasi Elektron

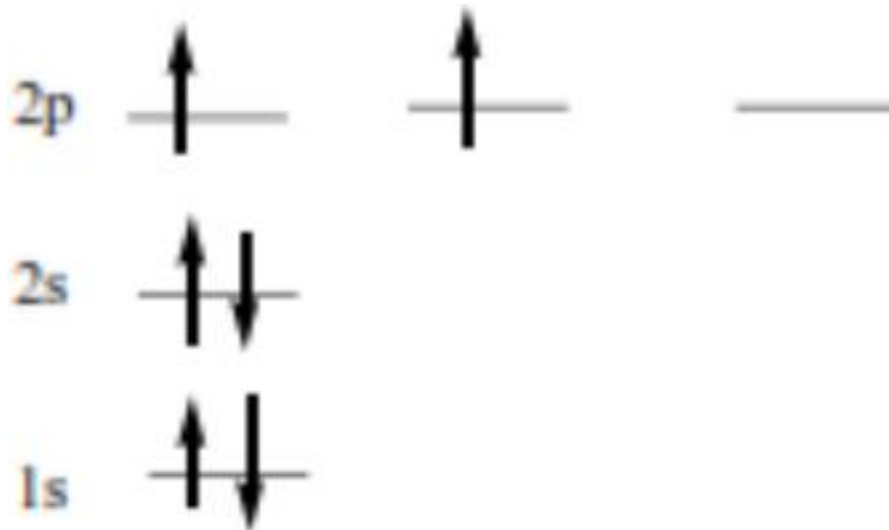
- Prinsip Aufbau
 - Orbital dengan energi paling rendah diisi pertama kali
- Larangan Pauli
 - Hanya ada dua elektron yang dapat mengisi orbital yang sama, dan keduanya harus memiliki spin yang berlawanan
- Aturan Hunds
 - Jika ada dua atau lebih orbital pada tingkat energi yang sama, satu elektron mengisi masing masing orbital secara paralel hingga semua orbital setengah penuh

Konfigurasi Elektron

Unsur	No. atom	Konfigurasi
Hidrogen	1	1s $\uparrow$
Karbon	6	2p $\uparrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$
Natrium	11	3s $\uparrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$

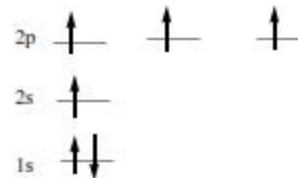
Orbital Atom : Karbon (C)

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



Orbital Atom : Karbon (C)

- Dari konfigurasi di atas, maka atom karbon hanya dapat membentuk dua ikatan, contohnya CH_2
- Pada kenyataannya, molekul CH_2 sangat jarang ditemukan dan lebih banyak terbentuk molekul CH_4
- Alternatifnya adalah, satu elektron pada orbital $2s$ dipromosikan ke orbital $2p_z$. Konfigurasi baru ini memiliki satu elektron yang berada pada tingkat energi yang lebih tinggi dari *ground-state*.
- Pada posisi tereksitasi, karbon memiliki empat elektron tak berpasangan dan dapat membentuk empat ikatan dengan hidrogen.
- Meskipun membutuhkan energi sebesar 96 kkal/mol untuk mengeksitasi satu elektronnya terlebih dahulu, ikatan yang terbentuk dengan H (pada CH_4) jauh lebih stabil dibandingkan ikatan C-H pada molekul CH_2



Orbital molekul

- Merupakan metode pendekatan lain untuk menjelaskan mekanisme pembentukan ikatan kovalen selain [Teori Ikatan Valensi](#) (*Valence Bond Theory*).
- Teori ini dikemukakan oleh Hund dan Mulliken, dimana sifat magnetic, spectrum unsur /senyawa dan kuat ikatan atom-atom dalam molekul unsur/senyawa dapat dijelaskan dengan baik.

- **Postulat dasar:**

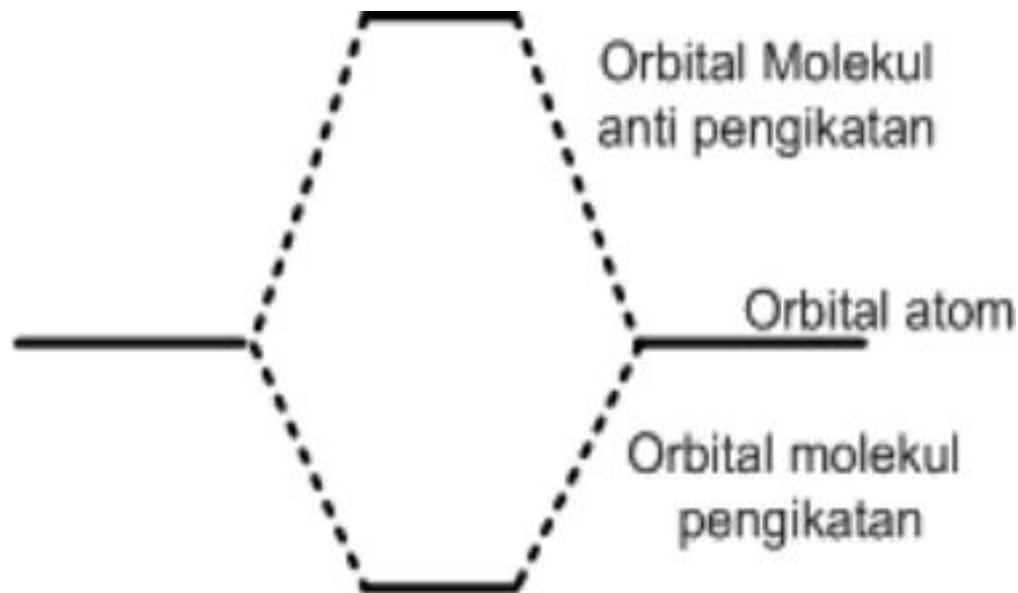
"Bahwa molekul mempunyai orbital molekul, seperti halnya orbital atom yang terdapat dalam atom."

Artinya : *orbital molekul dihasilkan dari tumpang tindih orbital-orbital atom dari atom-atom yang berikatan dan yang terkait dengan molekul secara keseluruhan.*

Orbital molekul

- Distribusi elektron dalam molekul tidak lagi berada pada orbital atom masing-masing pembentuk, melainkan ditempatkan atau dilokalisasi pada daerah tumpang tindih yang dikenal sebagai orbital molekul (OM).
- Konstruksi orbital molekul dari orbital atom, terletak dibagian dalam pembentukan molekul.
- Separuh dari orbital molekul mempunyai energi yang lebih besar daripada energi orbital atom.
- Orbital yang dibentuk yaitu orbital molekul pengikatan (bonding) dan orbital molekul antiikatan (anti bonding).

- Elektron yang tidak mengambil bagian dalam pengikatan disebut elektron tidak berikatan (nonbonding) dan mempunyai energi yang sama dengan energy yang dimiliki atom-atom yang terpisah. Energi - energi relatif dari setiap jenis orbital secara umum terlihat pada gambar 2 berikut ini



- Dengan menggunakan pendekatan LCAO (Linier Combination of Atomic Orbital) diketahui bahwa terdapat 3 jenis orbital molekul yaitu :

1. ORBITAL MOLEKUL IKATAN (*bonding*/ ψ_s) :

Memiliki energy terendah jika dibandingkan orbital atom (ketika electron masing belum berinteraksi)

2. ORBITAL MOLEKUL ANTI IKATAN (*anti bonding*/ ψ_s^*)

Energy yang dimiliki lebih tinggi dibandingkan orbital atom pembentuknya

3. ORBITAL MOLEKUL TAK BERIKATAN (*nonbonding*)

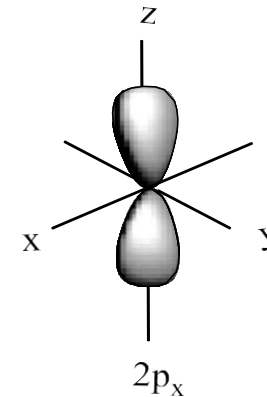
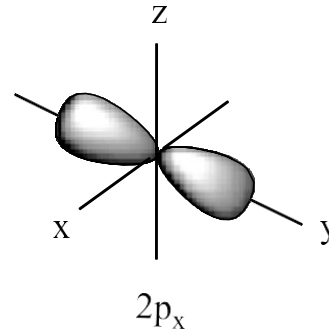
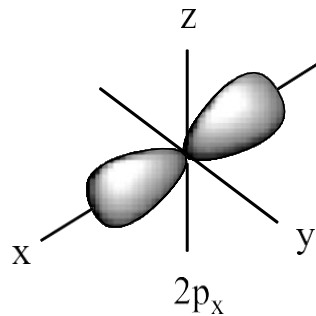
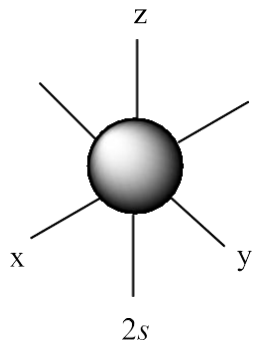
Merupakan hasil dari tidak adanya interaksi antar orbital atom (tidak simetris)

Energy yang dimilikinya sama dengan orbital atom dari salah satu atom molekul

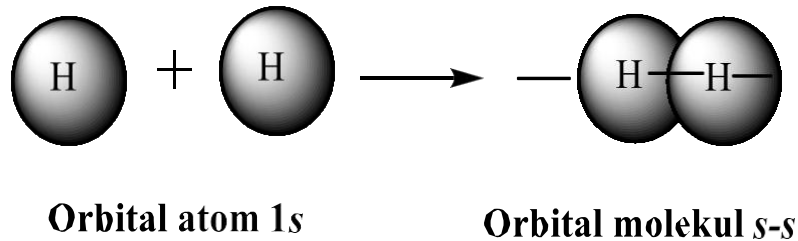
PEMBENTUKAN IKATAN MENURUT TEORI ORBITAL

Orbital atom mempunyai bentuk tertentu :

- Orbital s berbentuk bola : gerakan elektron terbatas di kawasan bola sekitar inti
- Tiga orbital p berbentuk cuping dan saling tegak lurus, mengarah ke sumbu koordinat x , y dan z

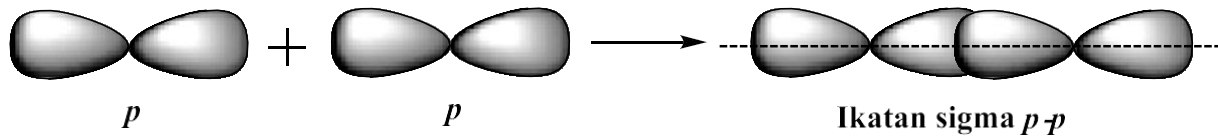
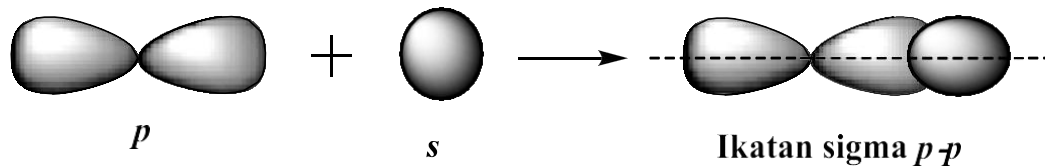


- Dalam pengikatan (sudut pandang orbital), atom saling mendekat sehingga orbital atomnya dapat saling tumpang-tindih hingga membentuk ikatan.



Orbital dalam molekul hidrogen (H) : bentuk silinder sepanjang sumbu antarnukleus H-H, orbital seperti ini disebut **orbital sigma (σ)** dan ikatannya dinamakan **ikatan sigma (*sigma bond*)**

Ikatan sigma juga dapat terbentuk melalui tumpang-tindih 1 orbital s dan 1 orbital p atau 2 orbital p



Jenis Ikatan :

1. IKATAN SIGMA (σ)

Dihasilkan dari interaksi 2 orbital atom s atau orbital atom p_x

2. IKATAN PHI (π)

Dihasilkan dari interaksi 2 orbital atom p_y atau p_z

3. IKATAN DELTA (δ)

Dihasilkan dari ineraksi 2 orbital atom d pada kompleks logam transisi

4. IKATAN PSI

Secara teoritis dihasilkan dari interaksi orbital f

Sifat Fisika - Kimia

Kimia Organik

Karakteristik senyawa organik

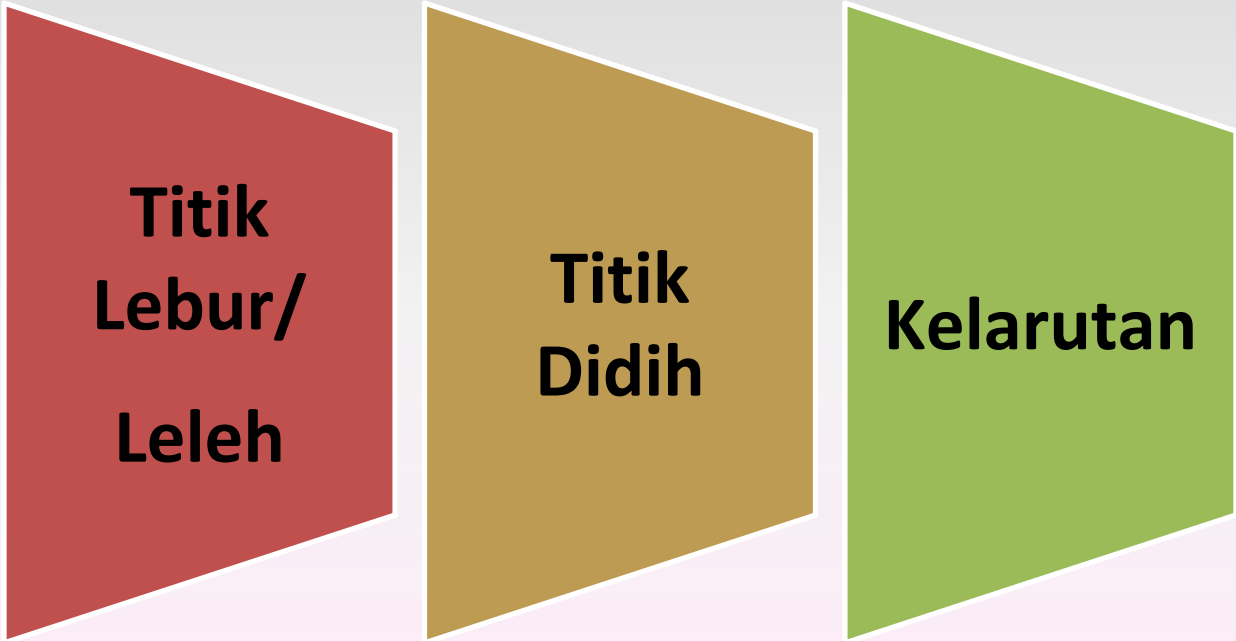
- Aspek Fisika
 - ✓ Rentang suhu lebur 30 - 400 ° C
 - ✓ Rentang titik didih 30 - 400 ° C
 - ✓ Sukar larut dalam air mudah larut dalam pelarut organik
 - ✓ Warna cerah (utk senyawa dengan sistem komofofor/ikatan rangkap terkonjugasi panjang).

Karakteristik senyawa organik

- Aspek Kimia
 - ✓ Mengandung beberapa unsur C, H, O, N, S, P, halogen dan logam
 - ✓ Reaksinya berlangsung lambat, non ionik dan kompleks
 - ✓ Mempunyai variasi sifat kimia yang banyak
 - ✓ Fenomena isomeri (rumus molekul sama tapi struktur berbeda)

Keterkaitan Struktur dan Sifat Fisika - Kimia

- Struktur suatu senyawa dapat digunakan untuk mengetahui sifat fisika yg dimiliki senyawa organik



**Titik
Lebur/
Leleh**

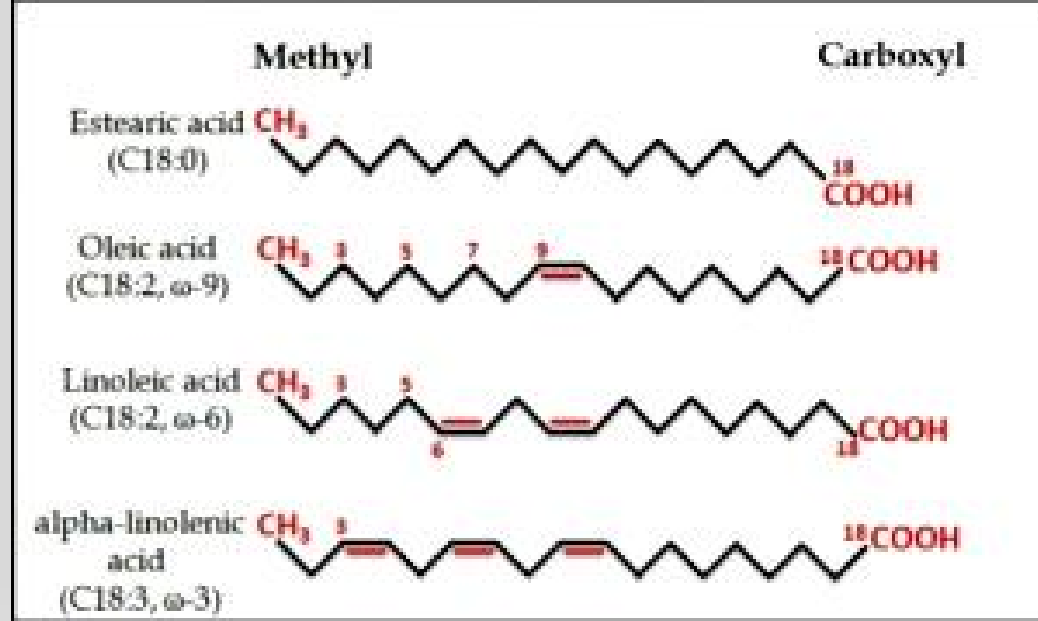
**Titik
Didih**

Kelarutan

Titik Lebur

- Titik lebur/titik leleh adalah suhu pada waktu zat padat mulai melebur/meleleh.
- Terkait dengan **KEKUATAN INTERAKSI ANTAR MOLEKUL SENYAWA**.
- Senyawa ion tersusun dari ion-ion yg berselang seling secara teratur dgn gaya elektrostatik yg kuat → titik lebur tinggi
- Senyawa organik memiliki ikatan kovalen yg tersusun dari molekul-molekul namun gaya antar molekulnya sangat lemah → titik leburnya rendah

Titik Lebur



- Contoh titik lebur senyawa organik
 - ✓ Lemak dgn asam lemak jenuh : mempunyai titik lebur tinggi, sedangkan minyak yg mengandung asam lemak tidak jenuh titik leburnya lebih rendah → semakin banyak ikatan rangkapnya semakin rendah titik leburnya
 - ✓ Alkil halida : Peningkatan bobot molekul senyawa alkil halida akan menaikkan titik leburnya
 - ✓ Asam Karboksilat : dipengaruhi oleh gugus karboksil → semakin banyak **ikatan hidrogennya** semakin tinggi titik leburnya

Titik Didih

- Titik Didih adalah suhu dimana tekanan uap zat cair = tekanan luar yg berkerja pada permukaan zat cair
- Berpisahnya molekul-molekul dari keadaan lebih rapat (CAIR) menjadi lebih renggang (UAP).
- Titik didih senyawa ionik

Masing-masing ion terikat kuat oleh ion lain yg muatannya berlawanan



Dibutuhkan energi yg besar untuk memutuskan ikatan antar ion tersebut



Titik Didihnya Tinggi

Titik Didih

- Titik Didih senyawa non-ionik

Terikat oleh interaksi dipol-dipol dan gaya van der Waals yg lebih lemah dari gaya antar ion



Dibutuhkan energi yg lebih rendah daripada senyawa ionik untuk memutuskan ikatan yg ada



Titik Didihnya jauh lebih rendah dari senyawa ionik

Titik Didih

- Titik Didih zat cair berdasarkan berat molekulnya.
 - ✓ Berat molekul yang lebih tinggi, titik didihnya lebih tinggi.
 - ✓ Contoh : titik didih HF yg 100°C lebih tinggi daripada titik didih HCL cair

**Secara umum semakin besar ukuran molekul
(makin tinggi berat molekulnya)**



**Makin besar gaya van der Waals pengikat
molekulnya**



Makin tinggi titik didihnya

Titik didih

- Contoh titik didih senyawa organik

Gugus
fungsi
Ikatan
hidrogen

✓ **Ester** : titik didih ester lebih rendah dibandingkan asam karboksilat → ester tidak mampu membentuk ikatan hidrogen

Bobot
molekul

✓ **Alkana** : kenaikan bobot molekul menyebabkan titik didih semakin tinggi. Semakin panjang rantai atom C semakin tinggi titik didihnya. Sedangkan percabangan menurunkan titik didihnya

Gugus
fungsi
Ikatan
hidrogen

✓ **Alkohol** : titik didih lebih tinggi daripada alkil halida & eter karena dapat membentuk ikatan hidrogen

Kelarutan

- Untuk melarutkan suatu zat terlarut diperlukan sejumlah energi yg mengalahkan gaya antar ion atau gaya antar molekul, untuk terjadinya solvasi (molekul pelarut menyelubungi molekul zat terlarut).
- Senyawa polar akan larut dalam senyawa polar dan juga sebaliknya
- Dalam senyawa alkohol, semakin banyak atom C maka makin dekat dengan hidrokarbon sedangkan semakin sedikit akan lebih dekat dengan sifat air (polar)

Kelarutan

- Contoh kelarutan senyawa organik
 - ✓ Asam karboksilat : mampu membentuk ikatan hidrogen antar molekulnya sehingga kelarutan tinggi. Asam asetat larut air. Asam stearat tidak larut air.
 - ✓ Alkohol : makin panjang rantai hidrokarbon makin rendah kelarutan alkohol dalam air. Rantai hidrokarbon cukup panjang sifat **hidrofob**nya akan mengalahkan sifat **hidrofil**nya. Semakin banyak gugus **hidroksil**nya, semakin tinggi kelarutannya dalam air.

THE END

Spektroskopi senyawa organik

- Jika SO dikenai sinar infra merah yg mempunyai frekuensi tertentu (bilangan gelombang 500 – 4000 cm^{-1}) → beberapa frekuensi tersebut diserap oleh senyawa tersebut

Tabel 2.1. Beberapa daerah terpenting dalam spektrum inframerah

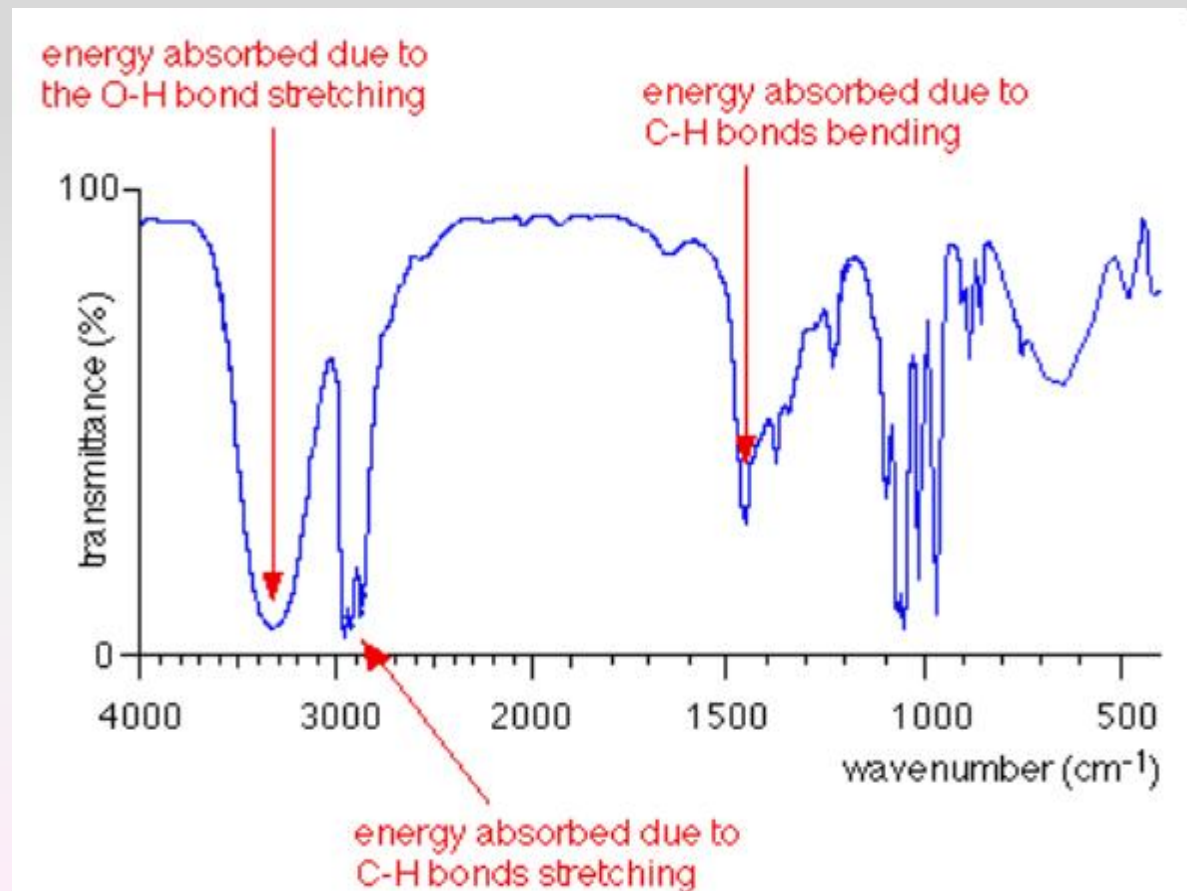
Daerah spektrum, Bilangan gelombang (cm^{-1})	Ikatan yang menyebabkan absorpsi
3750 - 3000	Regang O-H; N-H
3300 - 2900	Regang C-H : $\text{-C}\equiv\text{C-H}$; C=C-H ; Ar-H
3000 - 2700	Regang C-H : CH_3 ; CH_2 ; -H
2400 - 2100	Regang $\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{N}$
1900 - 1650	Regang C=O (asam , aldehida, keton, amida, ester, anhidrida)
1675 - 1500	Regang C=C (alifatik dan aromatik); C=N
1475 - 1300	Lentur C-H
1000 - 650	Lentur C=C-H ; Ar-H (luar bidang)

Spektroskopi senyawa organik

- Apabila frekuensi tertentu diserap ketika melewati sebuah sampel senyawa organik, maka pasti akan ditransfer ke senyawa tersebut yang sebanding dengan frekuensi yang timbul pada getaran-getaran ikatan kovalen antar atom dalam molekul senyawa tersebut
- Ikatan-ikatan akan selalu bergetar setiap saat dan jika ikatan itu disinari dengan jumlah yang tepat, maka akan menyebabkan terjadinya getaran itu ke tingkat yang lebih tinggi
- Setiap jenis ikatan akan menyerap sinar inframerah dengan frekuensi yang berbeda-beda pula untuk membuatnya meloncat ke tingkat yang lebih tinggi

Spektroskopi senyawa organik

- Contoh : propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)



Tata Nama Senyawa Organik

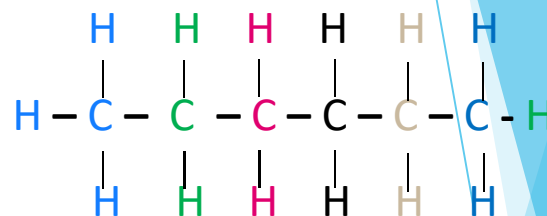
Mata kuliah Kimia Organik
Pertemuan 4



Penulisan Struktur Senyawa Organik

➤ Rumus Struktur Singkat

contoh : heksana ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)



➤ Rumus struktur dengan menggunakan garis

- Setiap segmen garis menyatakan adanya atom karbon pada ujung garis (H tidak digambar)

Contoh : heksana



Tata Nama

- Rantai Utama/induk

1. Informasi jumlah atom karbon

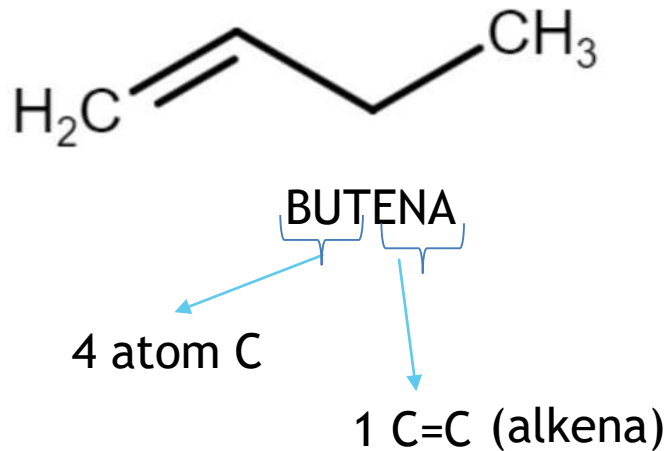
Jumlah karbon	Nama	Jumlah karbon	Nama
1 karbon	Met-	8 karbon	Okt-
2 karbon	Et-	9 karbon	Non-
3 karbon	Prop-	10 karbon	Dek-
4 karbon	But-	11 karbon	Undek-
5 karbon	Pent-	12 karbon	Doedek-
6 karbon	Hek-	13 karbon	Tridek-
7 karbon	Hept-	20 karbon	Eikos-

2. informasi ikatan antar atom karbon



3. informasi gugus fungsi

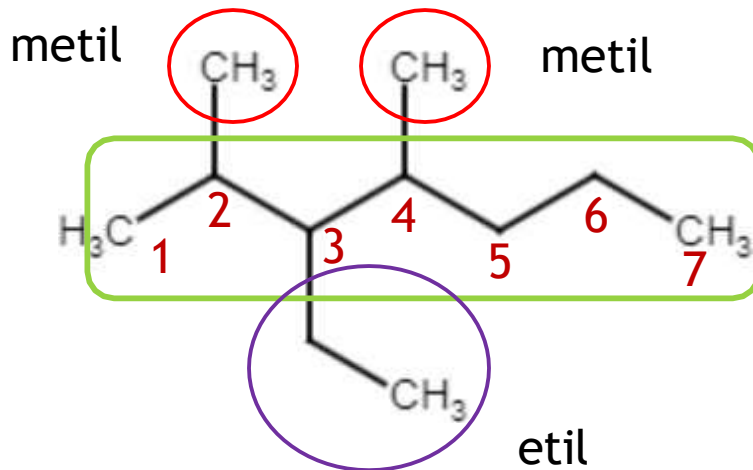
- -a = menunjukkan hanya atom H yang terikat pada rantai karbon (alkana, alkena, dan alkuna)
- -ol = menunjukkan gugus -OH terikat pada rantai karbon (alkohol)
- -amina = menunjukkan adanya gugus -NH_2 yang terikat pada rantai karbon (amina)
- -al = menunjukkan adanya gugus C=O yang terikat pada rantai karbon terakhir (aldehida)
- -on = menunjukkan adanya gugus C=O yang terikat pada rantai karbon bukan yang terakhir (keton)
- asamoat = menunjukkan adanya gugus $\text{-CO}_2\text{H}$ yang terikat pada rantai karbon (asam karboksilat)
- alkil...oat = menunjukkan adanya gugus $\text{-CO}_2\text{-}$ yang terikat pada rantai karbon (ester)



Tata Nama

- Rantai Cabang

1. Biasanya ditulis di depan sebelum rantai utama
2. Awalan di, tri, tetra
3. Ditulis berdasarkan abjad
4. Nomor dari rantai cabang



3-etil-2,4-dimetil **heptana**

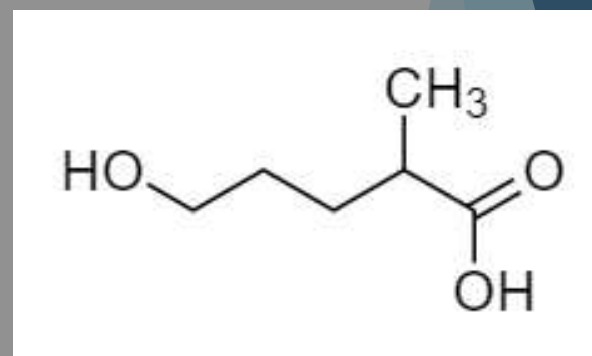
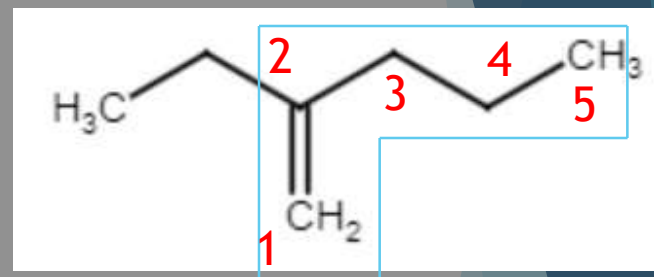
Jumlah karbon	Nama	Jumlah karbon	Nama
-CH ₃	Metil	-C ₅ H ₁₁	Amil
-C ₂ H ₅	Etil	-C ₆ H ₁₃	Heksil
-C ₃ H ₇	Propil	-C ₇ H ₁₅	Heptil
-C ₄ H ₉	Butil	-C ₈ H ₁₇	Oktil

Aturan pemberian tata nama

1. Penentuan rantai induk

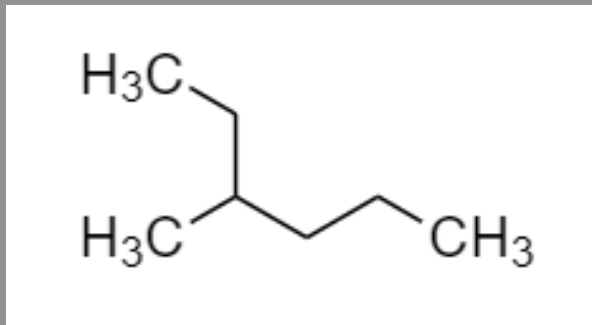
a. Mengandung gugus fungsi utama

Gugus	Prefix (rantai utama)	Nama cabang (rantai samping)
-COOH	Asam...oat	-
-COOR	Alkil ... oat	-alkoxy karbonil
-COCl	-oil klorida	-cloroformil
-CONH ₂	-amide	-karbamoil
-CN	-nitril	-siano
-COH	-al	-aldo atau oxo
-CO-	-on	-keto atau oxo
-OH	-ol	-hidroksi
-SH	-thiol	-mercapto
-NH ₂	-amine	-amino
-X	-	-halida
C=C	-en-	
C≡C	-un-	
-OR		-alkoxy

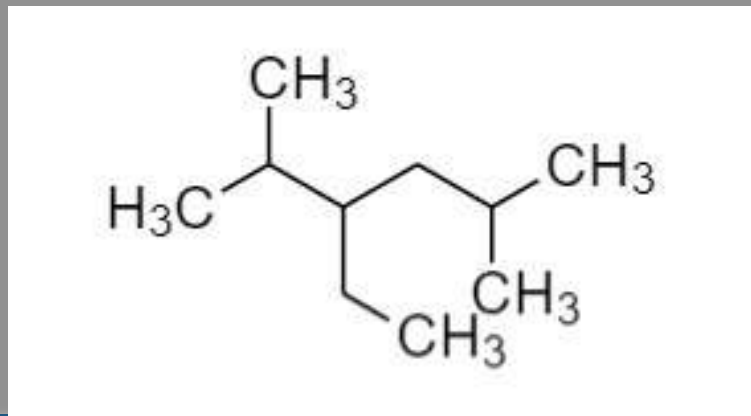


Lanjutan..

b. Memiliki rantai karbon paling banyak



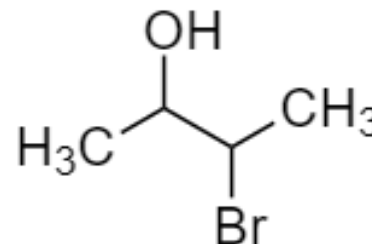
c. Memiliki cabang terbanyak



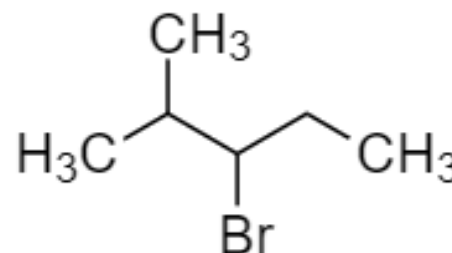
Lanjutan..

2. Penentuan nomor karbon pada rantai induk

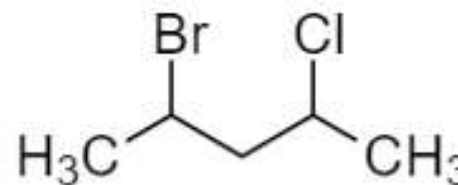
a. Dekat dengan gugus fungsi utama



b. Dekat dengan cabang



c. Dekat dengan cabang yang secara abjad lebih utama



Lanjutan..

3. Pemberian nama

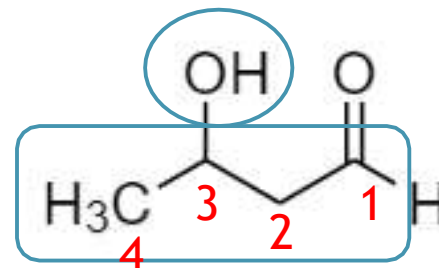
Nomor cabang – nama rantai
cabang – nama rantai utama
– nomor rangkap – an/en/un
– nomor gugus utama –
nama gugus utama

Catatan :

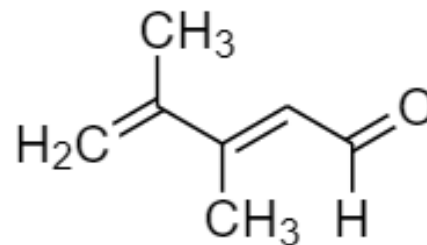
gugus asam karboksilat dan aldehid
tidak memiliki nomor gugus utama

3,4 - dimetil pent - 2,4 - dienal

Gugus	Prefix (rantai utama)	Nama cabang (rantai samping)
-COOH	Asam...oat	-
-COOR	Alkil ... oat	-alkoxy karbonil
-COCl	-oil klorida	-cloroformil
-CONH ₂	-amide	-karbamoil
-CN	-nitril	-siano
-COH	-al	-aldo atau oxo
-CO-	-on	-keto atau oxo
-OH	-ol	-hidroksi
-SH	-thiol	-mercapto
-NH ₂	-amine	-amino
-X	-	-halida
C=C	-en-	
C≡C	-un-	
-OR		-alkoxy



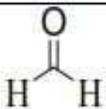
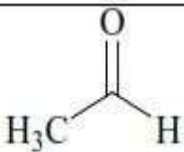
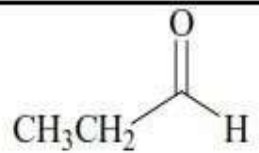
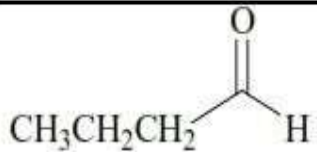
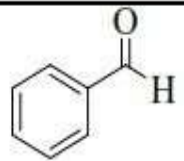
Asam - 3 - hidroksi - butanoat



Tatanama Organik

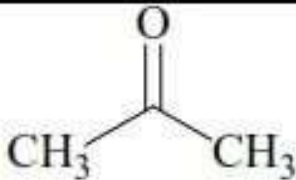
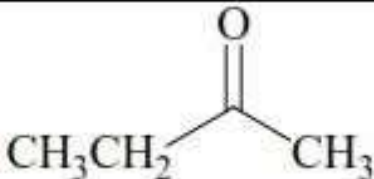
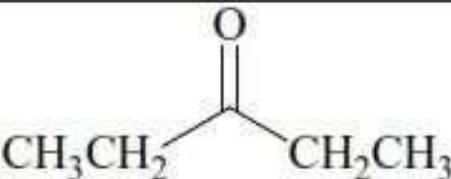
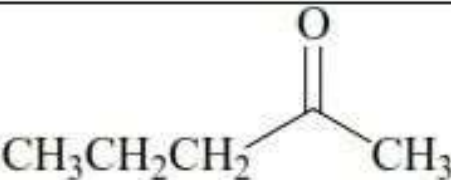
- Ada dua cara dalam memberikan nama senyawa organik, yaitu nama trivial dan nama resmi.
- Nama **trivial** disebut juga dengan nama umum atau nama lazim
- Nama resmi adalah tatanama yang telah ditetapkan pada akhir abad 19 yaitu **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Tabel 4.1 Nama IUPAC dan **trivial** beberapa aldehida

Rumus struktur	IUPAC	trivial
	metanal	formaldehida
	etanal	asetaldehida
	Propanal	propionaldehida
	butanal	butiraldehida
	benzenakarbalehida	benzaldehida

Tatanama Organik

Tabel 4.2 nama IUPAC dan trivial beberapa keton

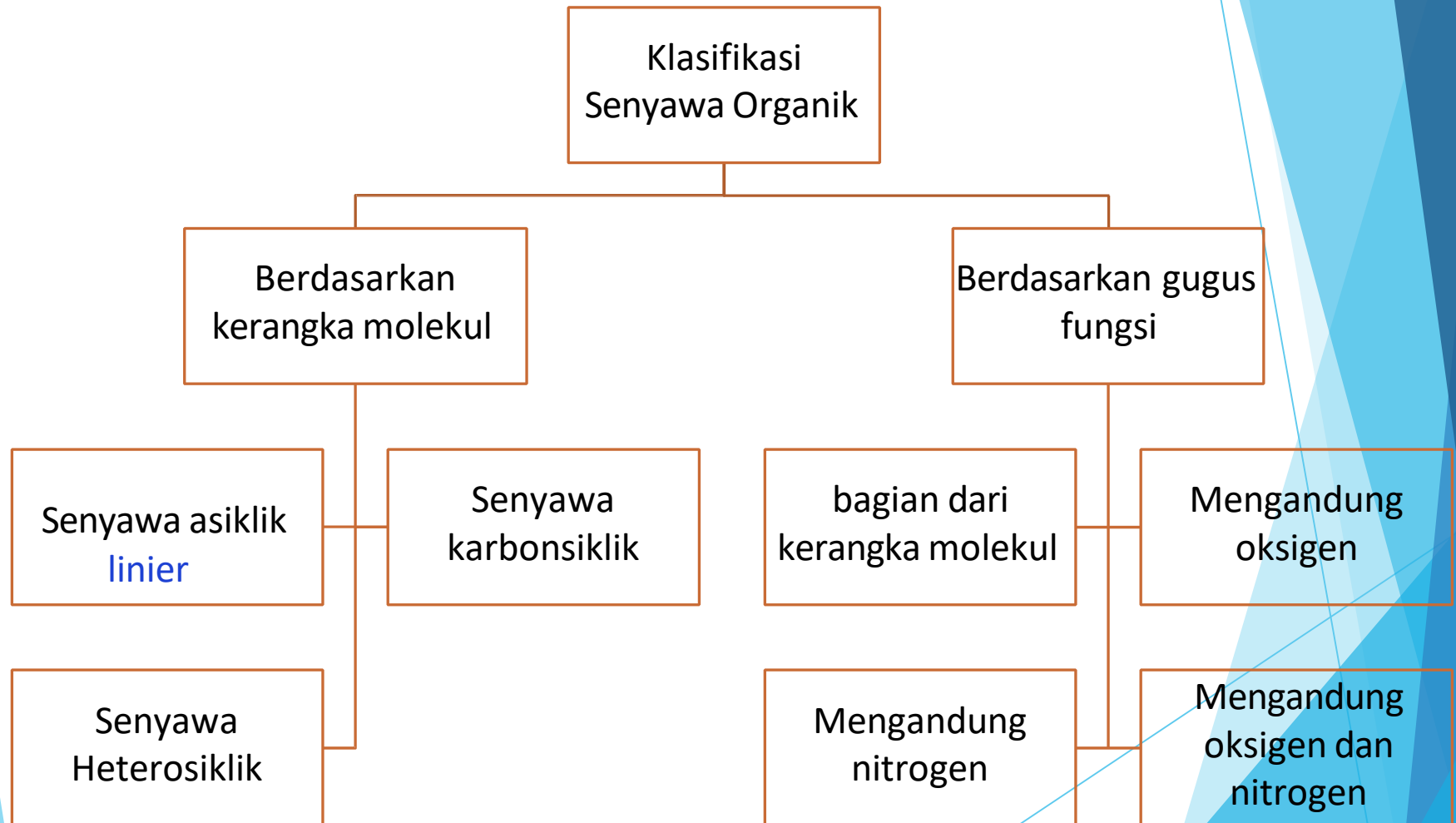
Rumus struktur	IUPAC	trivial
	propanon	aseton
	2-butanon	Etil metil keton
	3-pentanon	Dietil keton
	2-pentanon	Metil propil keton

Tatanama Organik

Tabel 4.3 Nama trivial sepuluh asam karboksilat pertama

Jumlah atom C	Struktur	Nama trivial	Nama IUPAC	Sumber
1	HCO_2H	asam format	asam metanoat	semut (<i>L. formica</i>)
2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	asam asetat	asam etanoat	cuka (<i>L. acetum</i>)
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	asam propionat	asam propanoat	susu, mentega, dan keju
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	asam butirrat	asam butanoat	mentega (<i>L. butyrum</i>)
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	asam valerat	asam pentanoat	akar valeria (<i>L. valere</i>)
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	asam kaproat	asam heksanoat	kambing (<i>L. caper</i>)
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	asam enantat	asam heptanoat	kuncup anggur
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	asam kaprilat	asam oktanoat	kambing
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	asam pelargonat	asam nonaoat	<i>Pelargonium roseum</i>
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	asam kaprat	asam dekanat	kambing

Klasifikasi Senyawa Organik



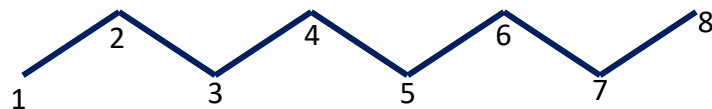
siklik yg ada atom selain karbon

Berdasarkan Kerangka Molekul

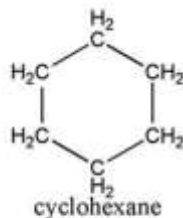
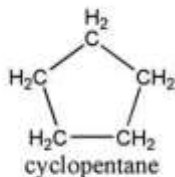
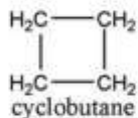
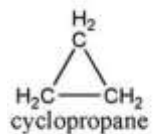
Senyawa Asiklik

- Rantai karbon merupakan rantai terbuka

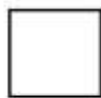
Contoh : octane



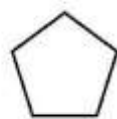
Cycloalkanes:



cyclopropane



cyclobutane



cyclopentane



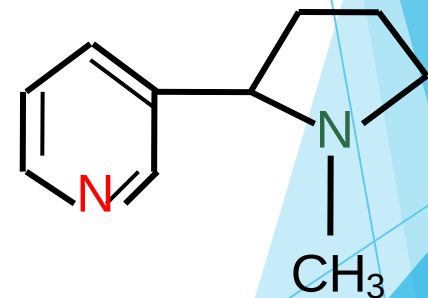
cyclohexane

Senyawa Karbonsiklik

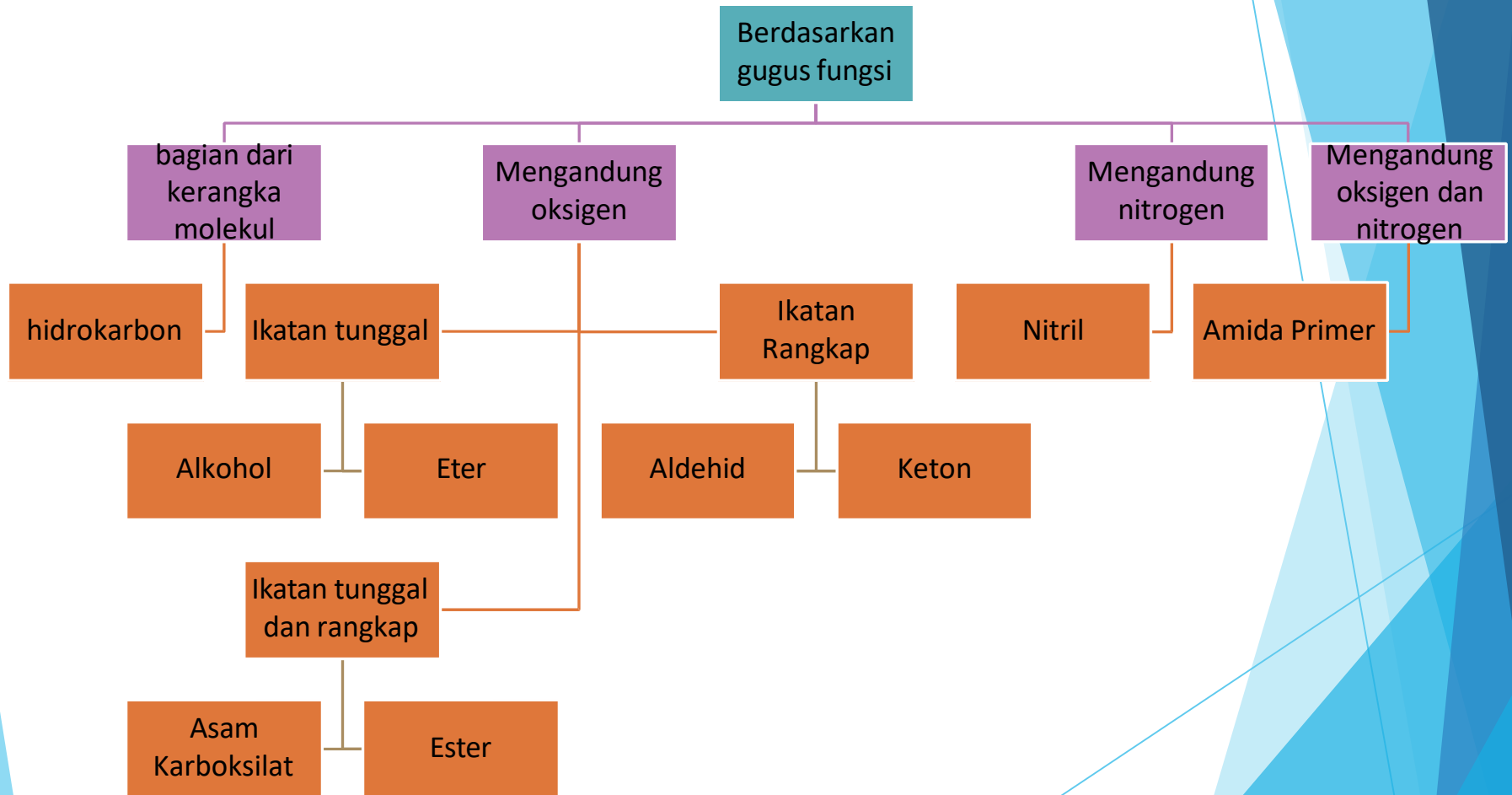
Senyawa Heterosiklik

Minimal mengandung satu atom di dalam cincin yg bukan atom C

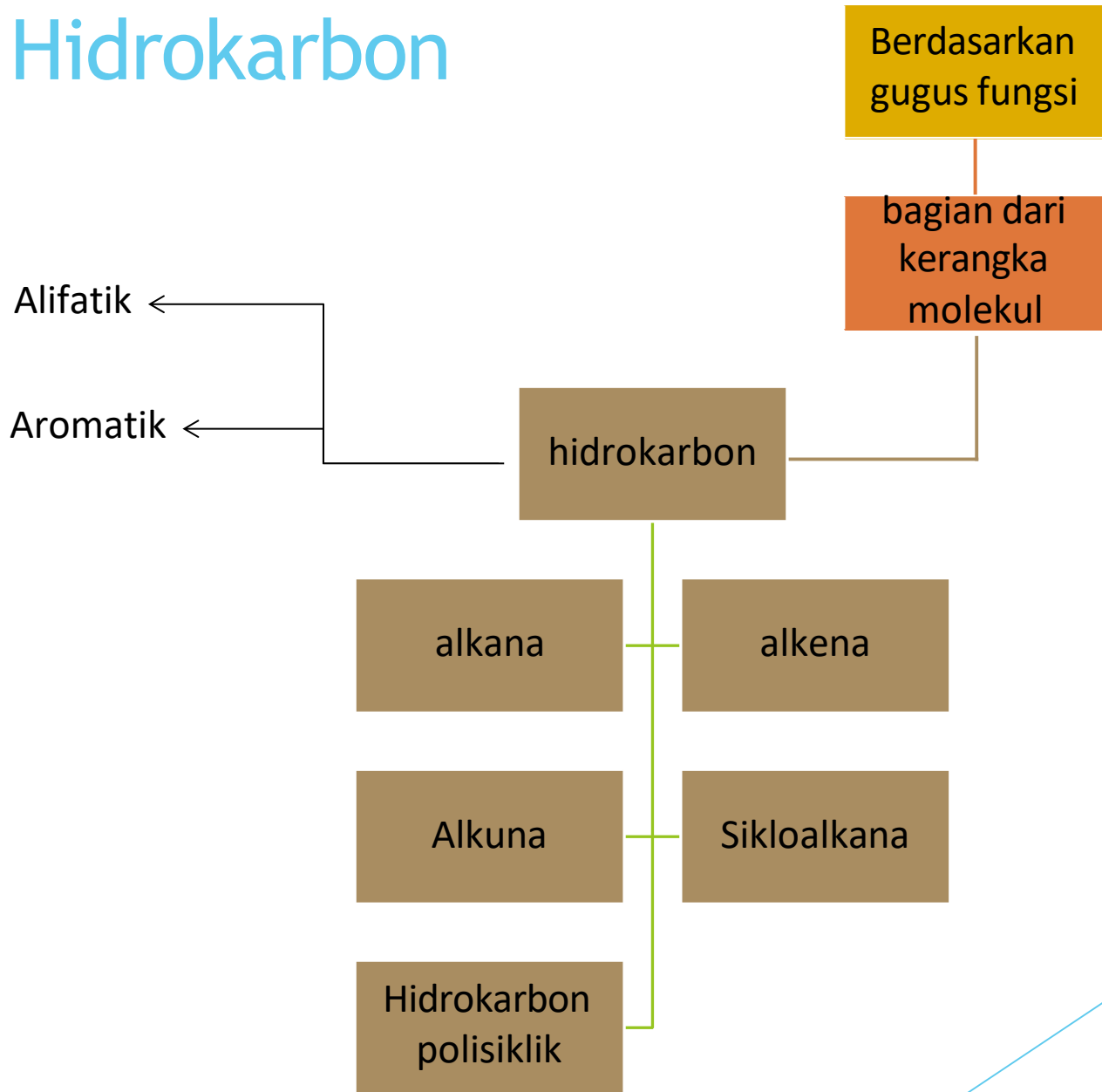
Contoh :

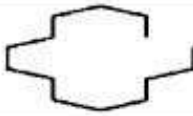
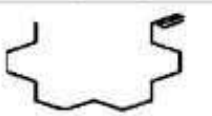
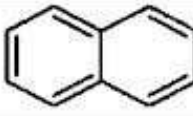
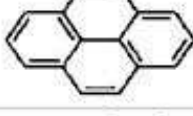
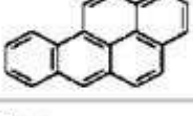


Berdasarkan Gugus Fungsi



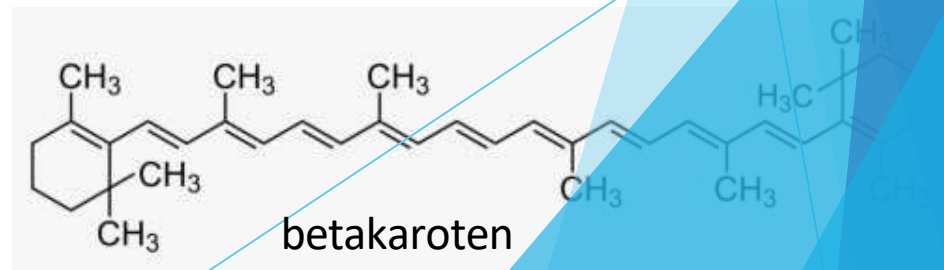
Hidrokarbon



Type	Group	Name	Formula	Structure	Solubility (mg L ⁻¹)	Melt point (°C)	Boil point (°C)	Log k _{ow}
Aliphatic	Alkane	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀		0.000282	5.5	253	7.2
	Model Alkane	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄		0.0009	18	287	9.1
	Alkene	Hexadecene	C ₁₆ H ₃₂		N/A	3–5	274	NA
	Alkyne	Hexadecyne	C ₁₆ H ₃₀		N/A	15	148	NA
Aromatic	PAH	Naphthalene	C ₁₀ H ₈		30	79–83	217.9	3.36
	Model PAH	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀		1.1	97–101	340	4.16
	PAH	Pyrene	C ₁₆ H ₁₀		0.135	156	404	5.19
	PAH	Benzo[a]Pyrene	C ₂₀ H ₁₂		0.0038	175–179	495	6.06

Stroud et al. 2007. Used with permission from John Wiley and Sons

Mengenal struktur alifatik dan aromatik



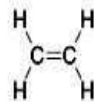
Alkana

Alkana rantai lurus:
semua alkana diakhiri dengan
-ana.

Ikatan rangkap dua diakhiri -ena
(alkena).

Ikatan rangkap tiga diakhiri -una
(alkuna)

Tabel Hidrokarbon

Jenis Senyawa	Struktur umum	Contoh	Ggs fungsional
Alkana	$R-H$	CH_3CH_3	—
Alkena			Ikatan rangkap
Alkuna	$-C \equiv C-$	$H-C \equiv C-H$	Rangkap tiga
Senyawa aromatik			Gugus phenil

Banyak karbon	Struktur	Nama
1	CH_4	Metana
2	CH_3CH_3	Etana
3	$CH_3CH_2CH_3$	Propana
4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Butana
5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Pentana
6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Heksana
7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Heptana
8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Oktana
9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Nonana
10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Dekana

Alkana

2. Sikloalkana : diberi nama berdasarkan banyaknya atom karbon dalam lingkaran atau cincin, dengan penambahan awalan siklo.

Alkana

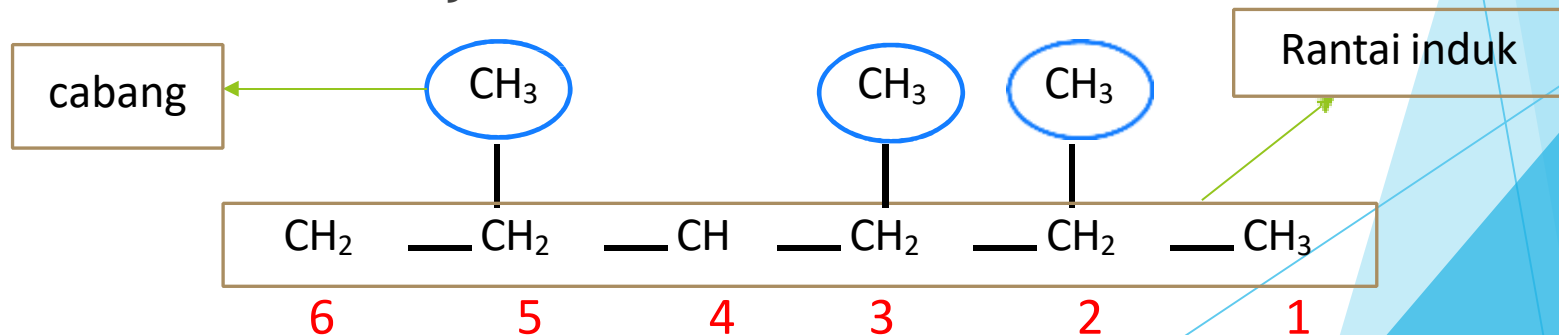
3. Rantai Samping :

- Bila suatu gugus alkil atau gugus fungsional diletakkan pada suatu rantai alkana, rantai lurus itu disebut rantai induk atau rantai utama.
- Rantai samping atau cabang adalah suatu gugus alkil sebagai cabang dari rantai utama.
- Jika cabang yang terikat pada rantai induk alkana, maka nama cabangnya disebut **alkil** (alkana kekurangan 1 atom H), seperti CH_3 (metil), C_2H_5 (etil), dan seterusnya

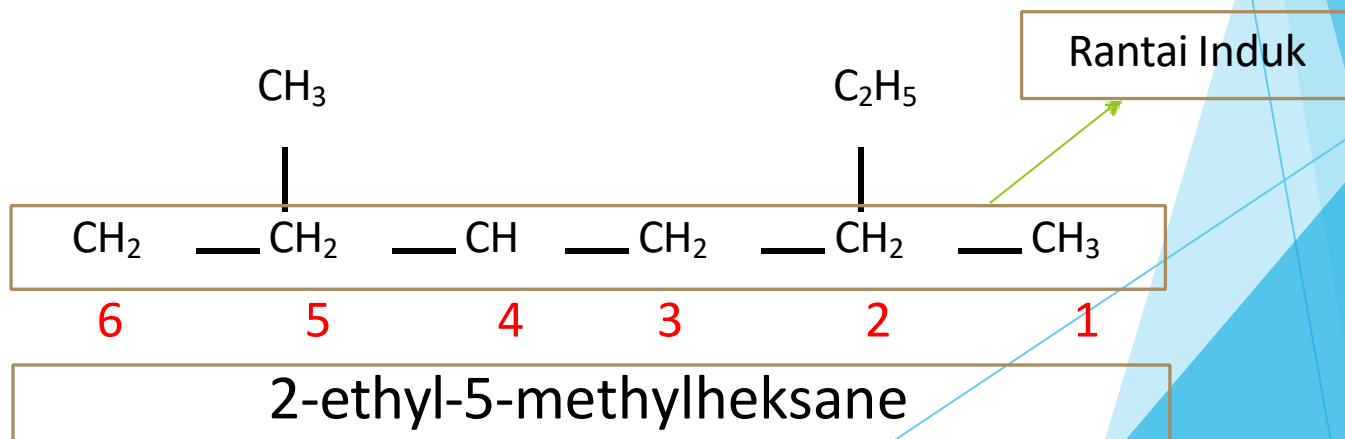
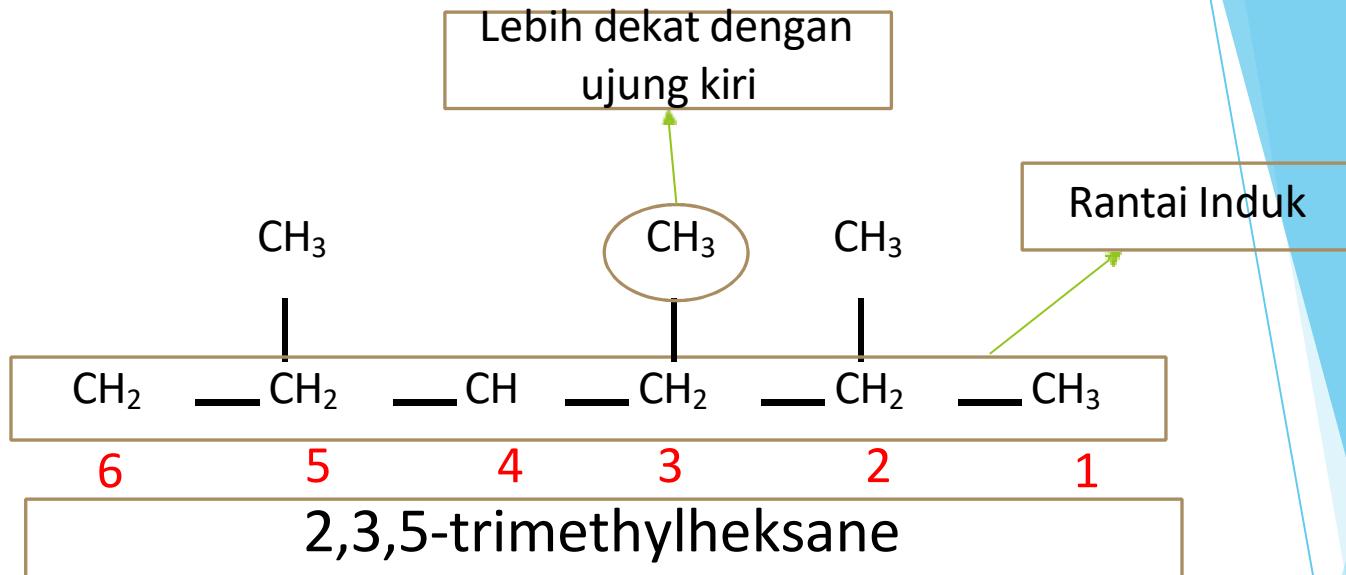
Struktur	Nama	Struktur	Nama
$\text{CH}_3 \text{ —}$	Metil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2 \text{ —}$	Heksil
$\text{CH}_3\text{CH}_2 \text{ —}$	Etil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2 \text{ —}$	Heptil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{ —}$	Propil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2 \text{ —}$	Oktil
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 \text{ —}$	Butyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2 \text{ —}$	Nonil
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2 \text{ —}$	Pentil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2 \text{ —}$	Dekil

Alkana

- Tentukan Rantai induk, yaitu rantai dengan C terpanjang. Jika ada 2 rantai C yang panjangnya sama, pilih rantai yang mempunyai cabang terbanyak.
- Beri nomor rantai mulai dari ujung yang paling dekat dengan cabang. Jika cabang pertama jaraknya sama dari setiap ujung, pilih ujung yang terdekat dengan cabang kedua. Jika tidak ada cabang kedua, pilih sesuai urutan abjad.



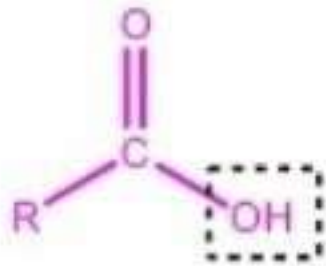
Alkana



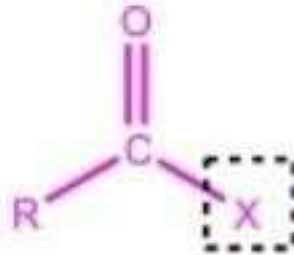
Senyawa Turunan Alkana

Gugus fungsional	Rumus umum senyawa	Deret homolog	Contoh	Nama
—X	R—X	alkil halida (haloalkana)	$\text{CH}_3\text{—Br}$	metilbromida (bromo metana)
—OH	R—OH	alkil alkohol (alkanol)	$\text{CH}_3\text{—OH}$	metilalkohol (metanol)
—OR	R—O—R	alkoksi alkana (eter)	$\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_5$	metoksi etana (etil metileter)
—C=O	$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R}$	alkanon (keton)	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3$	propanon (dimetilketon)
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$	$\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$	alkanal (aldehida)	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$	etanol (asetaldehida)
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}$	$\text{R—}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{C—OH}$	alkanoat (karboksilat)	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{C—OH}$	etanoat (asetat/metana karboksilat)
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}$	$\text{R'—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}$	ester	$\text{C}_3\text{H}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OCH}_3$	metil propanoat

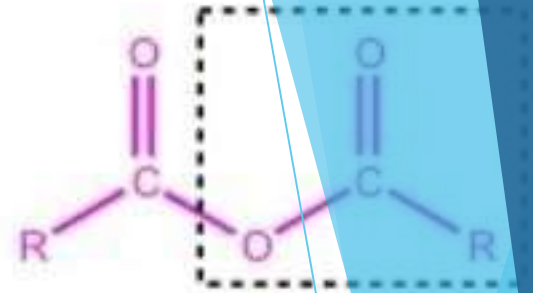
Macam-macam turunan asam karboksilat



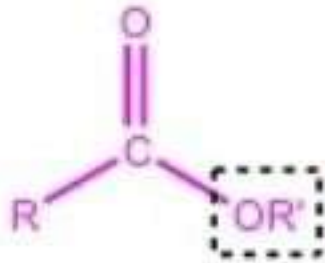
asam karboksilat



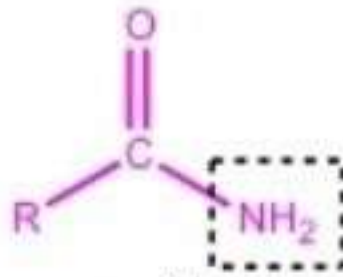
halida asam
 $X = F, Cl, Br, I$



anhidrida asam



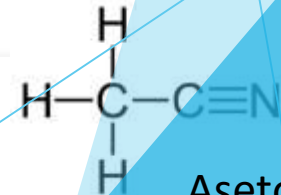
ester



amida



nitrid



Asetonitril

Latihan: Tuliskan nama senyawa berikut.

No.	Gugus fungsi	Gugus fungsi serupa	Golongan senyawa (homolog)	Struktur	Rumus umum	Contoh
1.	—OH	—OH	Alkohol (alkanol)	R—OH	$C_nH_{2n+2}O$	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
2.	—O—	—O—	Eter (alkoksialkana)	R—O—R'	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3-O-CH_3
3.	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	—CHO atau —COH	Aldehida (alkanal)	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-H \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CHO$
4.	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	—CO	Keton (alkanon)	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C}-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$
5.	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	—COOH	Asam karboksilat (asam alkanoat)	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-OH \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$
6.	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OR \end{array}$	—COOR	Ester (alkil alkanoat)	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OR \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-O-\underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C}-CH_3$
7.	—X	—X	Haloalkana (alkil halida)	R—X	$C_nH_{2n+1}X$	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}}{CH}$

Teori Valensi

- Karena dijumpai banyak senyawa yang secara kimia mirip (misalnya, dalam nomenklatur saat ini sifat-sifat deret asam karboksilat), kimiawan mengusulkan beberapa teori untuk mengklasifikasikan dan mengurutkan kemiripan sifat ini.
- Kekulé menganggap bahwa satu atom karbon memiliki empat satuan afinitas (dalam terminologi modern, valensi) dan menggunakan satuan afinitas ini dengan empat atom hidrogen membentuk CH_4 atau berkombinasi dengan dua atom oksigen membentuk CO_2
- Atom karbon dapat berkombinasi dengan atom karbon lain, menggunakan satu dari empat valensinya, dan setiap atom karbon dapat berkombinasi dengan atom lain termasuk atom karbon, dengan menggunakan tiga valensi sisanya

STEREOKIMIA

Stereokimia

- Stereokimia adalah studi mengenai molekul-molekul dalam ruang tiga dimensi, yakni bagaimana atom-atom dalam sebuah molekul ditata dalam ruangan satu relatif terhadap yang lain
- Stereokimia berkaitan dengan bagaimana penataan atom-atom dalam sebuah molekul dalam ruang tiga dimensi.
- 3 aspek dlm stereokimia:
 1. Konformasi molekul: Berkaitan dengan bentuk molekul dan bagaimana bentuk molekul itu diubah akibat adanya putaran bebas disepanjang ikatan C-C tunggal.
 2. Konfigurasi berkaitan dengan Kiralitas molekul: Bagaimana penataan atom-atom disekitar atom karbon yang mengakibatkan terjadinya isomer.
 3. Isomer Geometrik : Terjadi karena ketegaran (rigit) dalam molekul yang mengakibatkan adanya isomer.

Isomer

- Isomer adalah suatu molekul dengan jumlah dan jenis atom yang sama tetapi berbeda susunan susunan atomnya
- Contoh : Senyawa dimetil eter dan senyawa etanol, keduanya memiliki rumus kimia yang sama yaitu C_2H_6O . Namun, keduanya memiliki sifat-sifat yang cukup berbeda.
 - Titik didih etanol adalah $78^{\circ}C$, sedangkan dimetil eter hanya $-24^{\circ}C$.
 - Etanol dapat bereaksi dengan logam reaktif seperti Na menghasilkan gas H_2 , sedangkan dimetil eter tidak dapat bereaksi



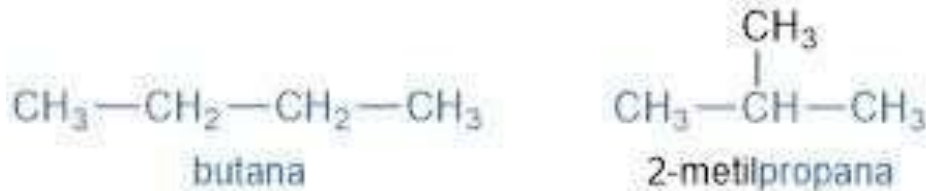
1-butena



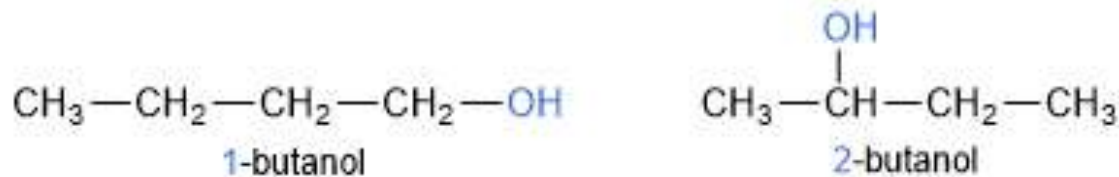
2-butena

Isomer

1. Isomer Rantai : mempunyai rumus molekul dan gugus fungsi yang sama, namun kerangka (rantai karbon utama) berbeda



2. Isomer Posisi : mempunyai rumus molekul dan gugus fungsi yang sama, namun posisi gugus pada kerangka berbeda

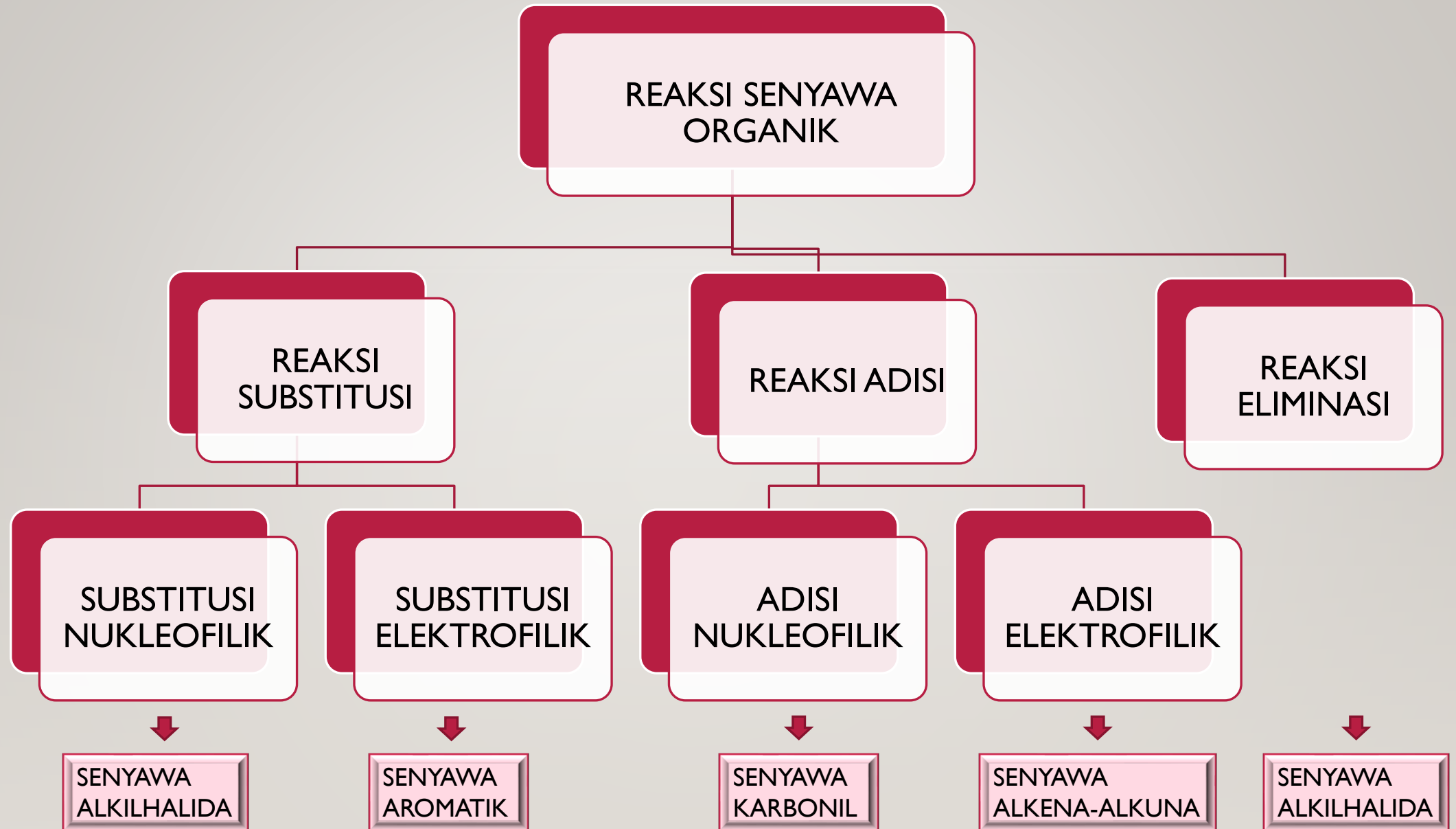


3. Isomer Gugus Fungsi : senyawa-senyawa dengan rumus molekul sama, namun berbeda gugus fungsi



REAKSI SNI DAN SN2

BUKU KIMIA ORGANIK Jilid 1 & 2 edisi ketiga
by FESSENDEN & FESSENDEN

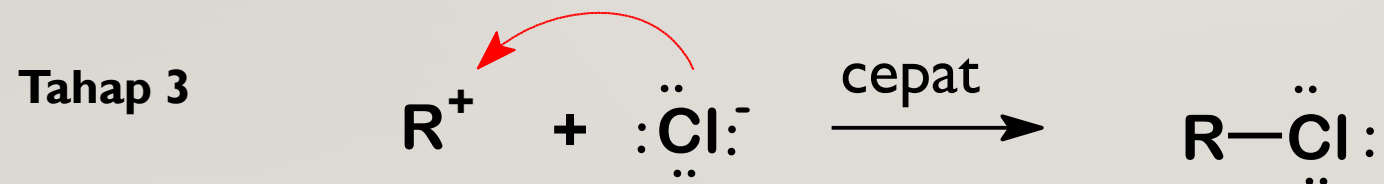
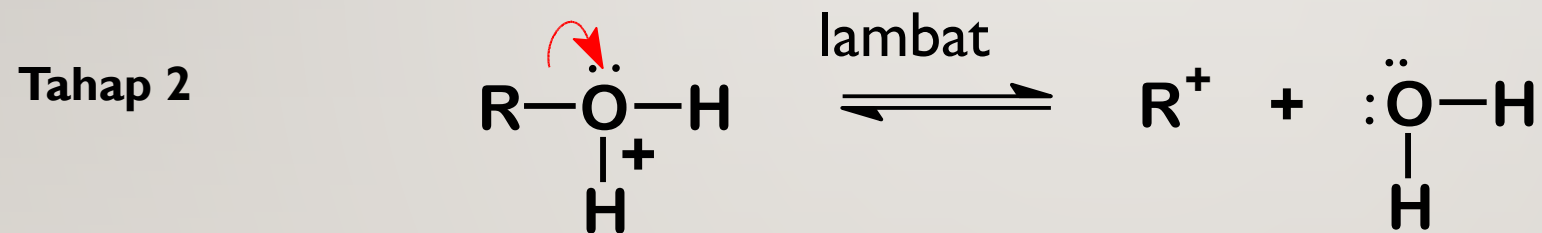
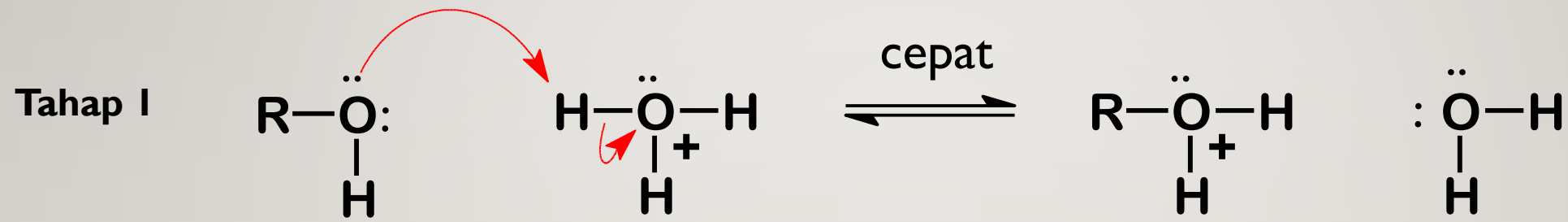


MEKANISME REAKSI:

- ❑ Tahap demi tahap secara spesifik apa yang terjadi selama reaksi
- ❑ Harus memiliki tahap pembentukan intermediat yang terbentuk selama reaksi
- ❑ Terdiri atas **persamaan, struktur dan tahap reaksi**
- ❑ Ada 2 cara menuliskan mekanisme reaksi:
 - 1. stepwise*
 - 2. merged-step*

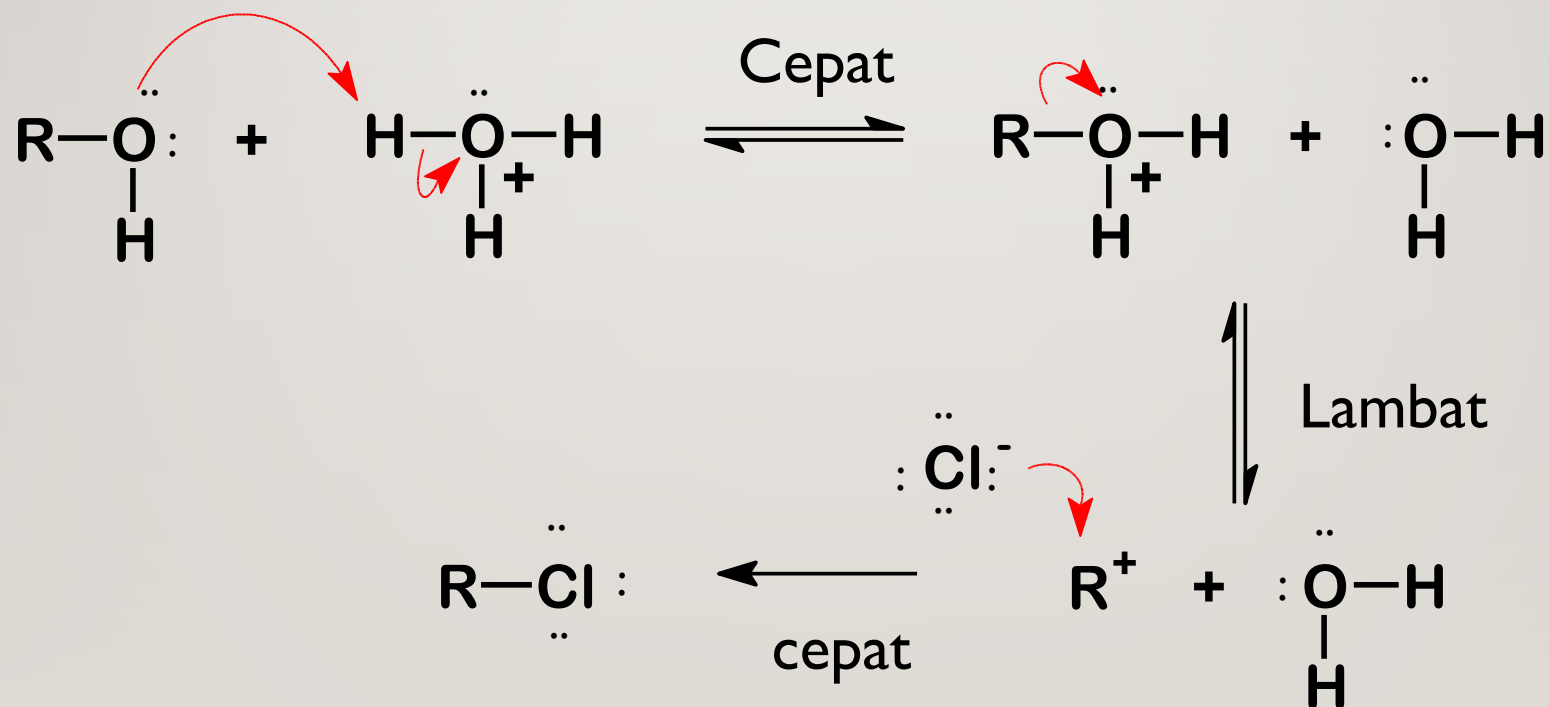
STEPWISE MECHANISM

Setiap tahap ditulis terpisah dan harus menggambarkan kembali masing-masing intermediat yang terbentuk pada baris berikutnya.



MERGED STEPS MECHANISM

Tidak perlu menuliskan baris baru untuk setiap tahap.
Setiap tahap mengikuti tahap yang lain tanpa menggambarkan kembali intermediet



- **STEPWISE OR MERGED ?**

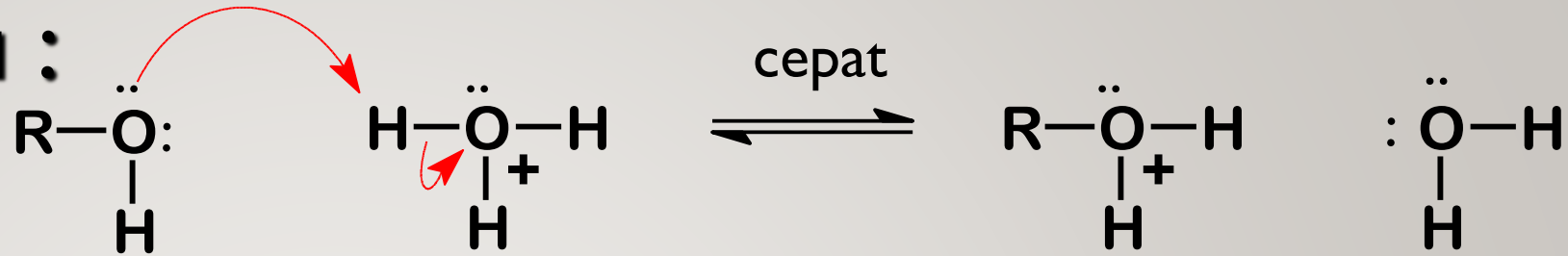
Kedua metode menggambarkan mekanisme : **Benar**

Anda harus menentukan cara mana yang lebih disukai

Metode baris demi baris lebih formal dan sering digunakan dalam naskah yang berhubungan dengan reaksi kinetik.

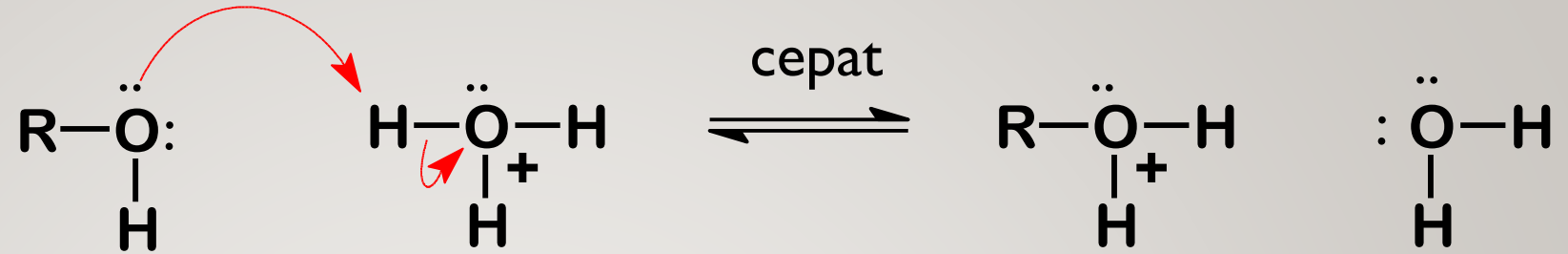
Metode penggabungan lebih informal dan umumnya digunakan ketika menggambarkan reaksi di papan tulis atau di kertas.

• **Aturan yang berlaku :**



- ☐ Menggunakan panah lengkung.
- ☐ Semua pasangan elektron diperlihatkan
- ☐ Semua muatan formal diperlihatkan
- ☐ Tahap penentu kecepatan reaksi ditunjukkan

• PANAHA



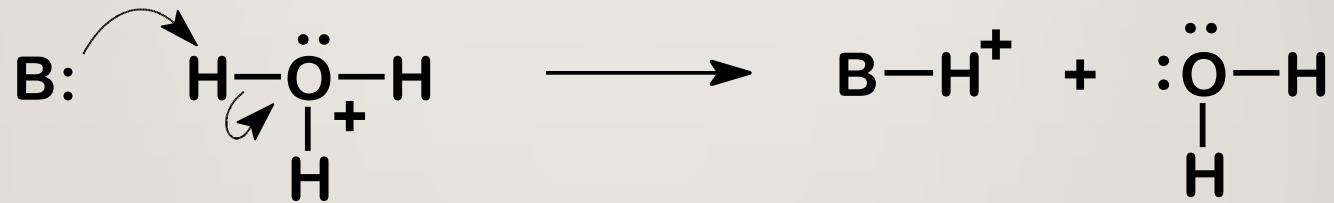
Penggunaan panah lengkung untuk menunjukkan :
Ikatan yang putus atau terbentuk

Panah lengkung mewakili perpindahan
sepasang elektron

• Dua contoh

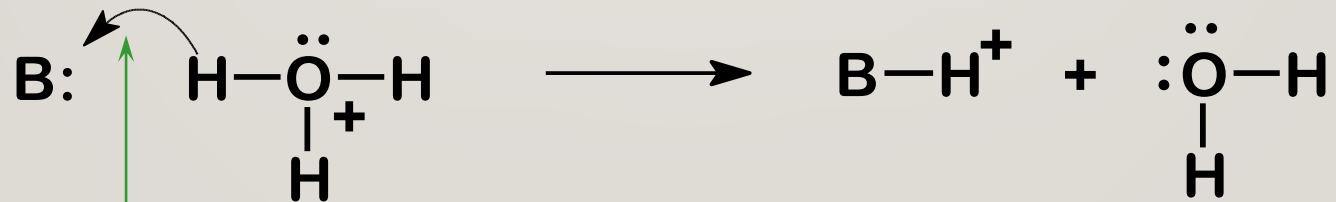
Benar (elektron yang bekerja)

Elektrons dari basa B: berikatan ke H,
yang memberikan pasangan ikatannya ke oksigen



Salah (proton yang bekerja)

H^+ dipindahkan ke B:



Penggunaan Panah yang salah

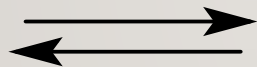
• Penggunaan Tanda Panah



Perpindahan sepasang elektron



Tahap Irreversibel (satu arah); digunakan untuk menunjukkan produk dari suatu reaksi



Reaksi reversibel atau kesetimbangan



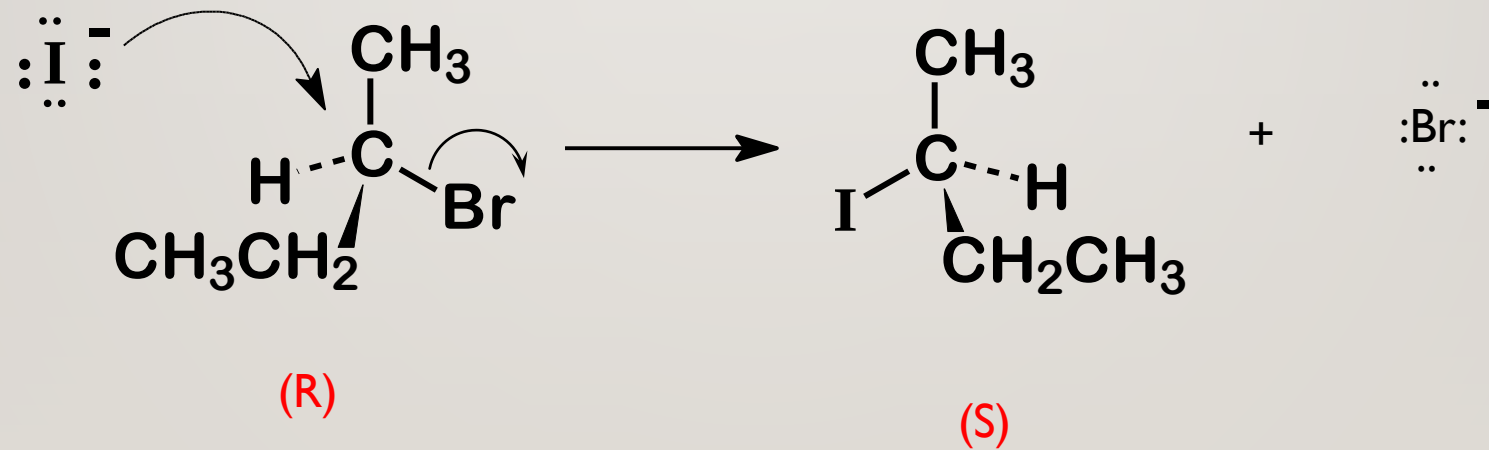
Variasi lain dari panah reaksi setimbang



Tanda bentuk resonansi

STEREOKIMIA

- ✓ Stereokimia penting dalam tahap reaksi,
- ✓ Perlu menggambarkan kembali struktur dalam dimensi-3;
- ✓ untuk memperlihatkan konfigurasi atau konformasi yang benar



SUBSTITUSI NUKLEOFILIK



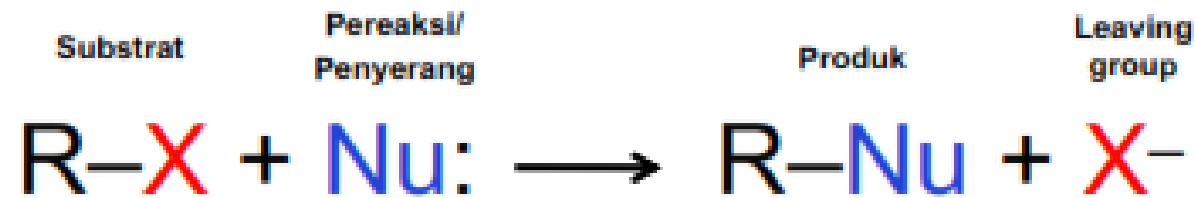
MEMAHAMI KONSEP DASAR

- **Substitusi** bermakna **penggantian** suatu gugus atau atom oleh gugus atau atom lain.
- Reaksi substitusi dapat berupa substitusi nukleofilik (penggantian gugus nukleofil) dan substitusi elektrofilik (penggantian gugus elektofil).
- **Nukleofil** adalah suatu spesi yang **kaya elektron** dan bereaksi dengan suatu elektofil. Biasanya berupa gugus yang mengandung atom elektronegatif atau memiliki lone pair electron, sehingga dapat membawa kelebihan elektron, Nu⁻. Karena kaya elektron, maka dalam reaksi akan menyukai suatu yang bersifat positif (nukleo: inti atom mengandung positron bermuatan positif, fil: suka).
- **Elektrofil** adalah spesi yang **kekurangan elektron** dan dapat menerima pasangan elektron. Biasanya berupa gugus atau atom elektropositif, seringkali bermuatan positif, E⁺. Karena kekurangan elektron, maka dalam reaksi akan menyukai pembawa elektron (elektro: elektron, fil: suka)
- Reaksi substitusi:
 1. **Substitusi nukleofilik** terjadi pada senyawa semisal alkil halida, alkohol dan turunan asam karboksilat.
 2. **Substitusi elektrofilik** terjadi pada senyawa aromatik.

*) Spesi kimia: struktur supramolekul yang interaksi dan asosiasinya terjadi melalui aksi pengikatan dan pelepasan ikatan antar molekul, dan berfungsi untuk membentuk dasar dari cabang kimia

MEMAHAMI KONSEP DASAR

- **Substitusi Nukleofilik**, dapat terjadi pada senyawa alifatik, siklik, aromatik.
- Exercise: apa bedanya senyawa alifatik, siklik, aromatik?
- Pada reaksinya, nukleofil sebagai penyerang bisa bermuatan dan bisa tidak bermuatan (netral).

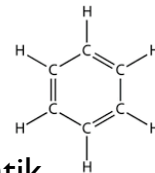


R: alkil/aryl

Apa yang dimaksud
alkil/aryl?

Nukleofil:

bisa bermuatan negatif
dan bisa tidak
bermuatan (netral, tapi
memiliki *lone pair*
electron yang di-
didonorkan)

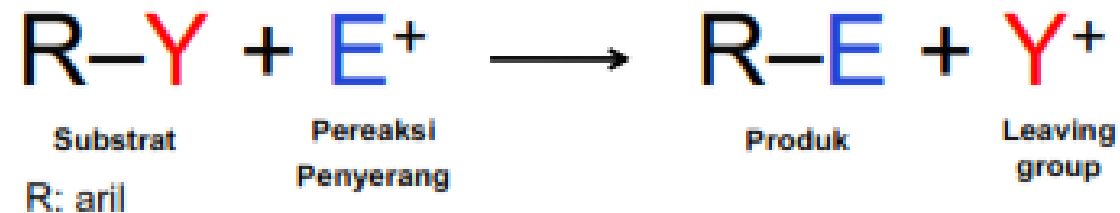


Aromatik



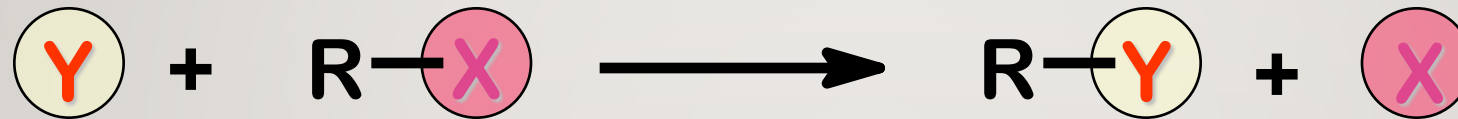
MEMAHAMI KONSEP DASAR

- Substitusi Nukleofilik (SN), di mana nukleofil yang berperan adalah misal: **Air** atau **OH⁻** reaksi semacam ini disebut reaksi **hidrolisis**.
- Secara umum reaksi SN yang **pelarutnya** berlaku sebagai nukleofilnya disebut sebagai **solvolisis** yang dapat berupa: OH⁻, SH⁻, NH₂⁻, CN⁻, OR⁻, SR⁻, NHR⁻, NR₂⁻, RC=C⁻.
- Reaksi tersebut banyak terlibat dalam proses degradasi/kerusakan obat selama proses penyimpanan, kemudian menuju expired/kadaluwarsa.
- **Substitusi Elektrofilik**, pada umumnya terjadi pada senyawa aromatik, sedangkan pada alifatik sangat jarang. Secara umum persamaan reaksi sbb:



• REAKSI SUBSTITUSI

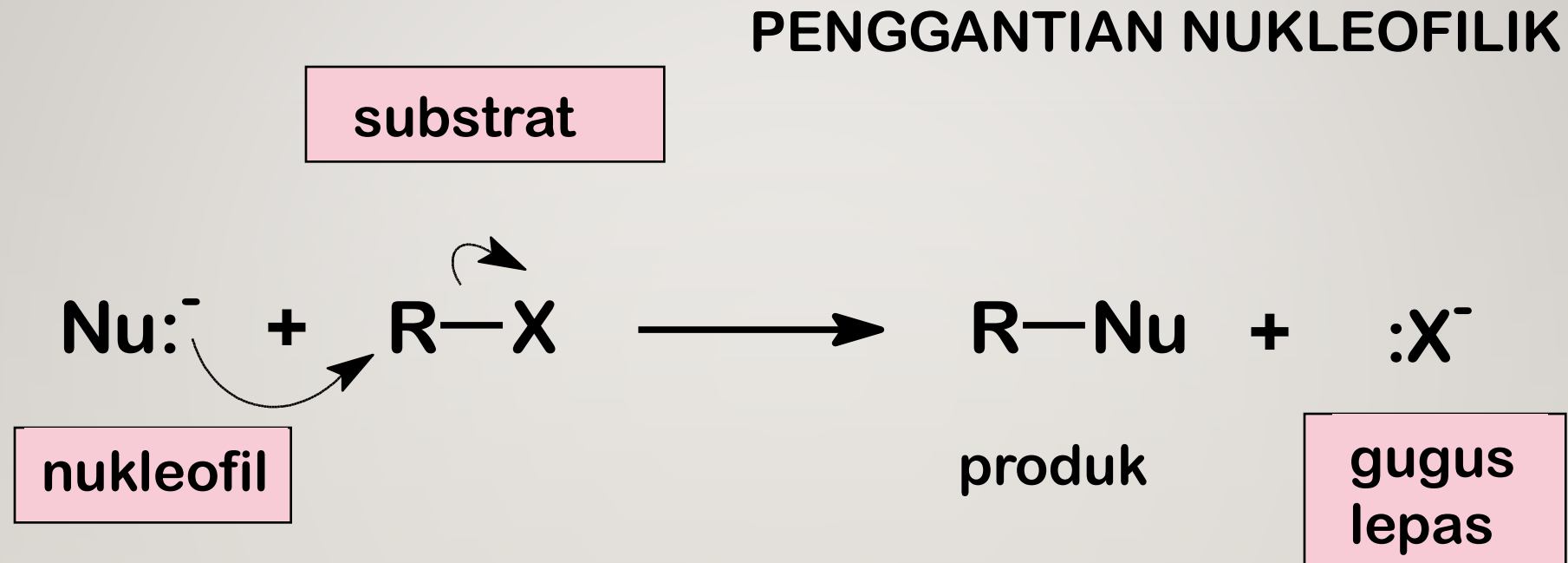
Satu gugus menggantikan gugus yang lain



Y menggantikan tempat X (Substitusi)

Y “menggantikan” X

- **SUBSTITUSI NUKLEOFILIK**

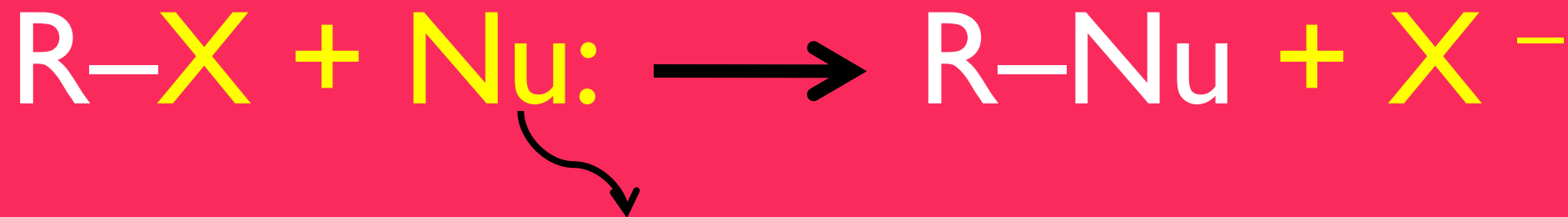


nukleofil “menggantikan” gugus lepas.

Disebut reaksi substitusi:

Nu menggantikan X (berganti tempat).

Pada reaksinya, nukleofil sebagai penyerang bisa bermuatan dan bisa tidak bermuatan (netral)



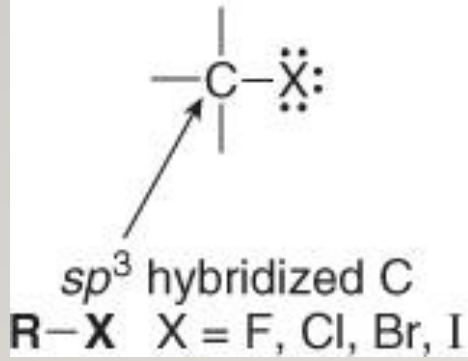
bisa bermuatan dan bisa
tidak bermuatan (netral)

SUBSTITUSI NUKLEOFILIK (SN)

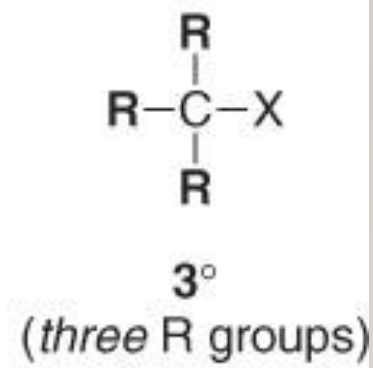
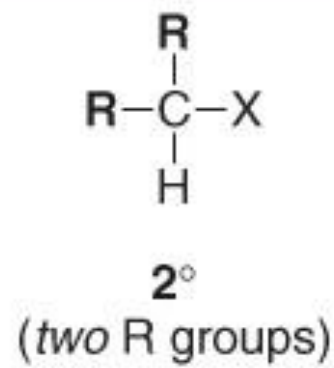
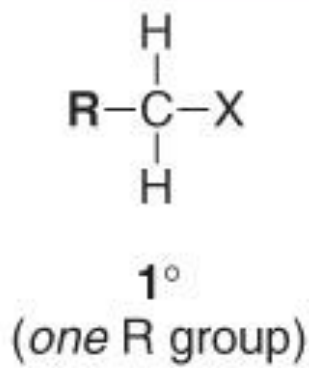
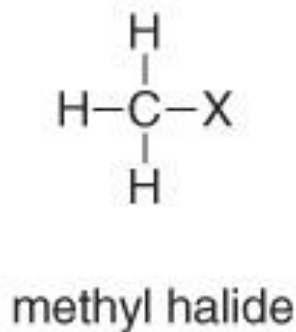
- Reaksi substitusi nukleofilik dapat terjadi dalam 2 cara, yaitu:
 1. Reaksi substitusi nukleofilik orde pertama (SN1)
 2. Reaksi substitusi nukleofilik orde dua (SN2)
- Perbedaan mekanisme SN1 dan SN2 adalah pada intermediat yang terbentuk dan kinetika reaksi:
 1. **SN1**: intermediat berupa **karbokation/karbonium** (atom karbon bermuatan positif) karena ditinggalkan oleh *leaving group* (gugus pergi, gugus yang akan berganti). Kinetika reaksi ditentukan oleh konsentrasi substrat.
 2. **SN2**: intermediat tidak berupa karbokation melainkan berupa fase **transisi**. Kinetika reaksi dipengaruhi konsentrasi substrat dan pereaksi/penyerang.
- Reaksi substitusi dipengaruhi oleh sejumlah faktor seperti struktur substrat, struktur dan reaktivitas nukleofil, serta konsentrasi nukleofil maupun pelarut.

- ALKIL HALIDA

Alkyl halide



Classification of alkyl halides



The Leaving Group:

Poor leaving groups for Nucleophilic Substitution

Starting material	Leaving group	Conjugate acid	pK_a
$R-F$	F^-	HF	3.2
$R-OH$	^-OH	H_2O	15.7
$R-NH_2$	$^-NH_2$	NH_3	38
$R-H$	H^-	H_2	35
$R-R$	R^-	RH	50

These molecules do *not* undergo nucleophilic substitution.

poor leaving groups

Strong bases

The Leaving Group

Good leaving groups for Nucleophilic Substitution

Starting material	Leaving group	Conjugate acid	pK_a
$R-Cl$	Cl^-	HCl	-7
$R-Br$	Br^-	HBr	-9
$R-I$	I^-	HI	-10
$R-OH_2^+$	H_2O	H_3O^+	-1.7

These molecules undergo nucleophilic substitution.

good leaving groups

Weak bases

NUKLEOFILISITAS

APA ITU NUKLEOFIL? BASA?

APA YANG MEMBUAT SUATU NUKLEOFIL BAIK?

NUKLEOFILISITAS

APA ITU NUKLEOFIL? BASA?

APA YANG MEMBUAT SUATU NUKLEOFIL BAIK?

• NUKLEOFIL DAN BASA

PERBEDAAN DASAR

Nukleofilisitas

Parameter kinetik (kecepatan)

kebasaan

Parameter thermodinamika
(keseimbangan)

**Semua nukleofil adalah basa.....
dan semua basa adalah nukleofil.**

HOWEVER : Basa baik belum tentu Nukleofil baik,
begitu sebaliknya

- **REAKSI PENGANTIAN**

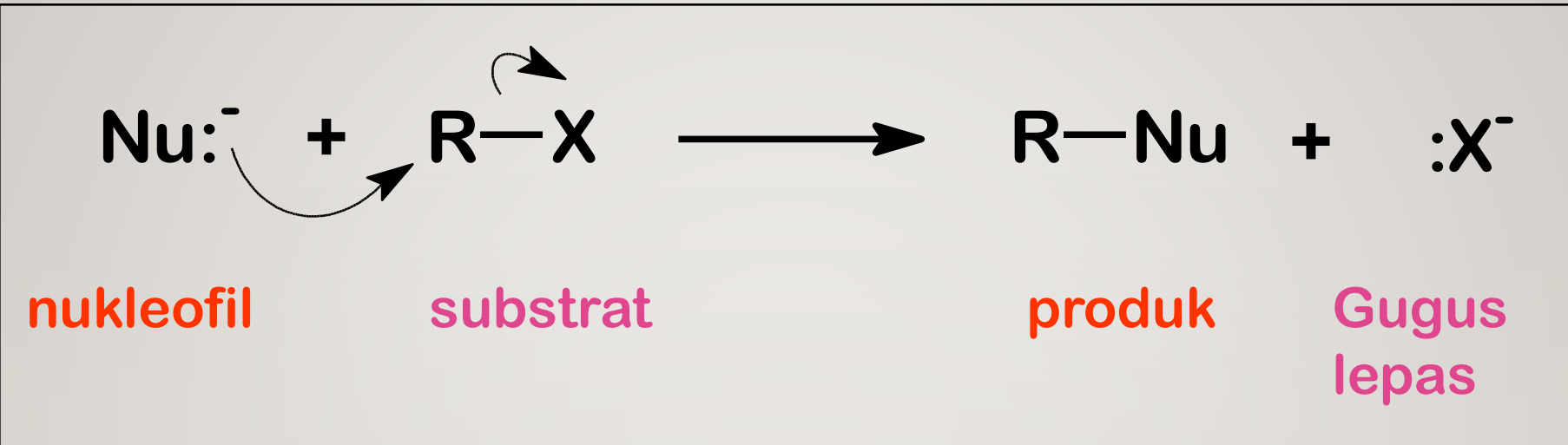
REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK
(substitusi pada atom karbon)

Dapat dibandingkan dengan

REAKSI ASAM-BASA
(Substitusi pada atom Hidrogen)

PERBANDINGAN SUBSTITUSI

PENGGANTIAN PADA ATOM C



PENGGANTIAN PADA ATOM H

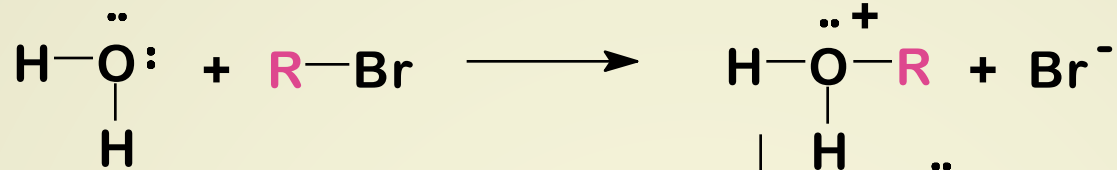


NUKLEOFIL

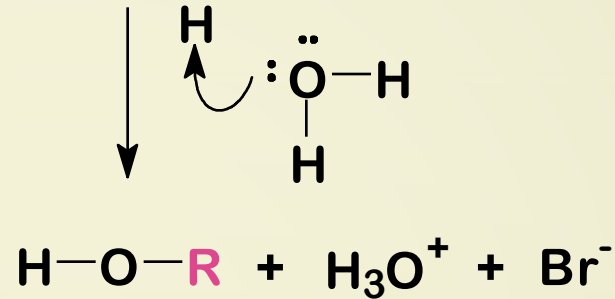
PEMILIHAN NUKLEOFIL UNTUK SINTESIS BERBAGAI SENYAWA ORGANIK:

$R-X + Nu \longrightarrow R-Nu + Y$		
<u>Nukleofil</u>	<u>Produk</u>	<u>Senyawa</u>
Cl^-, Br^-, I^-	$R-X$	alkyl halides
OH^-	$R-OH$	alcohols
RO^-	$R-O-R'$	ethers
$:C \equiv N:^-$	$R-C \equiv N:$	nitriles
$R'-C(=O)O^-$	$R'-C(=O)OR$	esters
$R'-C \equiv C:^-$	$R'-C \equiv C-R$	alkynes
SH^-	$R-SH$	thiols

NUKLEOFIL YANG TIDAK BERMUATAN



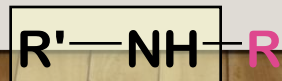
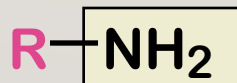
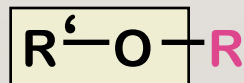
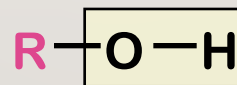
Under some circumstances
water will react.



Nukleofil



Produk



Senyawa

alcohols

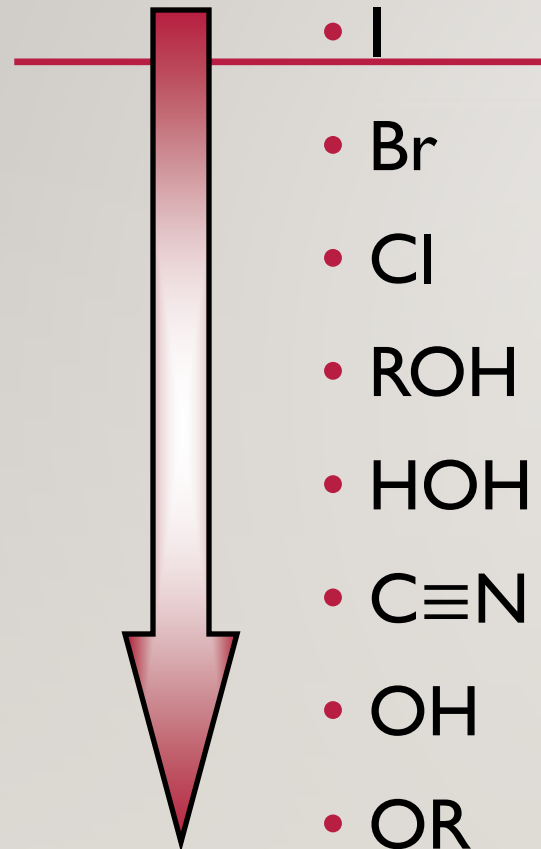
ethers

amines

amines

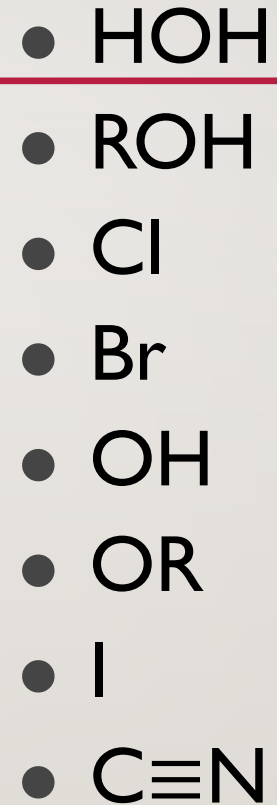
30

Urutan kebasaan



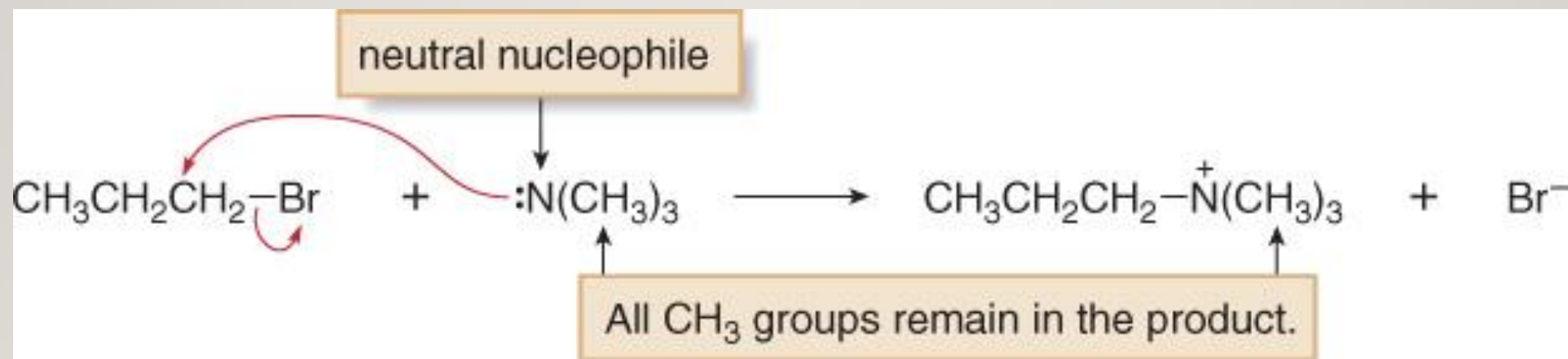
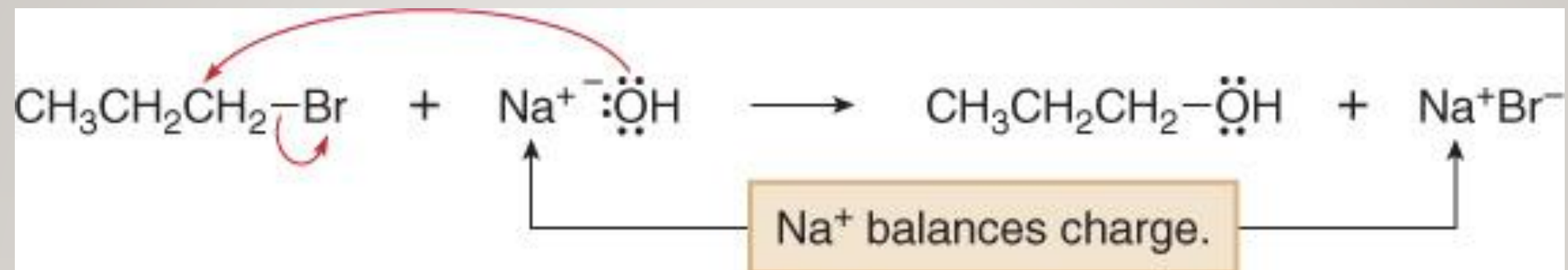
Semakin kuat kebasaan semakin kuat ikatannya semakin sulit lepas

Urutan nukleofilisitas



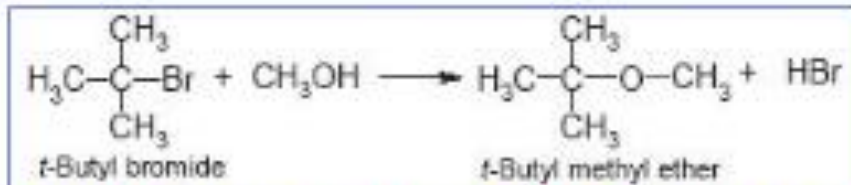
Bawah bisa menggantikan atasnya

Keterangan: semakin ke bawah semakin kuat



- REAKSI 1
- REAKSI S_N2

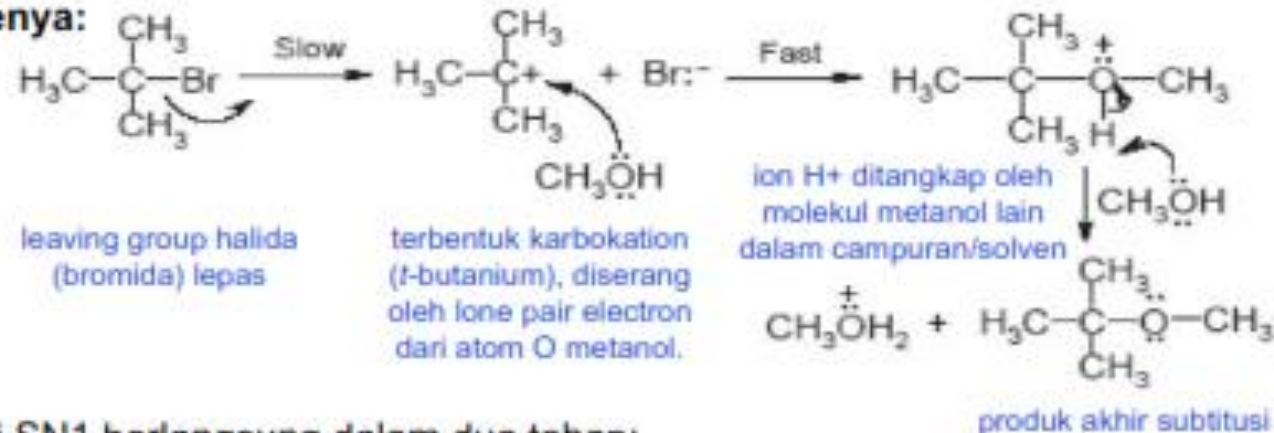
MEKANISME SN1



Contoh: reaksi antara tersier butil bromida dan metanol

oksigen bermuatan positif karena menyumbangkan elektronnya, kemudian melepaskan ion H^+

mekanismenya:



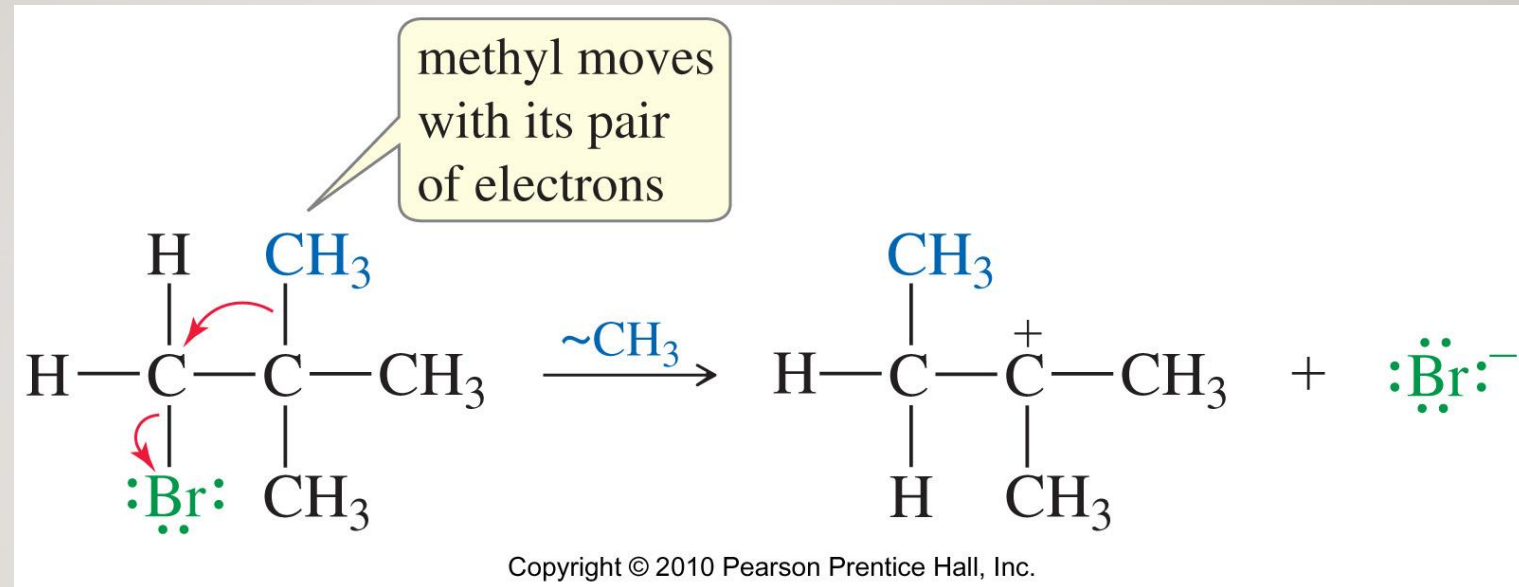
- Reaksi SN1 berlangsung dalam dua tahap:
 - Pembentukan karbokation**, lepasnya leaving group meninggalkan substrat, reaksi berlangsung lambat sehingga menjadi penentu laju/kinetika reaksi.
 - Serangan nukleofil terhadap karbokation**, berlangsung cepat.

Tulislah (tulis tangan) mekanisme reaksi pada catatan, dan pahami tahap-tahapnya.

PENATAANULANG PADA REAKSI SNI

- Karbokation dapat mengalami penataulangan untuk membentuk suatu intermediat karbokation yang lebih stabil.
- Pergeseran hidrida: H^- pada karbon yang bersebelahan berikatan dengan C^+ .
- Pergeseran metil: CH_3^- bergerak dari karbon disebelah karbokation jika tidak terdapat hidrogen yang tersedia.

PERGESERAN HIDRIDA DAN METIL



- Karena karbokation primer sangat tidak stabil, gugus metil pada karbon disebelah karbokation akan bergerak (beserta dua elektron ikatan) ke karbon primer dengan menggantikan gugus bromida sehingga membentuk karbokation tersier.
- Metil merupakan gugus terkecil yang bisa bergeser jika tidak terdapat hidrogen pada karbon disebelah karbokation: jika terdapat atom hidrogen, maka atom hidrogen ini yang akan bergeser.

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi SN1

- Efek substituen: Karbokation yang terbentuk pada SN1 menentukan laju reaksi. **Karbokation yang lebih stabil** akan mempercepat laju reaksi substitusi. Stabilitas: karbokation tersier > sekunder > primer. Karbokation primer dan kation metil bersifat tidak stabil, sehingga alkil halida primer maupun metil halida tidak menjalani reaksi SN1.
- Gugus pergi (**leaving group**) yang baik: sangat berpengaruh, karena gugus pergi yang baik dapat mengemban muatan parsial negatif sehingga mempermudah pembentukan karbokation. Semakin lemah ikatan, gugus semakin mudah pergi.
 - Anion (spesi bermuatan negatif): F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $R-SO_3^-$ (sulfonat), $R-SO_4^-$ (sulfat), $R-PO_4^-$ (fosfat).
 - Spesi netral: H_2O (air), $R-OH$ (alkohol), R_3N (amina), R_3P .
- Leaving group akan lebih mudah distabilkan dalam pelarut polar, atau ditambahkan senyawa untuk mengikat leaving group.
- Kekuatan nukleofil: Nukleofil tidak berperan dalam laju reaksi SN1 karena nukleofil baru terlibat dalam reaksi setelah pembentukan karbokation. Tahap penentu laju reaksi SN1 adalah tahap pembentukan karbokation.

Faktor-faktor yang menentukan SN¹

➤ Pengaruh gugus lepas

- Gugus lepas akan lebih mudah lepas jika memiliki energi ikatan kecil, jadi tergantung pada kekuatan ikatan antara substrak dengan *leaving group* $\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$
- Makin besar sifat kebasaan X^- makin kuat terikat pada R sehingga sulit lepas.
- X^- akan mudah distabilkan, dalam pelarut polar, jadi reaksi ini akan mudah terjadi jika ditambahkan AgNO_3 untuk mengikat X yang lepas membentuk AgX

➤ Pengaruh pereaksi/penyerang atau gugus yg akan masuk

- Pada reaksi SN1 gugus yang masuk tidak terlalu berpengaruh karena tahap penentu laju reaksi adalah pembentukan karbokation **R⁺**

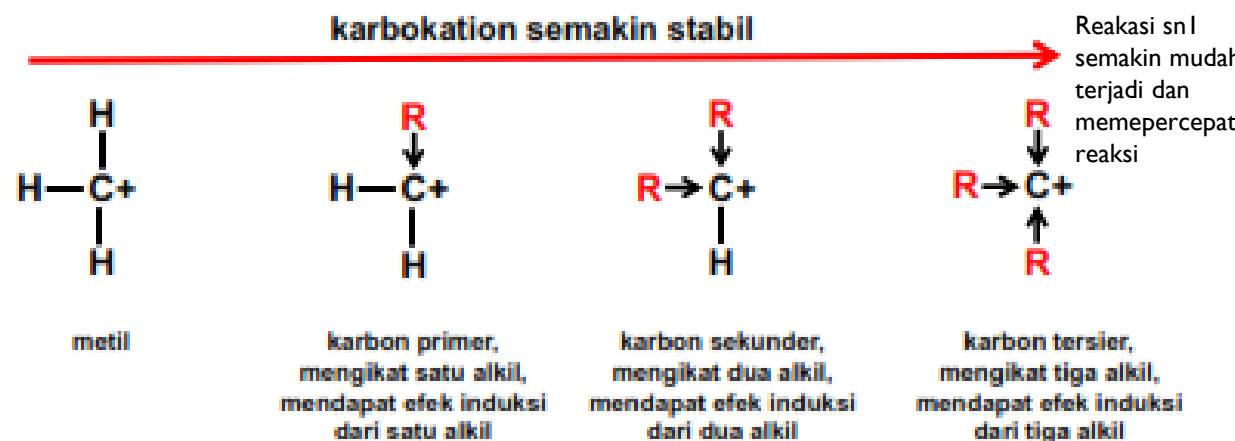
➤ Pengaruh Struktur R

- Makin besar struktur R-nya, makin mudah terjadi disebabkan kestabilan **R⁺** yg ditinggalkan oleh gugus pergi. Hal ini dikarenakan adanya perubahan sudut dari karbon Sp³ ke Sp². dan distabilkan oleh adanya resonansi atau hiperkonyugasi (**3° > 2° > 1° > CH₃**)

Stabilitas Karbokation

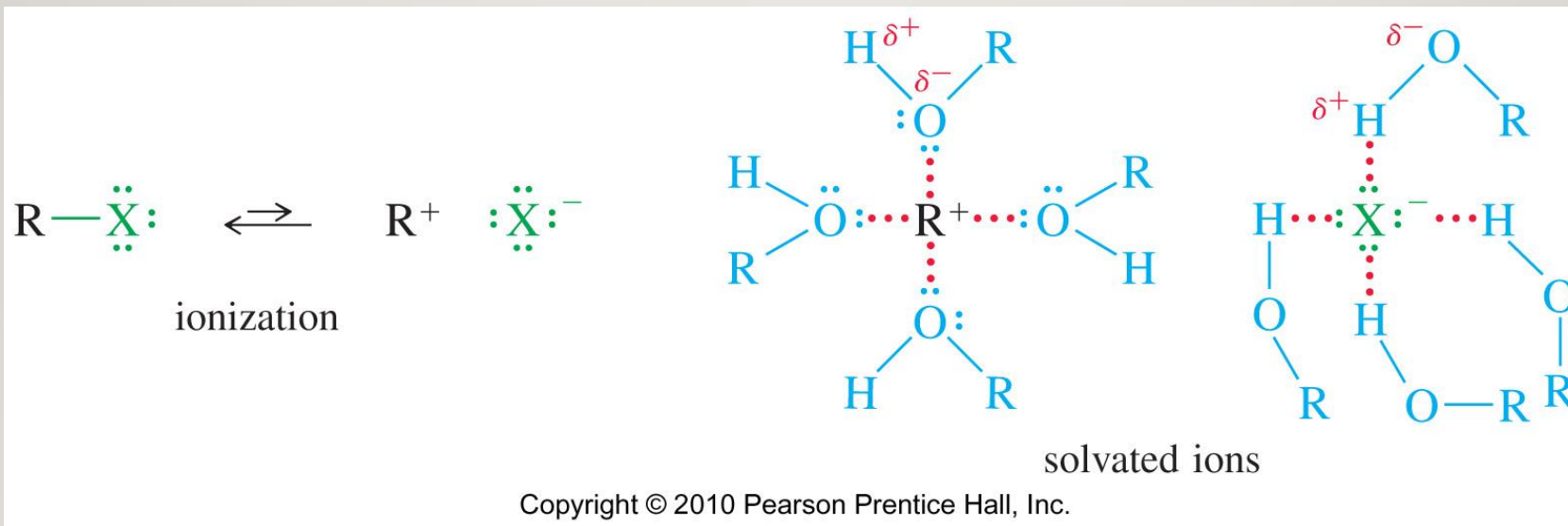
- Gugus alkil memiliki sifat induksi elektron ikatan.
- Ikatan kimia adalah penggunaan 2 elektron secara bersama-sama oleh 2 atom yang saling berikatan.
- Induksi adalah efek dorongan elektron ikatan, namun tidak menyebabkan lepasnya elektron ikatan, tidak ada perpindahan elektron ikatan untuk dimiliki salah satu atom.
- Karbokation, karbon bermuatan positif dapat mengalami stabilisasi oleh efek induksi elektron dari rantai alkil yang terikat.

Efek induksi digambarkan dengan tanda panah pada ikatan.



EFEK SOLVASI

- **Pelarut polar protik** merupakan pelarut terbaik yang bisa digunakan **untuk reaksi S_NI** karena pelarut ini dapat **mensolvasi kedua ion** (karbokation dan gugus pergi) dengan kuat melalui ikatan hidrogen.

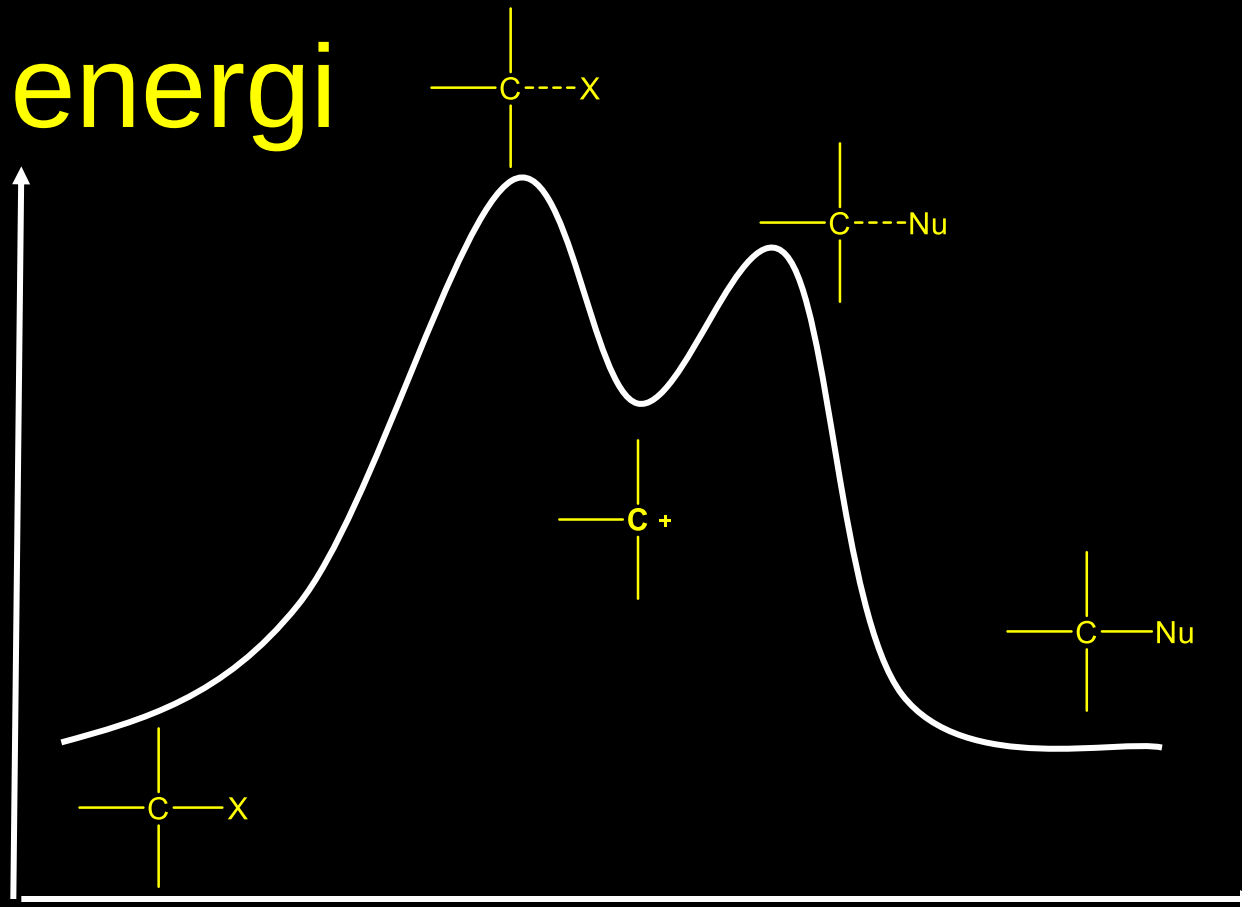


Kinetika Reaksi SN1:

$$V = k[RX]$$

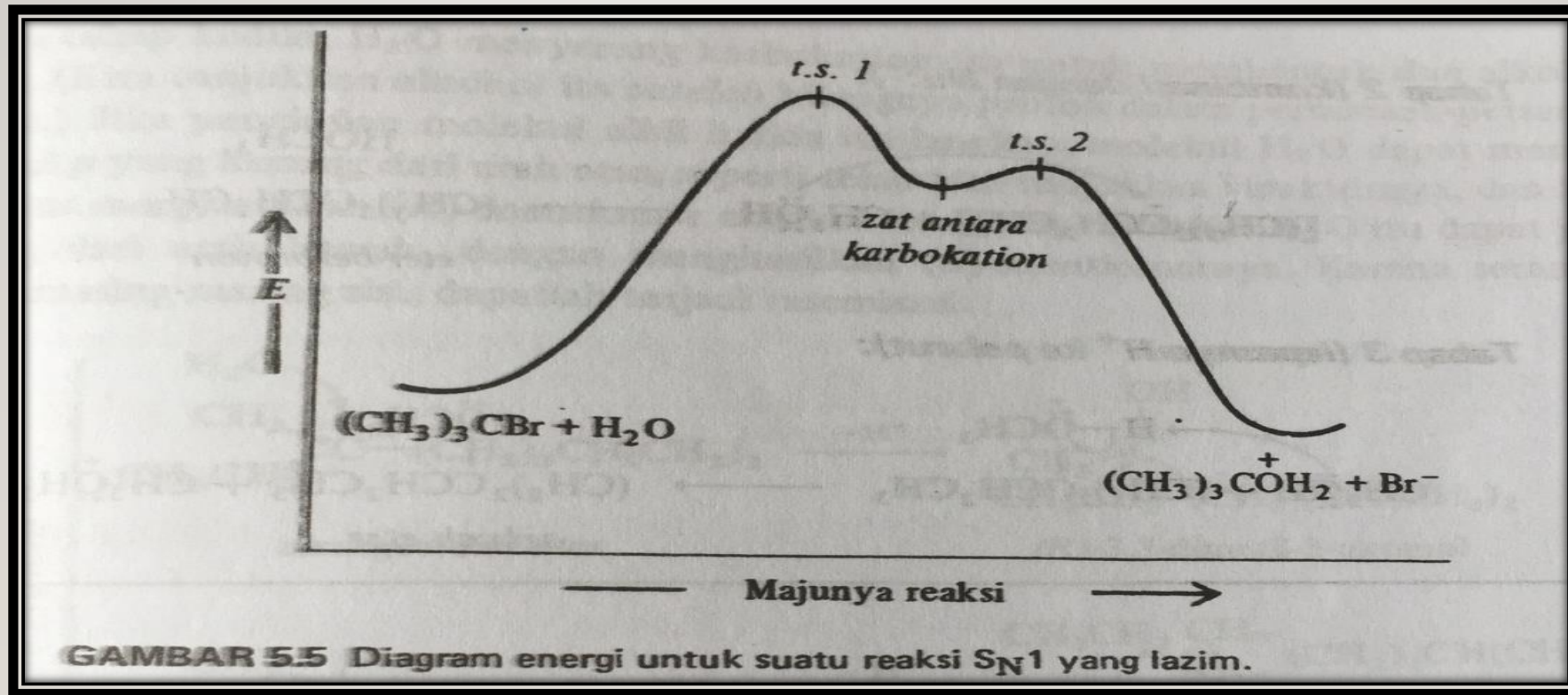
orde pertama dan bergantung pada substrat

Profil energi



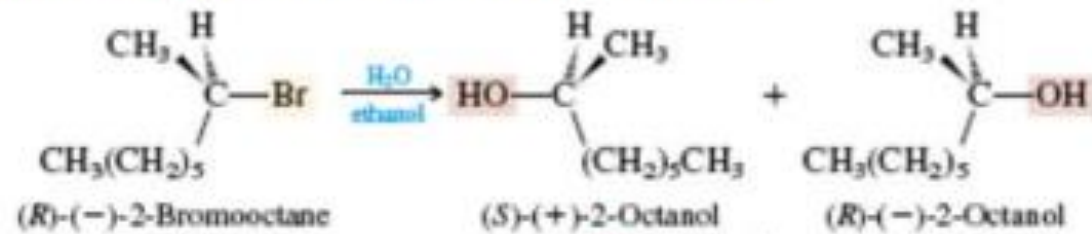
reaksi keseluruhan t-butil bromida dengan air sebenarnya terdiri dari dua reaksi yang terpisah : reaksi S_N1 (ionisasi yang diikuti oleh kombinasi dengan nukleofil dan suatu reaksi asam – basa.

Diagram energi reaksi S_N1:



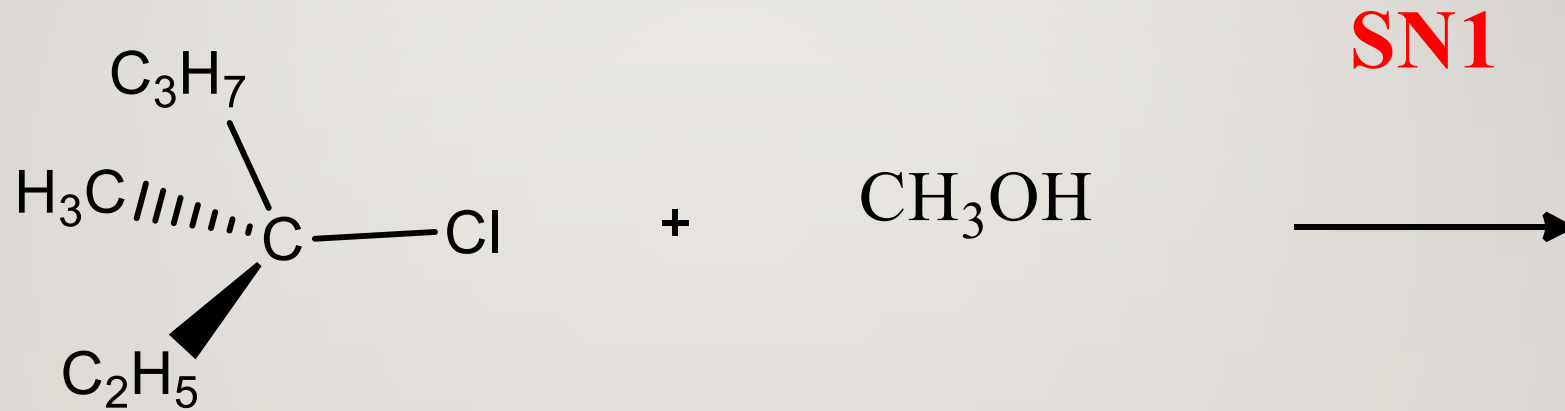
Latihan menggambar tahap-tahap mekanisme reaksi SN1

- Bromo-oktan dan air, dalam solven alkohol.



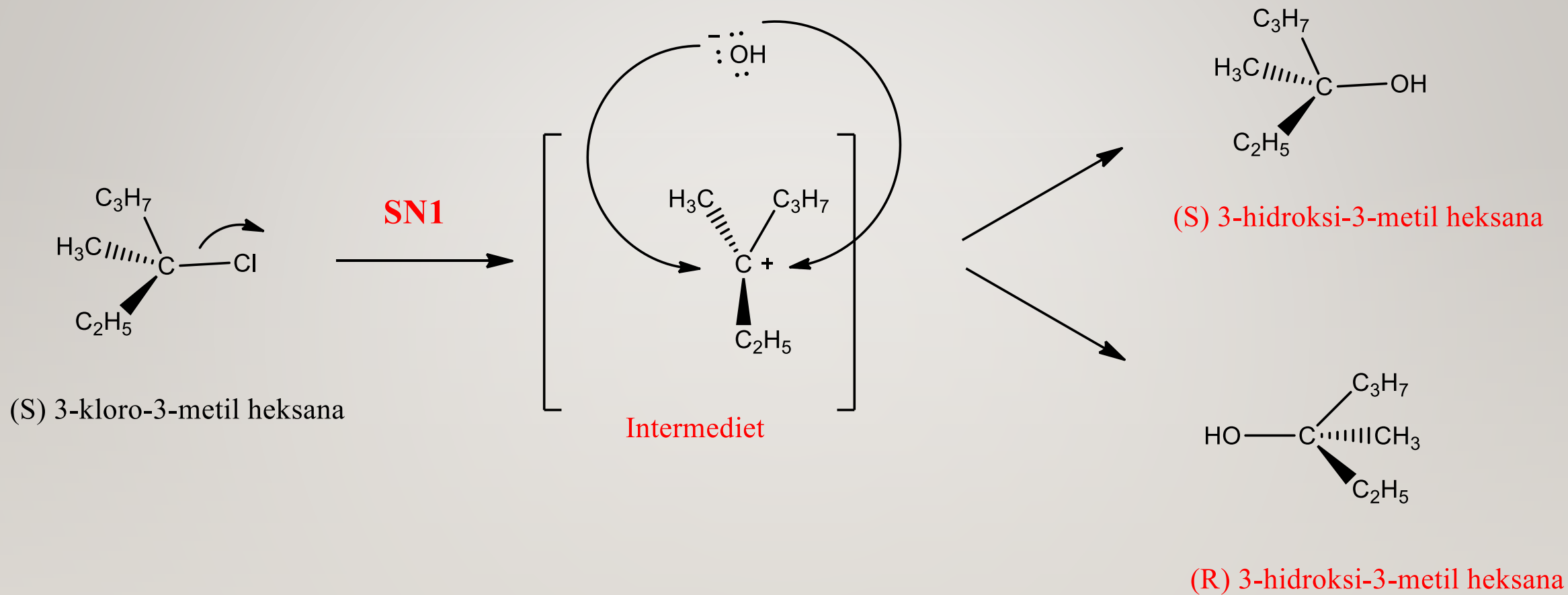
- Manakah dan jelaskan yang lebih mudah terjadi reaksi SN1 antara:
 1. Isopropilbromida dengan isobutilbromida.
 2. Siklopentil iodida dengan 1-metilsiklopentil iodida
 3. Siklopentil Bromida dengan 1-bromo-2,2-dimetilpropana
- Tulis mekanisme reaksi hidrolisis yang terjadi jika tersierbutil klorida bereaksi dengan air.

Tuliskan mekanisme reaksi dari reaksi **SN1** (S) 3-kloro-3-metil heksana dengan etanol



(S) 3-kloro-3-metil heksana

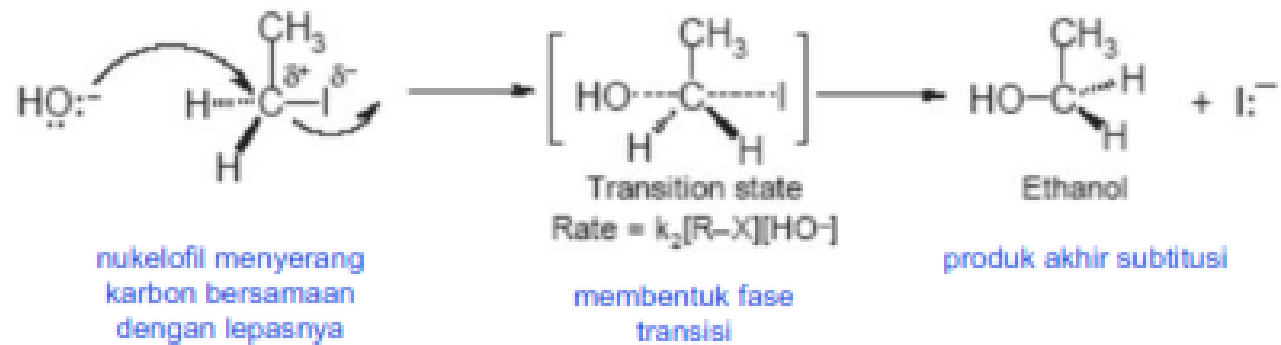
Alkilhalida tersier



MEKANISME SN2



Mechanism.



nukleofil menyerang karbon bersamaan dengan lepasnya leaving group

membentuk fase transisi

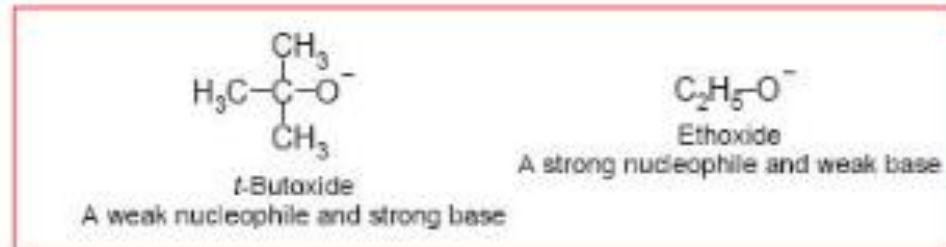
produk akhir substitusi

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi SN2

- Gugus pergi yang baik: gugus pergi yang baik penting untuk reaksi SN1 maupun SN2.
- **Kekuatan relatif nukleofil**: nukleofil yang bermuatan negatif lebih kuat dari nukleofil netral.

Metanol akan bereaksi dengan metil iodida. Demikian pula halnya dengan natrium etoksida. *Mana yang reaksinya lebih cepat?*

- **Efek Sterik** pada nukleofil: nukleofil dengan struktur yang lebih meruah akan terintangi ketika membentuk ikatan tunggal.



*) Sterik: ukuran meruah/besar, sehingga menyulitkan terjadinya reaksi.

S_N2 : KEKUATAN NUKLEOFILIK

- Semakin kuat nukleofil, semakin cepat reaksinya.
- Basa kuat juga merupakan nukleofil kuat, namun tidak semua nukleofil merupakan basa.

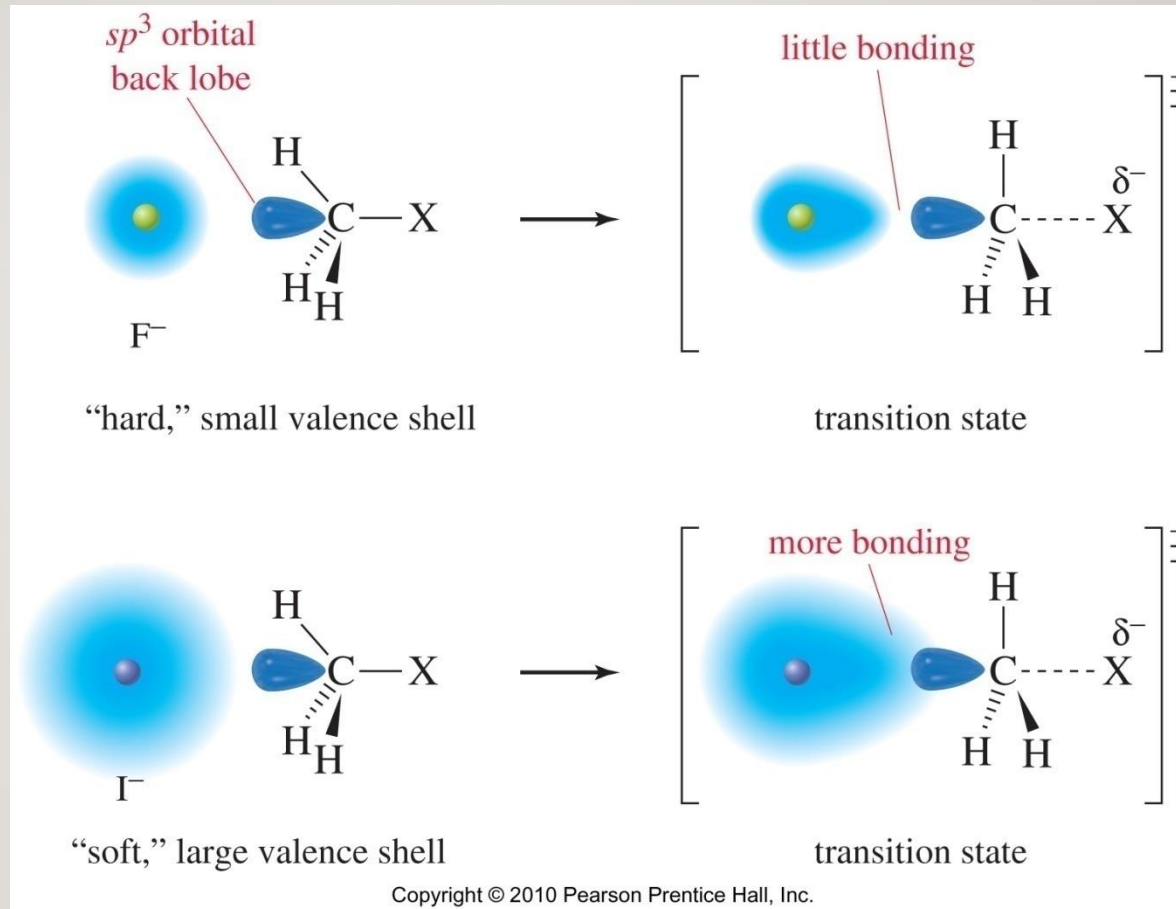
strong nucleophiles	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}:$ $^-\ddot{\text{S}}-\text{H}$ $:\ddot{\text{I}}:^-$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ $^-\text{:C}\equiv\text{N}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}:$ $\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}:^-$	moderate nucleophiles	$:\ddot{\text{Br}}:^-$ $:\text{NH}_3$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{S}}-\text{CH}_3$ $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\ddot{\text{O}}:^- \end{array}$ $:\ddot{\text{F}}:^-$ $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
		weak nucleophiles	

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

KECENDERUNGAN NUKLEOFILISITAS

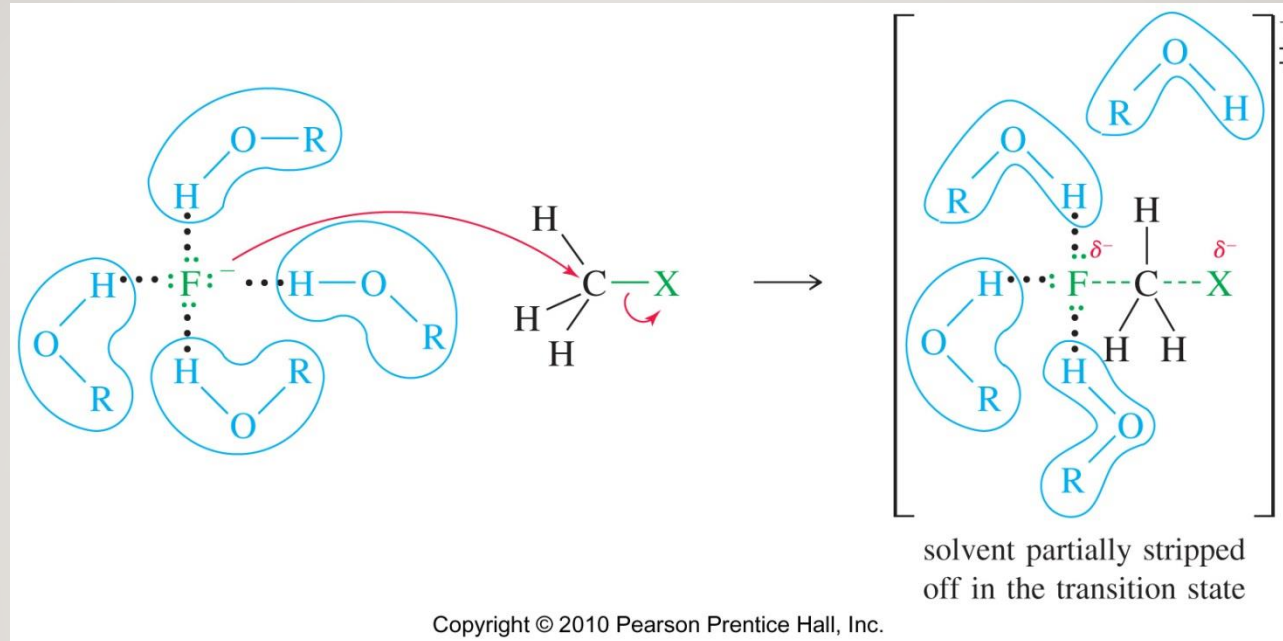
- Suatu nukleofil bermuatan negatif relatif lebih kuat dibandingkan dengan molekul netralnya :
$$\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} \quad \text{HS}^- > \text{H}_2\text{S} \quad \text{NH}_2^- > \text{NH}_3$$
- Nukleofilisitas turun dari kiri ke kanan dalam satu periode:
$$\text{OH}^- > \text{F}^- \quad \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$$
- Nukleofilisitas naik dari atas ke bawah dalam satu periode karena adanya peningkatan polarisabilitas:
$$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$$

EFEK POLARISABILITAS



Atom yang besar memiliki lapisan awan elektron yang lebih besar sehingga dapat bertumpang tindih dengan orbital karbon dari jarak yang lebih jauh.

EFEK PELARUT: PELARUT PROTİK



- Pelarut polar protik memiliki hidrogen asam (O—H atau N—H) yang dapat mensolvasi nukleofil sehingga mengurangi nukleofilisitasnya.
- Nukleofilisitas dalam pelarut protik meningkat seiring dengan meningkatnya ukuran atom.

KEMAMPUAN GUGUS PERGI

Gugus pergi yang bagus adalah:

- Dapat menarik kerapatan elektron sehingga mempolarisasi ikatannya dengan karbon.
- Stabil (bukan merupakan basa yang kuat) ketika meninggalkan senyawa awal.
- Mudah terpolaisasi, sehingga dapat menstabilkan keadaan transisi

Ions:	Cl^-	Br^-	I^-	SO_3R^-	SO_4R^{2-}	PO_4R^{3-}
	halides			sulfonate	sulfate	phosphate
Neutral molecules:	H_2O	ROH	NR_3	PR_3	SR_2	
	water	alcohols	amines	phosphines	sulfides	

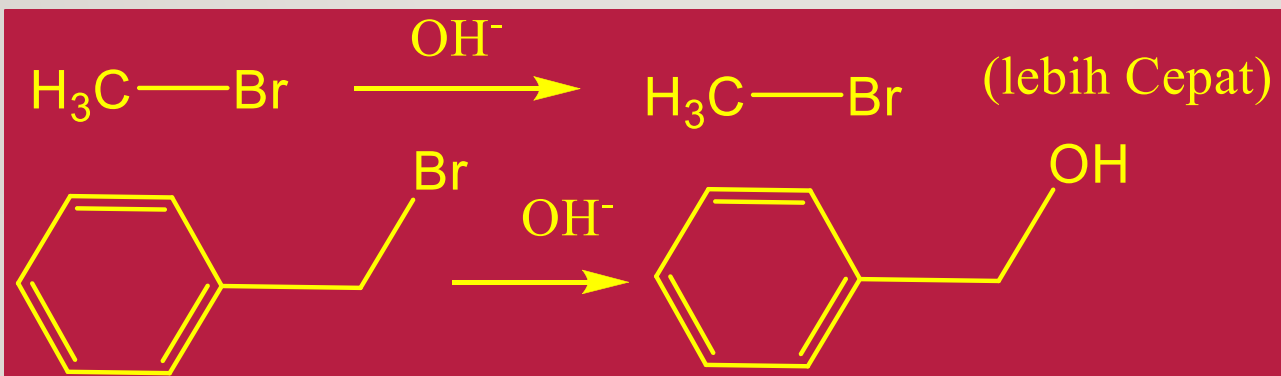
EFEK STERIK RX SN²

➤ Struktur RX: Kepositifan dan halangan sterik

- Makin penuh sesak keadaan struktur RX, energinya makin tinggi, sehingga reaksi akan semakin lambat. Sehingga kecepatan reaksi ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$)

	CH ₃ Cl	MeCH ₂ Cl	Me ₂ CH ₂ Cl	Me ₃ CH ₂ Cl
v: relatif	1	2.7×10^{-2}	4.9×10^{-4}	2.2×10^{-5}

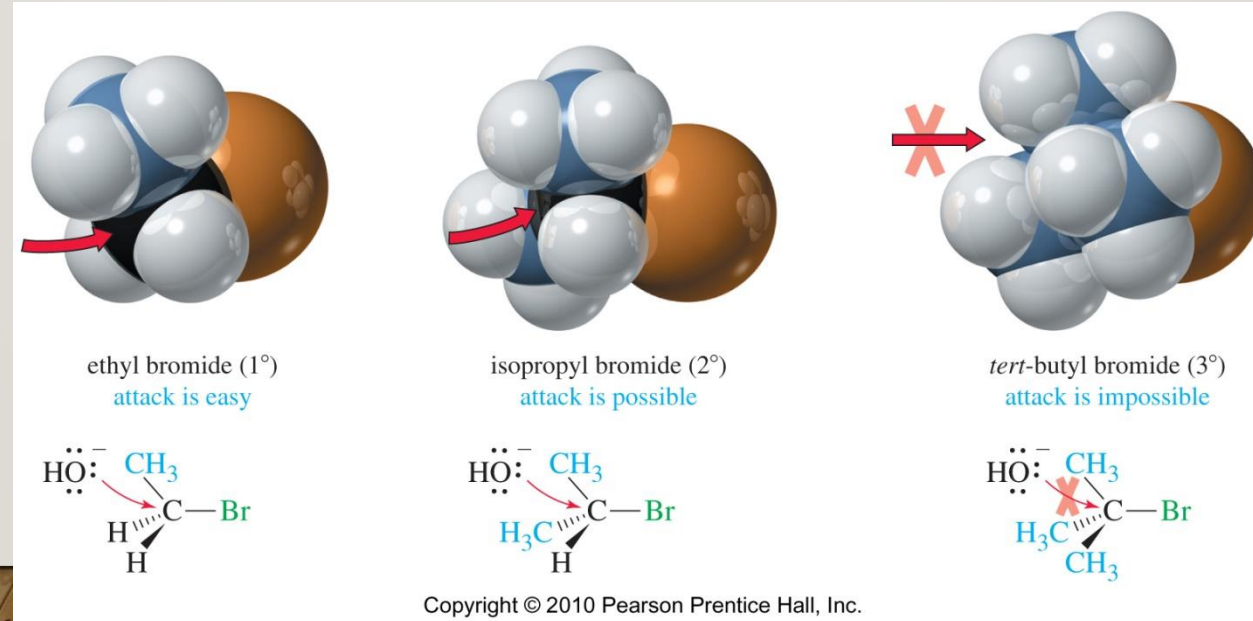
makin besar gugus R, rx semakin lambat karena pereaksi yg akan masuk terhalang oleh sesaknya gugus R pada atom C yang mengikat *leaving group*



- ada pengaruh Sterik
- lebih mudah membentuk karbokation

Efek sterik substrak pada reaksi S_N2

- Nukleofil mendekati substrat dari sisi belakang.
- Orbital pada nukleofil harus bertumpang tindih pada orbital antibinding dari ikatan $C-X$ sp^3 .



Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi S_N2

- **Efek sterik** substrat: elektrofil yang lebih meruah akan menyulitkan substitusi oleh nukleofil pada reaksi S_N2

Relative rates for S_N2 : methyl halides > 1° > 2° > 3° alkyl halides.

Makin sterik (sesak) keadaan struktur R-X, energinya makin tinggi, sehingga reaksi akan semakin lambat. Sehingga kecepatan reaksi (1° > 2° > 3°)

	CH ₃ Cl	MeCH ₂ Cl	Me ₂ CH ₂ Cl	Me ₃ CH ₂ Cl
kecepatan relatif :	1	2.7x10 ⁻²	4.9x10 ⁻⁴	2.2x10 ⁻⁵

makin besar gugus R, reaksi semakin lambat karena pereaksi yg akan masuk terhalang oleh sesaknya gugus R pada atom C yang mengikat *leaving group*

➤ Dari jenis X: *leaving Group*

- $\text{C-F} < \text{C-Cl} < \text{C-Br} < \text{C-I}$

faktor kebasaan dan kenukleofilan (*tidak selalu sejalan*)

kebasaan: kemampuan menarik elektron

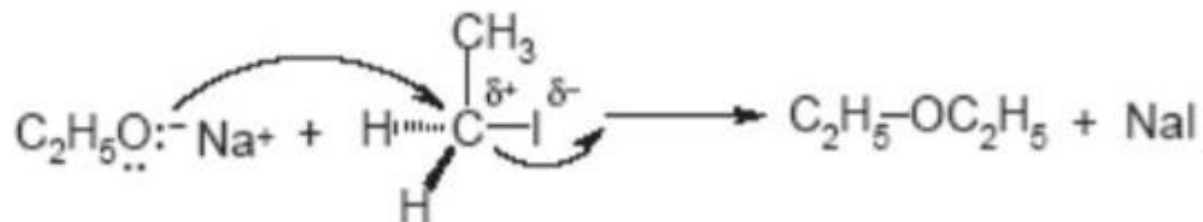
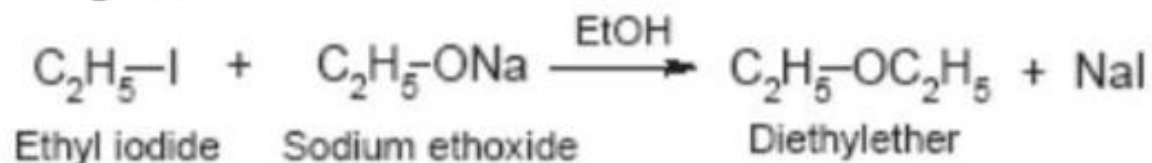
kenukleofilan: kemampuan menyerang inti/*nukleus*

➤ Lingkungan

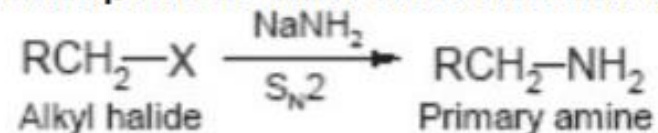
- Tidak terlalu dipengaruhi oleh kepolaran

Beberapa contoh reaksi SN2

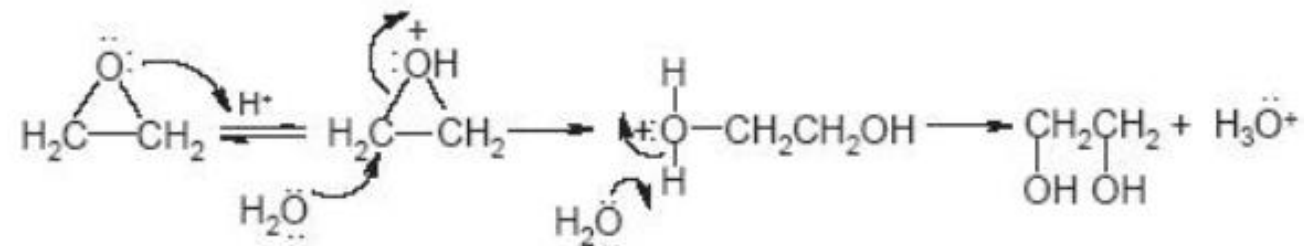
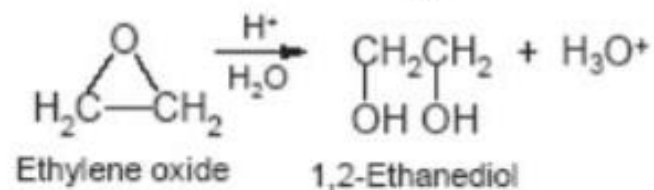
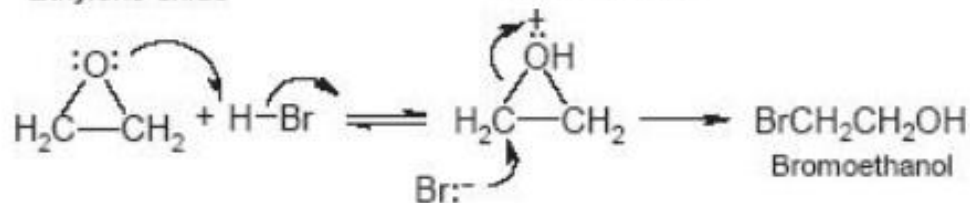
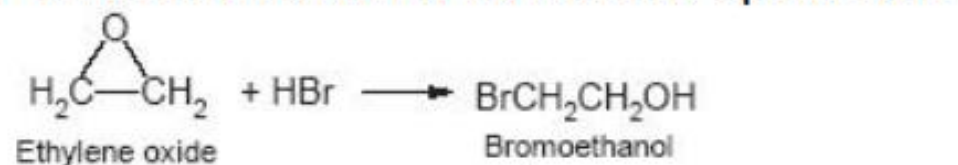
- Pembuatan eter dari suatu alkil halida: Sintesis Williamson. Reaksi ini terbatas hanya untuk alkil halida primer, sementara alkil halida lain akan lebih cenderung mengalami reaksi eliminasi.



- Pembuatan amina primer dari alkil halida: berlangsung secara SN2



- Pembuatan alkohol dari suatu epoksida :



Latihan menggambar tahap-tahap mekanisme reaksi SN2

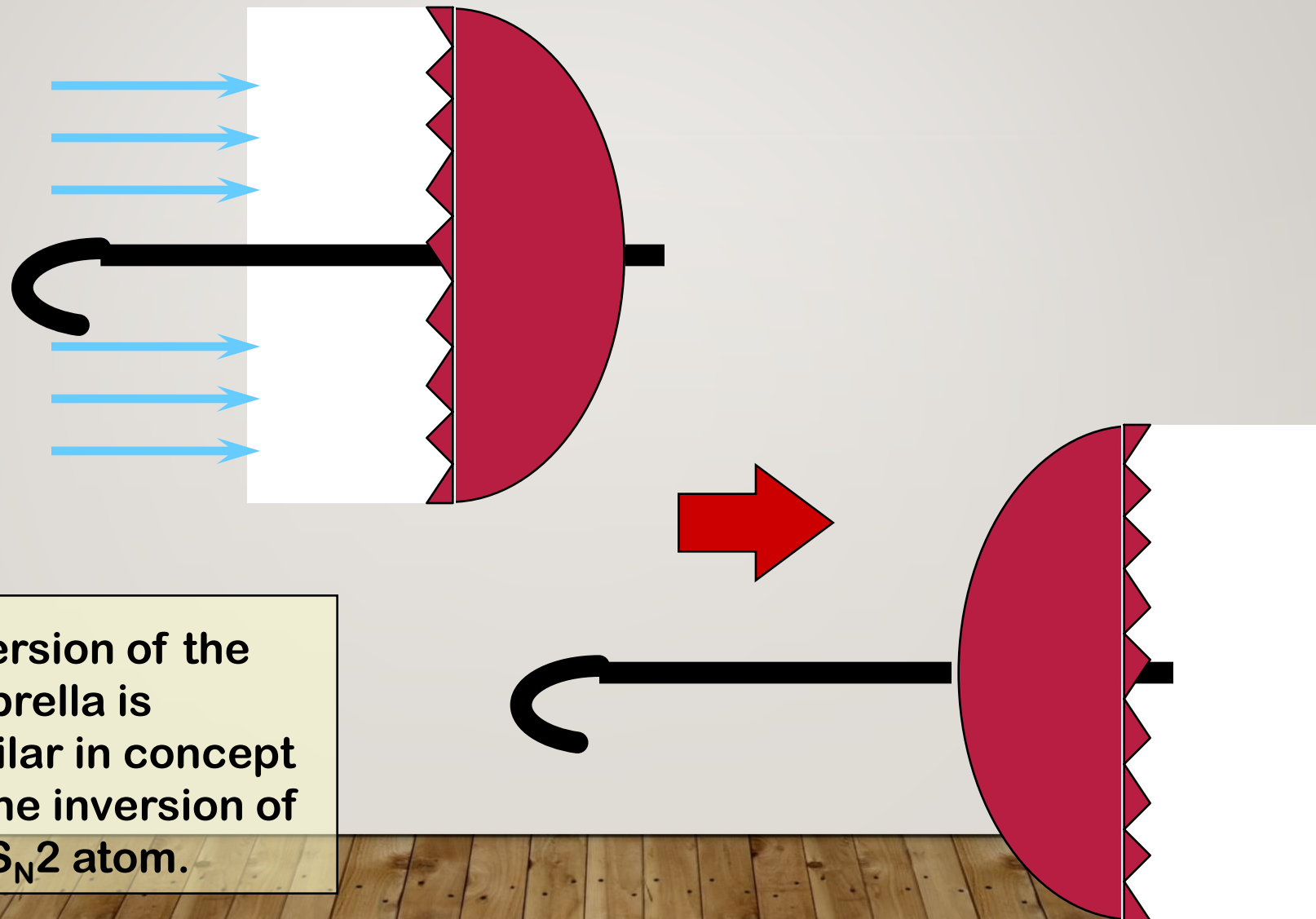
- (s)-2-Bromooktana dan hidroksida (dari NaOH), dalam solven alkohol-air.



- Manakah dan jelaskan yang lebih mudah terjadi reaksi SN2 antara:
 1. 1-kloroheksana dengan sikloheksana.
 2. 1-bromopentana dengan 3-bromopentana
 3. 2-bromo-2-metilheksana dengan 2-bromo-5-metilheksana

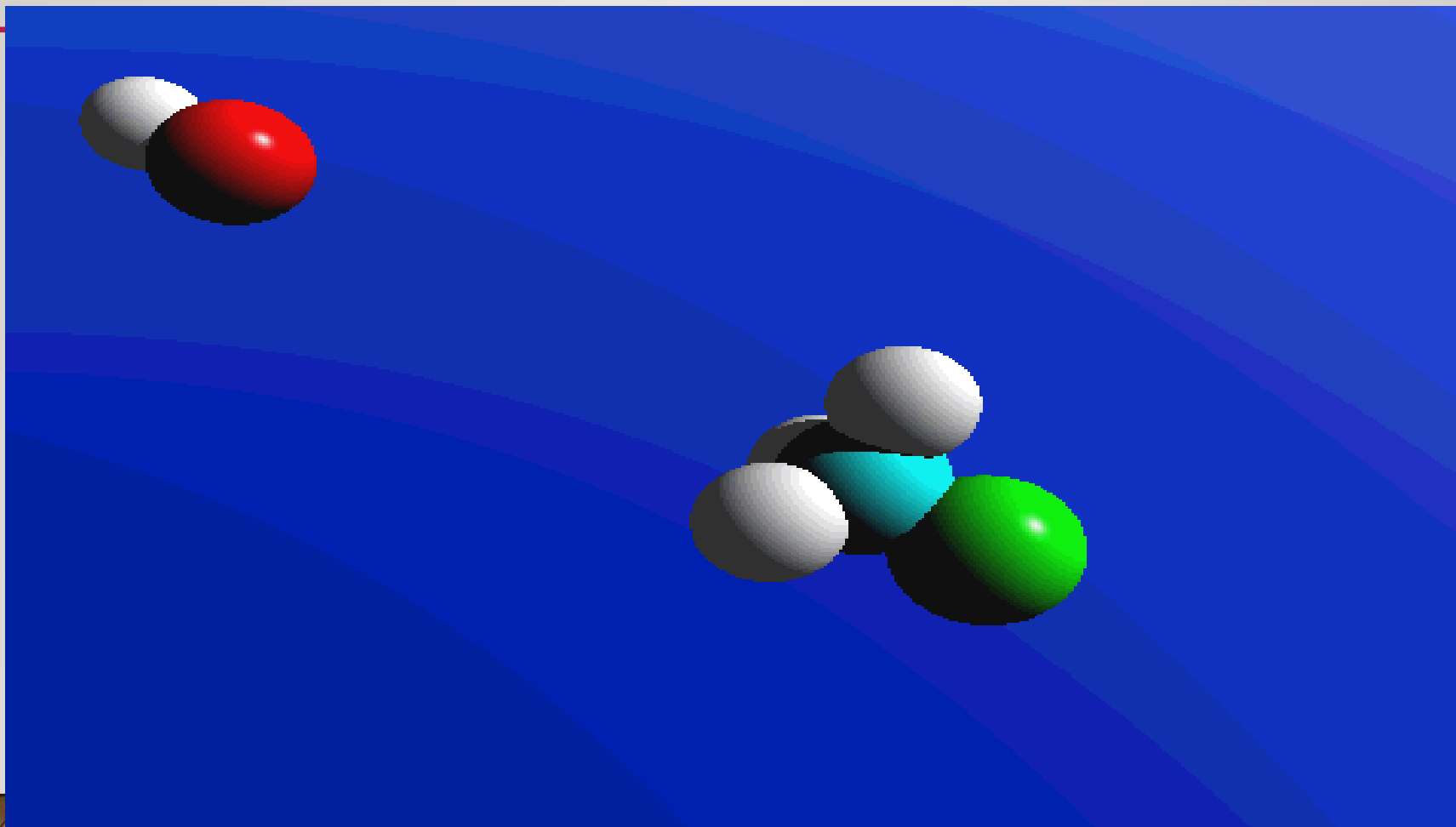
CONCEPTUAL ANALOGY 2

INVERSION OF AN UMBRELLA IN THE WIND

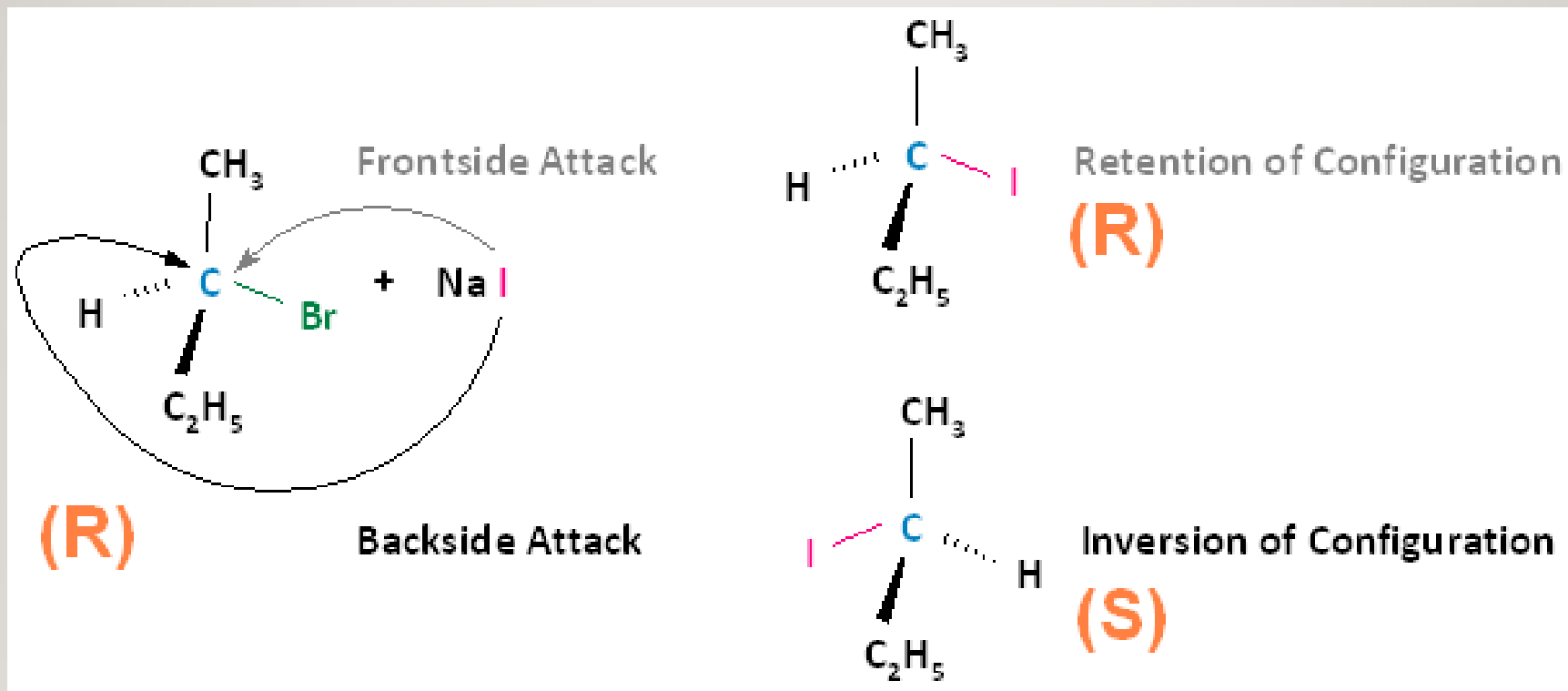


Inversion of the umbrella is similar in concept to the inversion of an S_N2 atom.

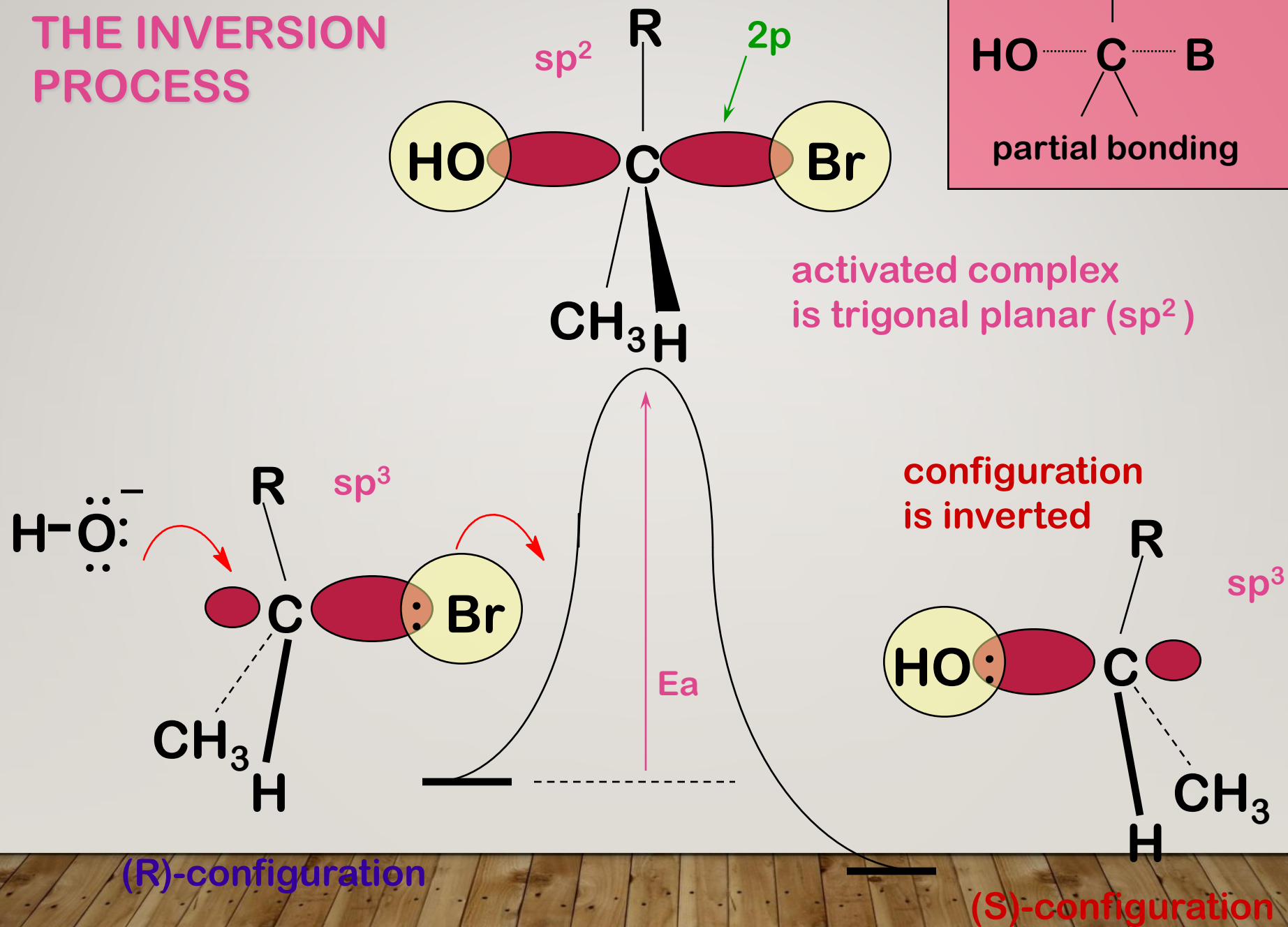
ANIMASI REAKSI S_N2



Arah serangan nukleofil



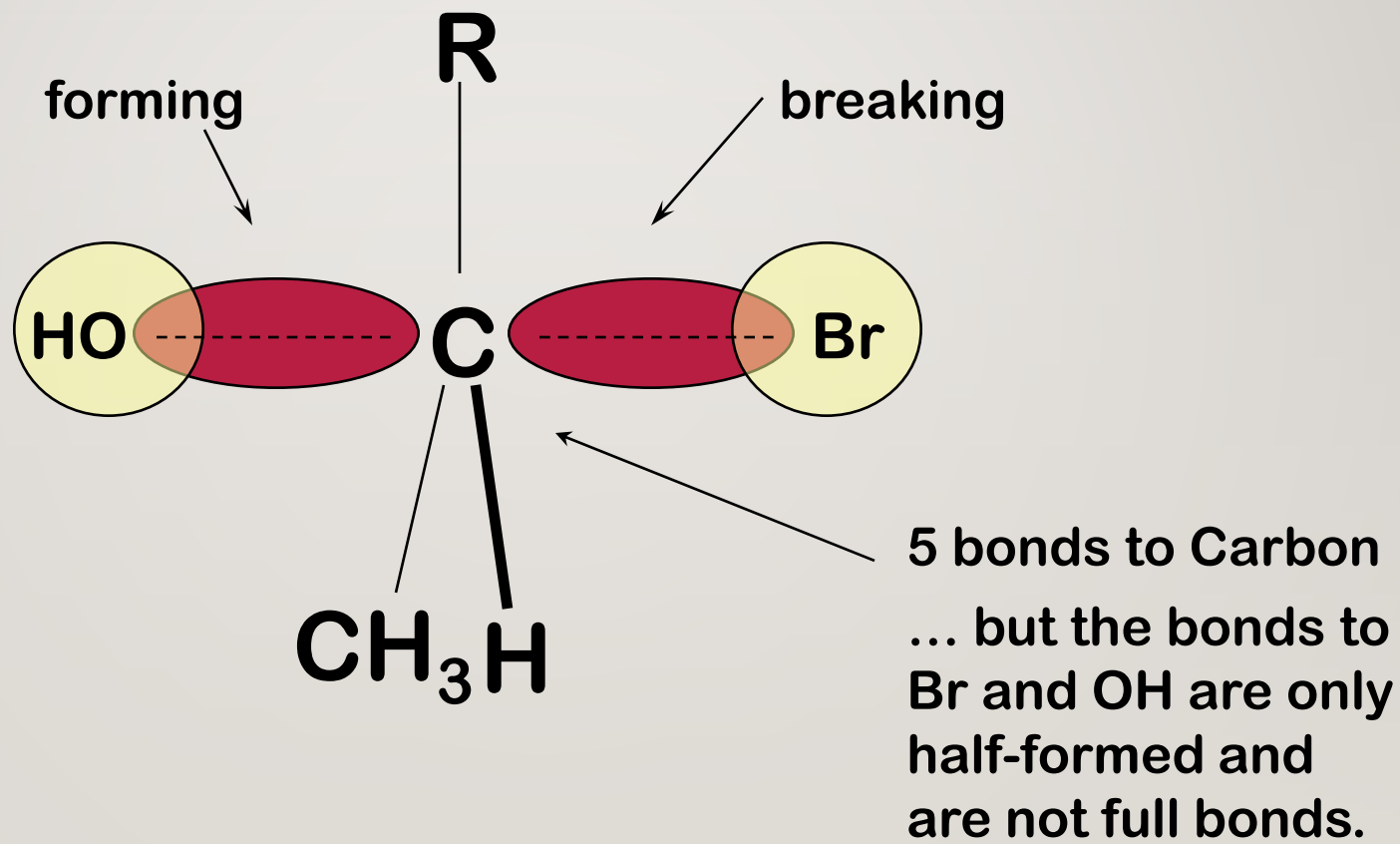
THE INVERSION PROCESS



ACTIVATED COMPLEX FOR S_N2

MIDPOINT OF THE REACTION

trigonal planar (sp²)



NOT A STABLE SPECIES

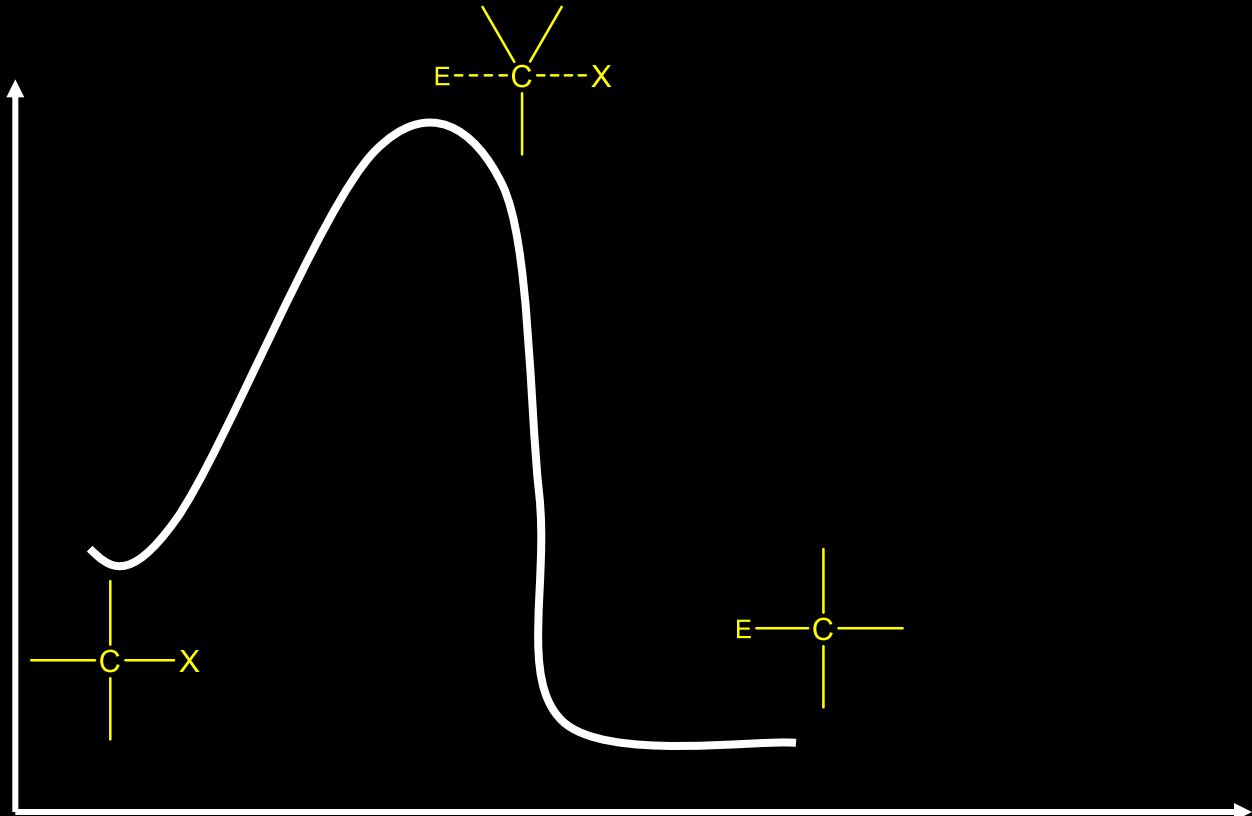
Kinetika Reaksi SN2:

$$V = k_2 [RX] [Y^-]$$

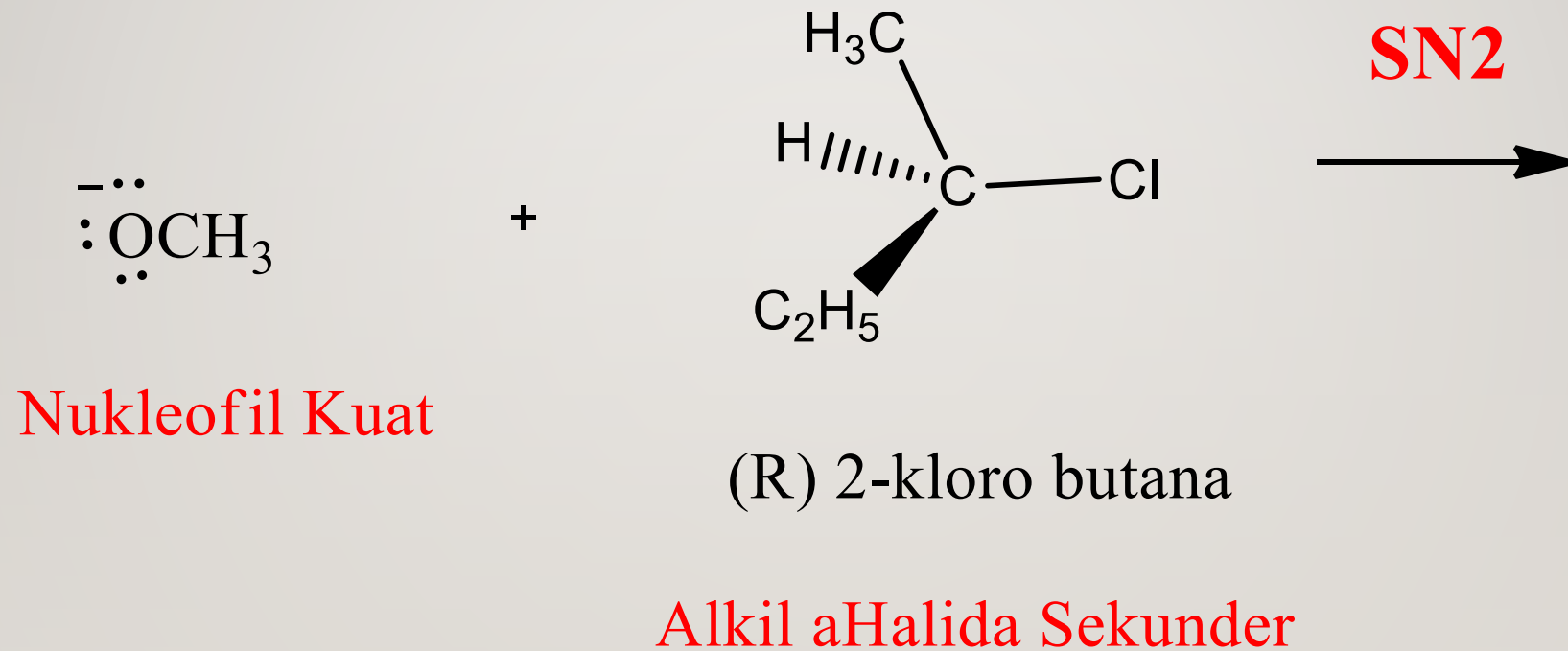
orde kedua

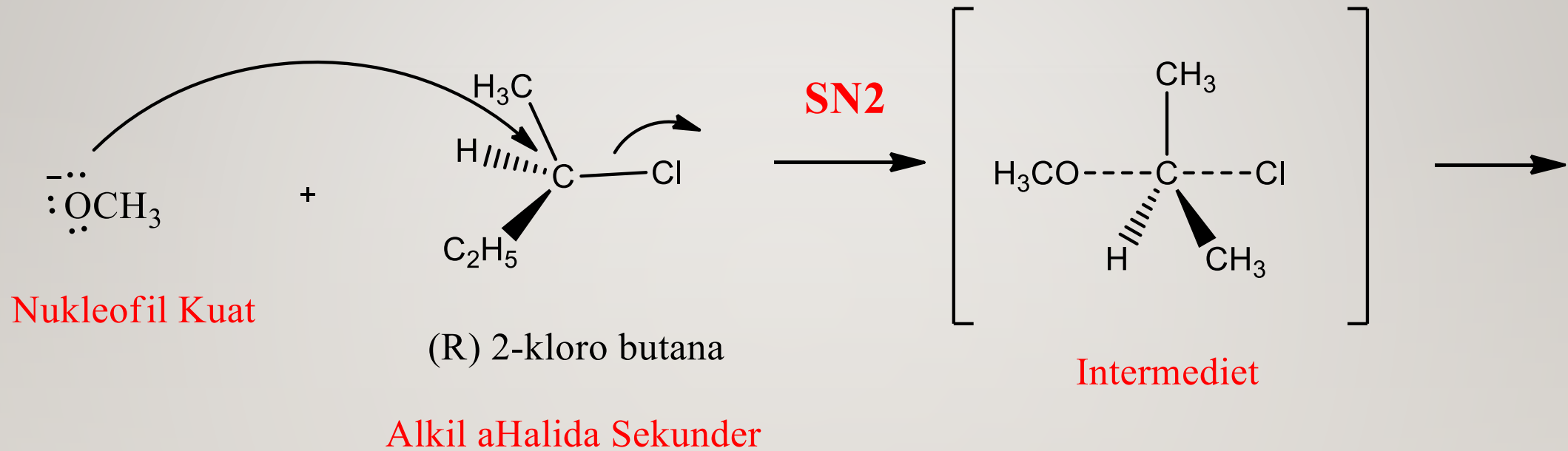
bergantung pada substrat dan pereaksi

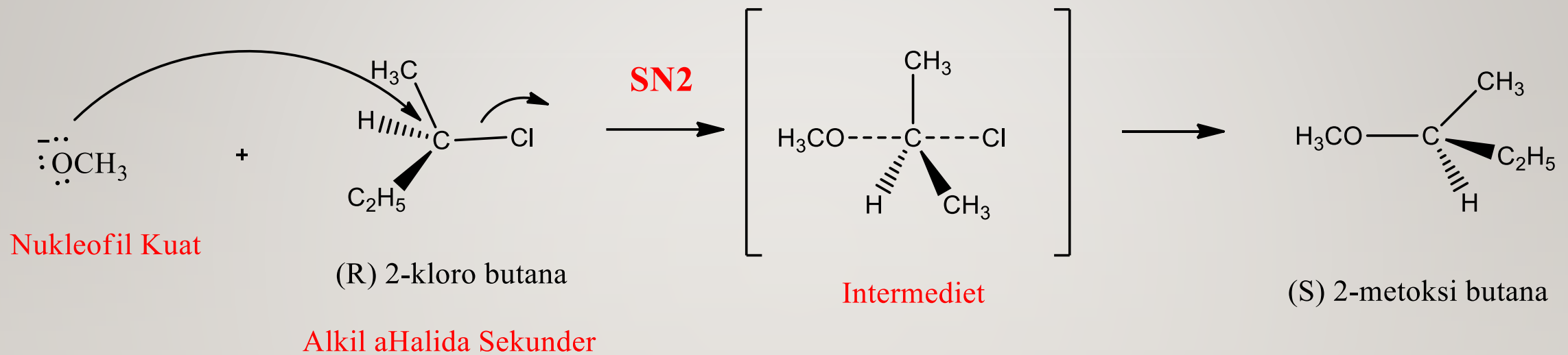
➤ Profil Energi



Tuliskan mekanisme reaksi (yang menunjukkan stereo kimia dengan menggunakan rumus dimensional) untuk reaksi **SN2** dari (R)-2-kloro butana dengan $^-OCH_3$







Perbandingan S_N^1 dan S_N^2

	S_N^2	S_N^1
Struktur RX		
Primer or CH_3	terjadi	Tidak
2°	kadang2	Kadang2
3°	tidak	Terjadi
stereokimia	inversi	Rasemisasi
Nu^-	Anion (disukai)	Netral (disukai)
Pelarut	Sedikit dipengaruhi kepolaran	Kec. Sangat dipengaruhi kepolaran

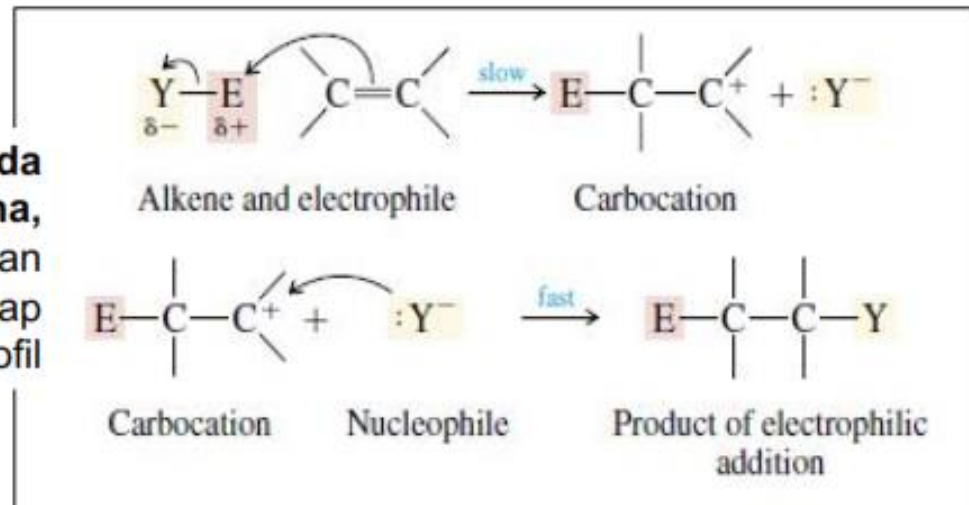
MEKANISME S_N1 ATAU S_N2 ?

S_N2	S_N1
$CH_3X > 1^\circ > 2^\circ$	$3^\circ > 2^\circ$
Nukleofil kuat	Nukleofil lemah (dapat juga berupa molekul pelarut)
Pelarut polar aprotik	Pelarut polar protik
$\text{laju} = k[\text{alil halida}][\text{Nuk}]$	$\text{laju} = k[\text{alkil halida}]$
Inversi pada karbon kiral	rasemisasi
Tidak ada penataan ulang	Terbentuk produk hasil penataan ulang

SUBSTITUSI ELEKTROFILIK (SE) Aromatik

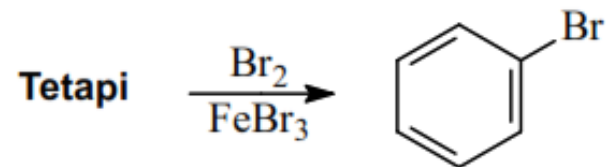
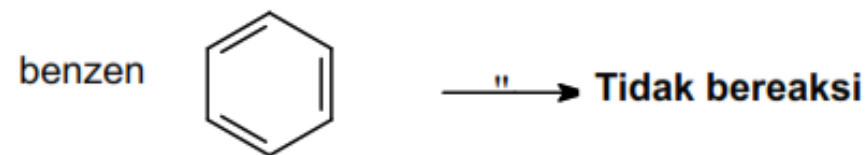
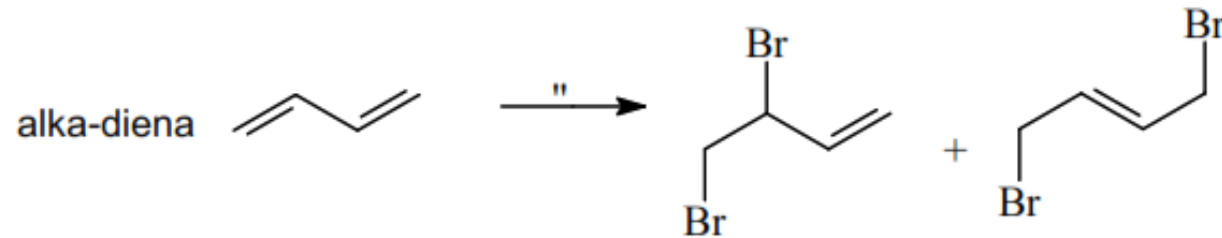
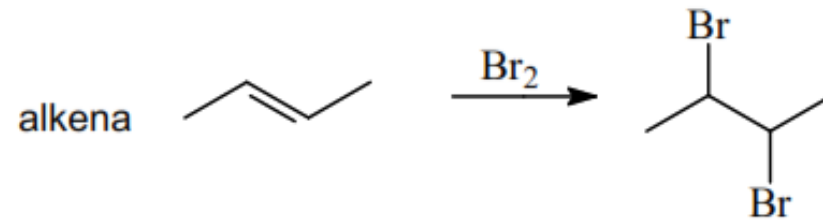
- Reaksi senyawa karbon ikatan rangkap dengan elektrofil (E^+):
 - Senyawa karbon rangkap alifatik (alkena)
 - Senyawa karbon aromatik (ikatan rangkap selang seling, seperti benzen)
- Alkena + elektrofil $\rightarrow$ mengalami reaksi adisi.
- Aromatik + elektrofil $\rightarrow$ mengalami **reaksi substitusi (SE)**.

Reaksi adisi elektrofilik pada alkena,
ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal karena menangkap elektrofil

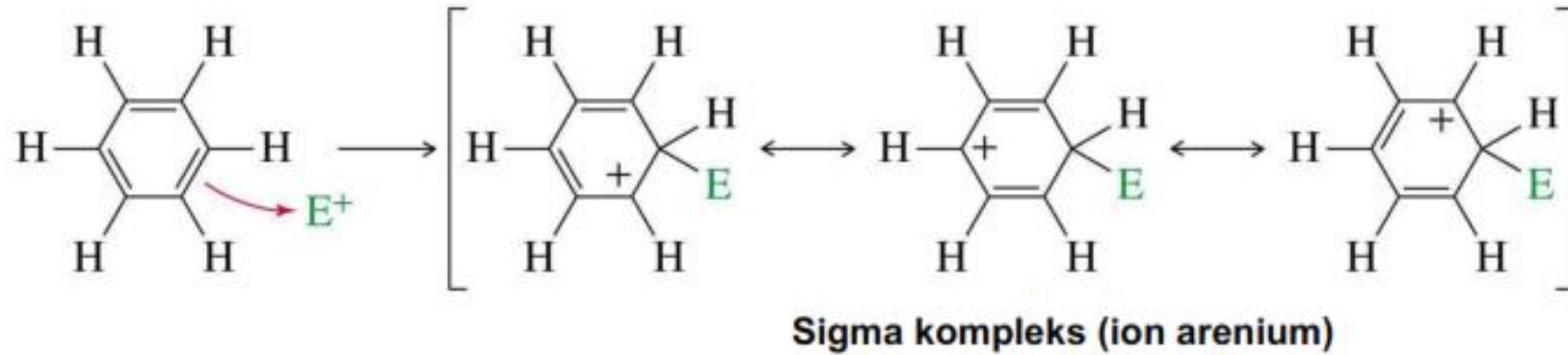


Stabilitas Benzen

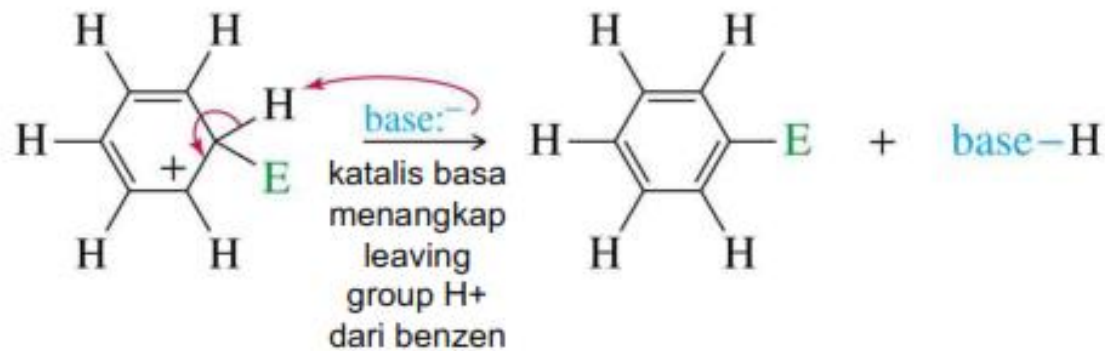
Ikatan rangkap pada benzen tidak bereaksi seperti pada alkena:



Tahap 1 : Serangan E^+ membentuk sigma kompleks



Tahap 2 : lepasnya proton pada sigma kompleks membentuk produk substitusi



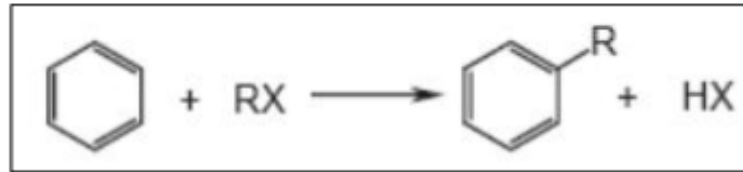
Elektrofil

- Elektrofil yang bereaksi dengan benzen dapat berupa:
 - Alkil (dari alkil halida R-X)
 - Asil ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ dari asil halida $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{X}$)
 - Halogen (dari senyawa golongan halogen, seperti Br₂, Cl₂, I₂, dengan katalis Fe-halida)
 - Nitro (NO₂, dari asam nitrat, dengan katalis asam sulfat)
 - Sulfo (dari sulfur trioksida, dengan katalis asam sulfat)

Berlatihlah menggambarkan (tuliskan tangan) mekanisme reaksi SE, alkilasi, asilasi, halogenasi, nitrasi, sulfonasi, yang dicontohkan pada slide berikutnya. Supaya dapat memahami tahap-tahapnya dengan menggambar tahap demi tahap.

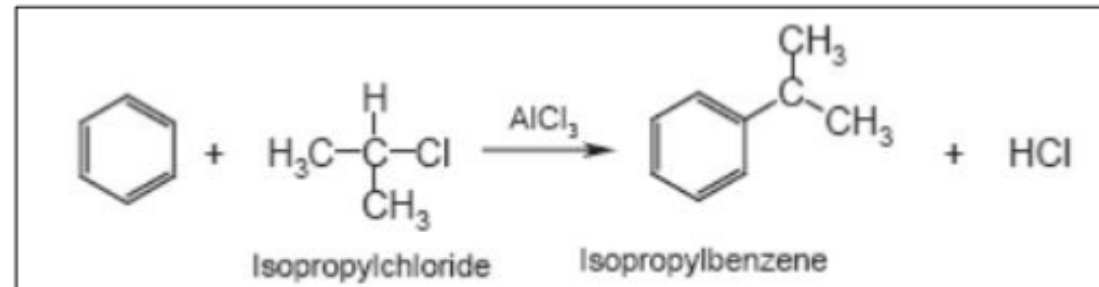
Mekanisme Alkilasi

Friedel-Crafts

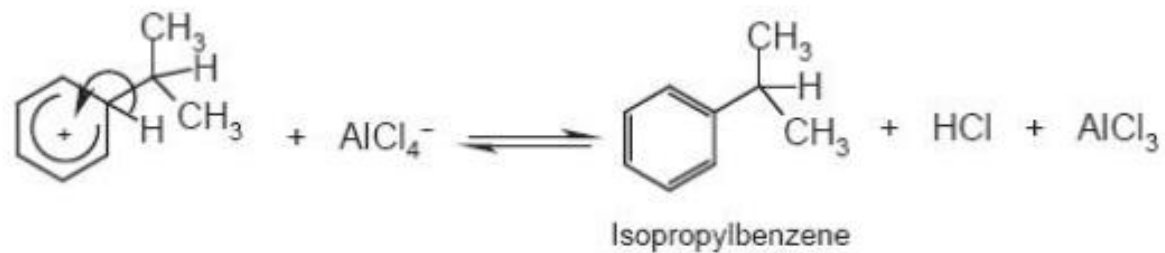
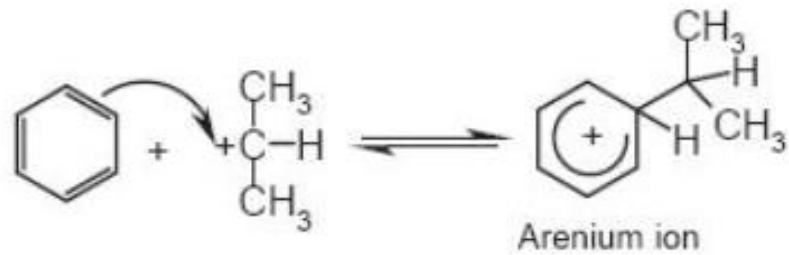
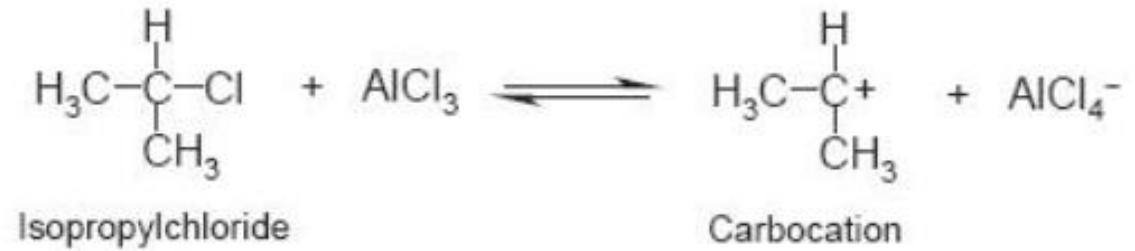


- Alkilasi FC terbatas pada penggunaan alkil halida sebagai substrat.
- Alkilasi FC tidak akan berlangsung jika cincin aromatik tersubstitusi oleh gugus penarik elektron yang kuat seperti -NO₂, -CN, -CHO, -COR, -NH₂, -NHR, -NR₂

Contoh alkilasi:



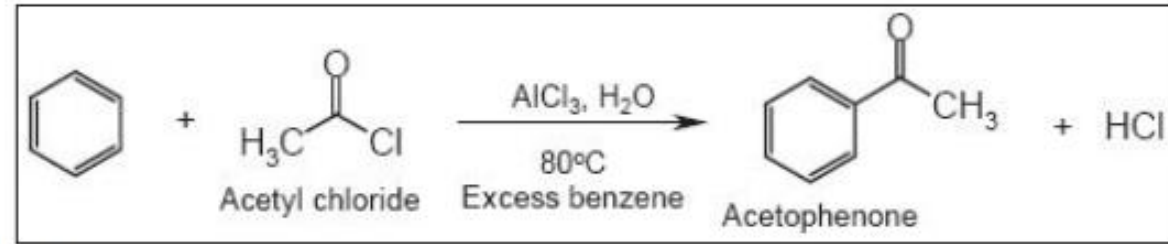
Mekanisme alkilasi:



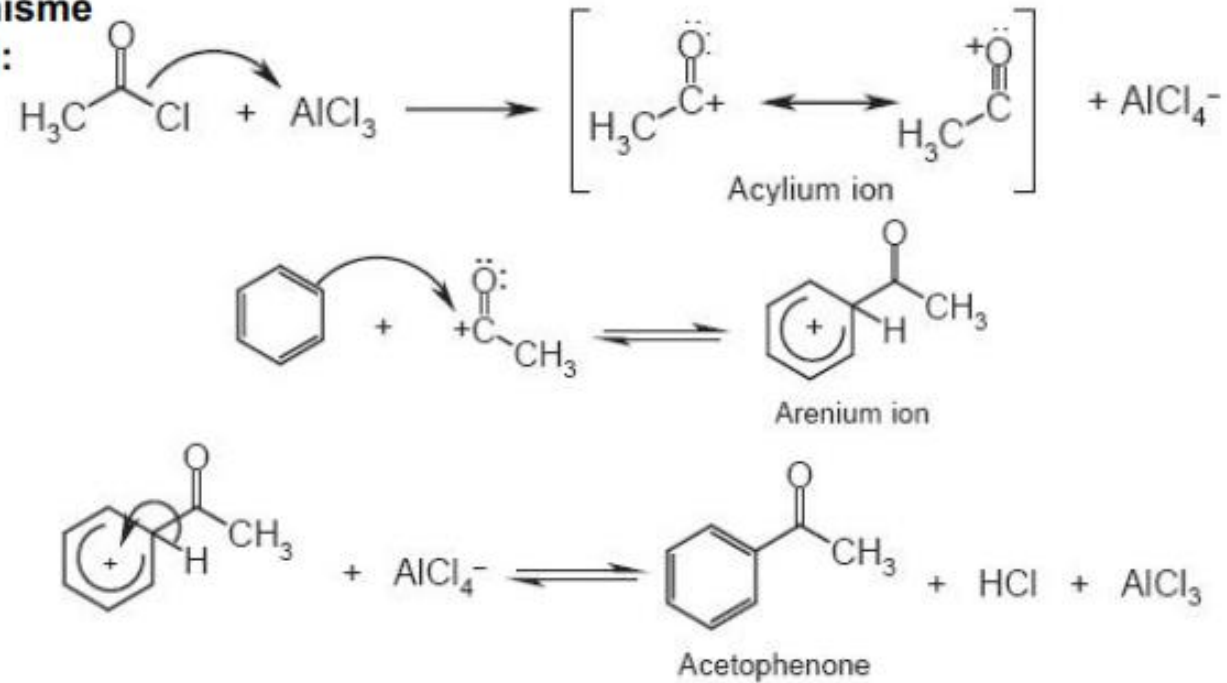
Mekanisme Asilasi

Contoh asilasi:

Friedel Crafts

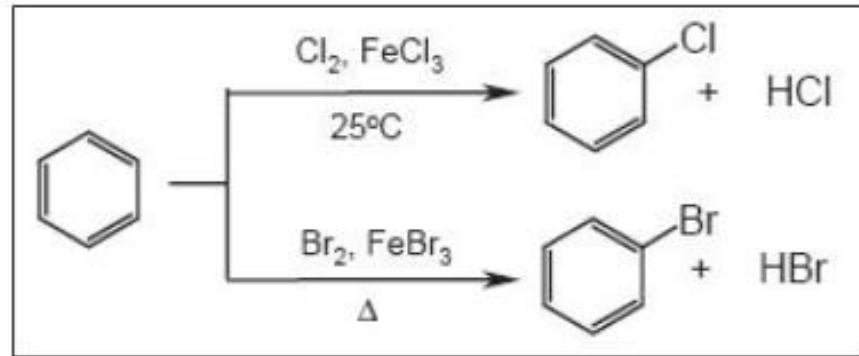


Mekanisme asilasi:

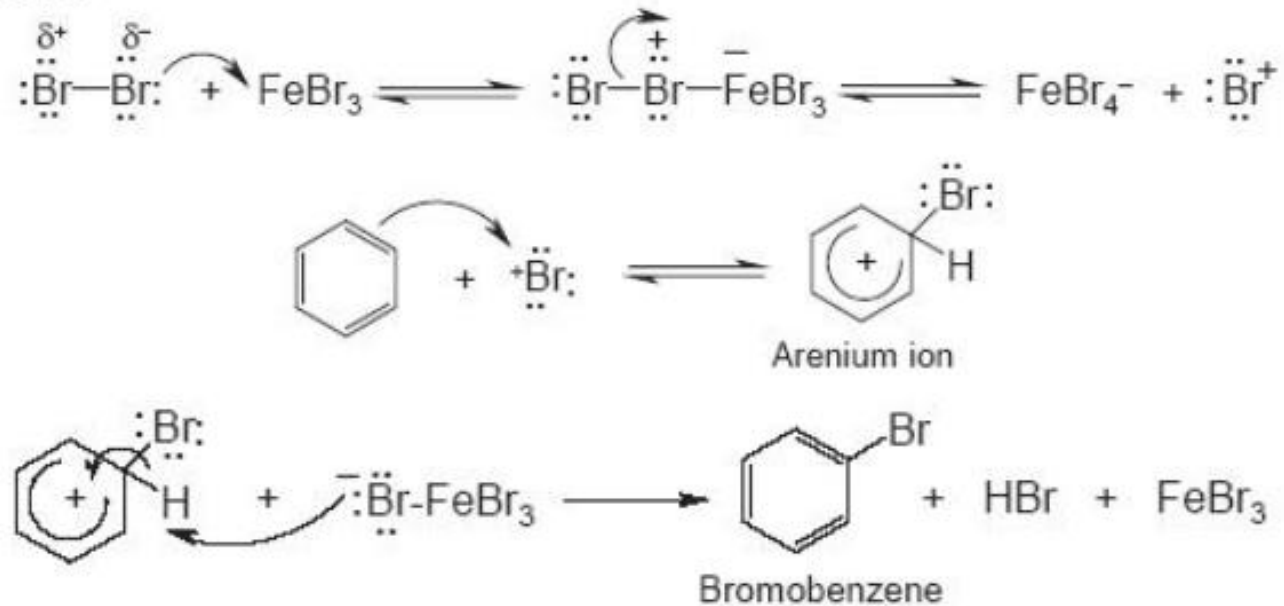


Mekanisme Halogenasi

Contoh
halogenasi:

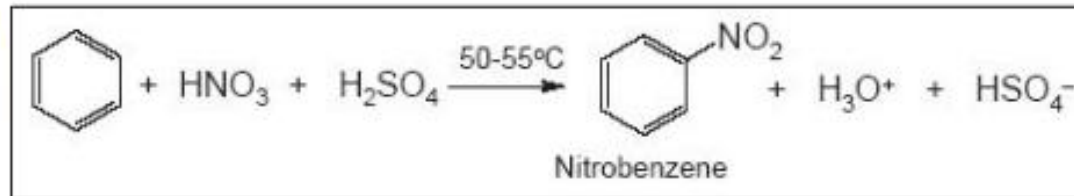


Mekanisme
halogenasi:

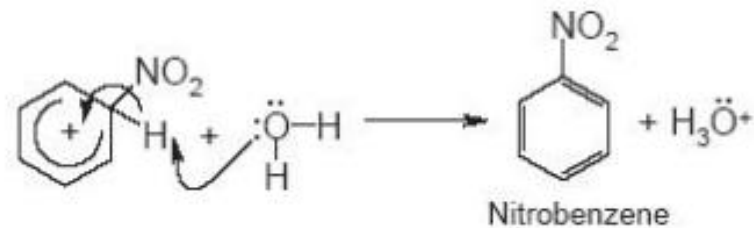
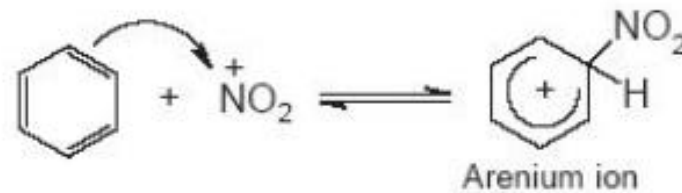
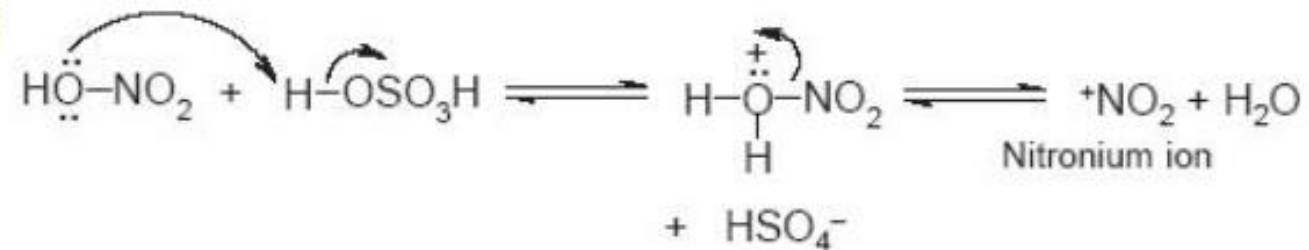


Mekanisme Nitration

Contoh
nitration:

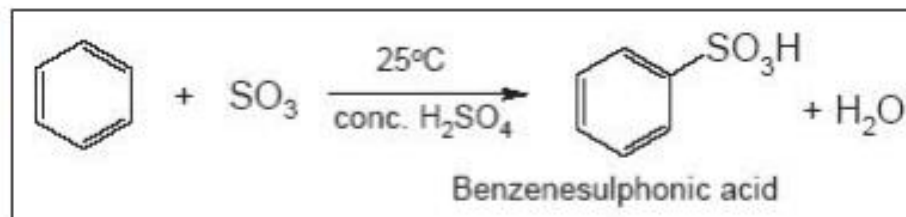


Mekanisme
nitration:

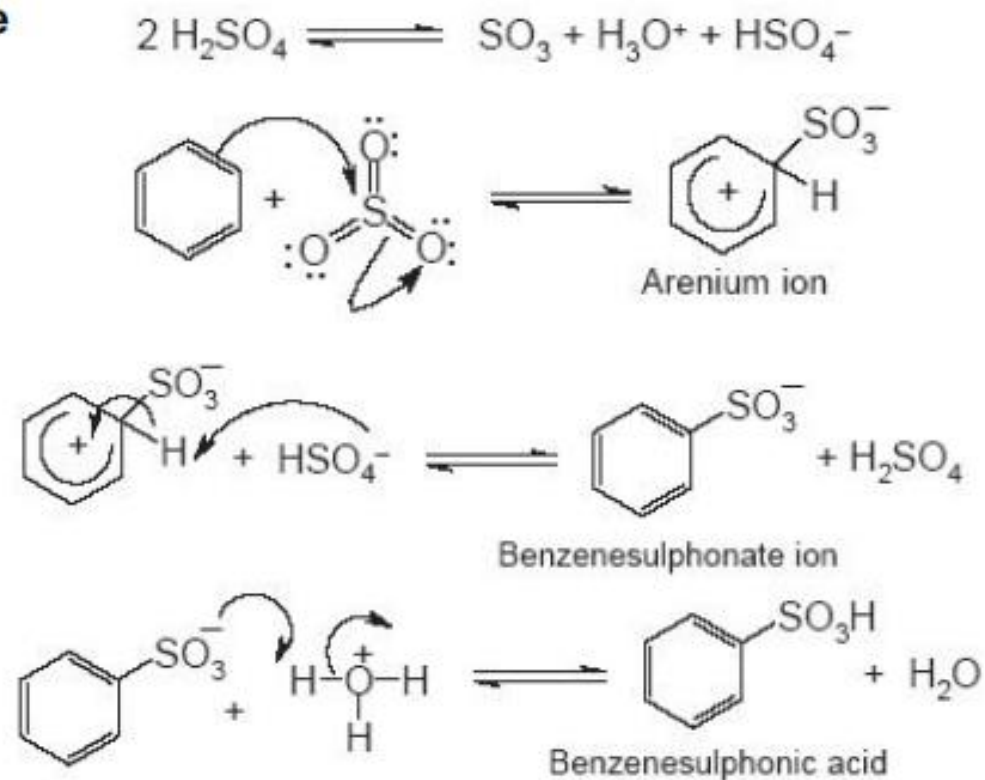


Mekanisme Sulfonasi

Contoh sulfonasi:



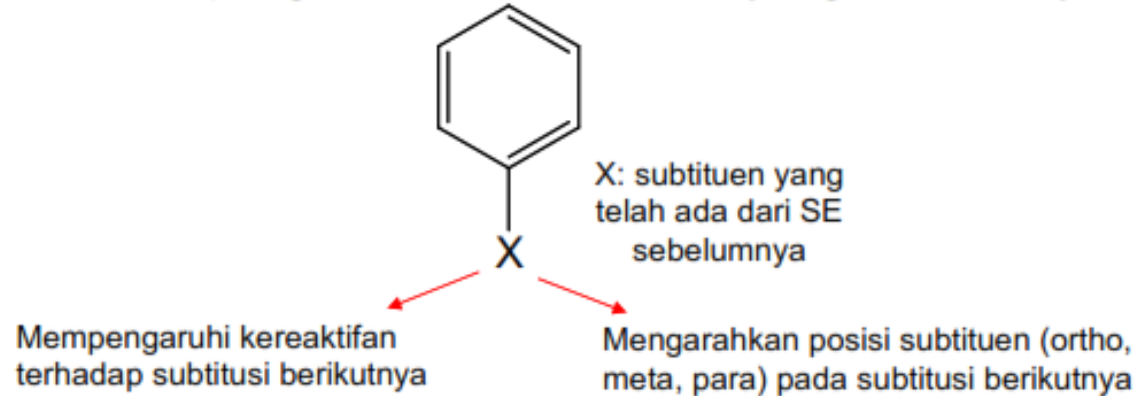
Mekanisme sulfonasi:



SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

ke-2 pada cincin benzen

- Sifat SE ke-2 dipengaruhi oleh substituen yang sebelumnya telah ada.



- Substituen yang telah ada, dapat memiliki sifat/pengaruh elektronik terhadap cincin benzen:
 - **Induksi**, dorongan elektron ikatan
 - **Resonansi**, perpindahan elektron ikatan rangkap, dapat melibatkan lone pair elektron.
 - **Hiperkonjugasi**, perpindahan elektron dengan melibatkan pemutusan ikatan sigma untuk membentuk ikatan rangkap. Membutuhkan kehadiran hidrogen pada karbon- α pada sistem tak jenuh (mengandung ikatan rangkap)

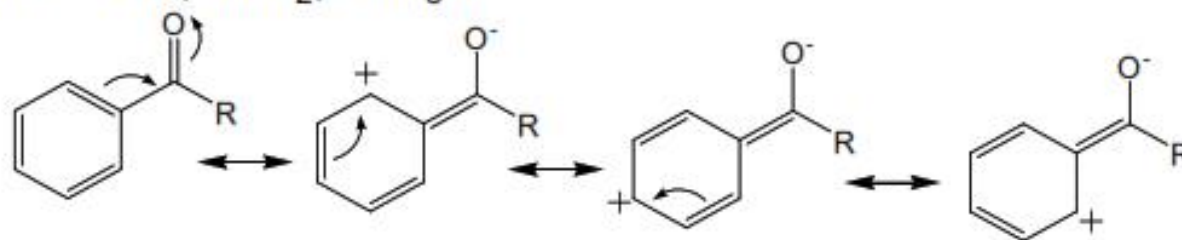
Efek Elektronik Subtituen pada Cincin Benzen

- a. **Akseptor Induksi.** Efek ini diperlihatkan oleh substituen yang mengandung atom yang memiliki keelektronegatifan lebih besar dari atom H yang terhubung pada cincin benzen.

Contoh: $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{NO}_2$

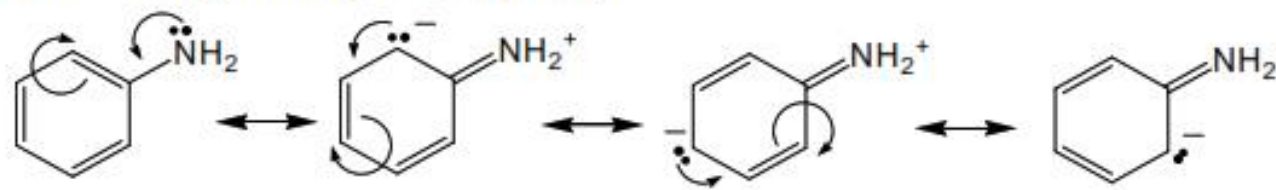
- b. **Aseptor resonansi.** Konjugasi antara orbital p digambarkan melalui struktur resonansi dengan muatan positif pada cincin benzen.

Contoh: $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$



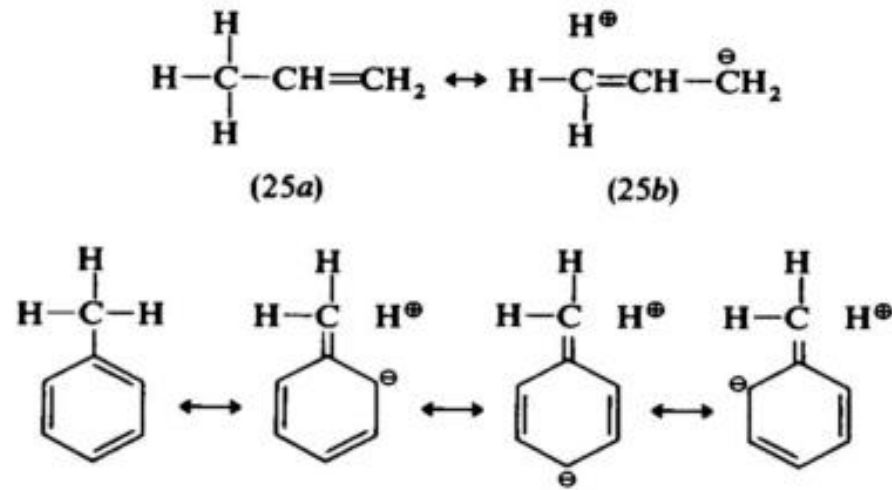
- c. **Donor Resonansi.** Konjugasi antara orbital-p digambarkan melalui struktur resonansi dengan muatan negatif pada cincin benzen.

Contoh: $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{phenyl}$



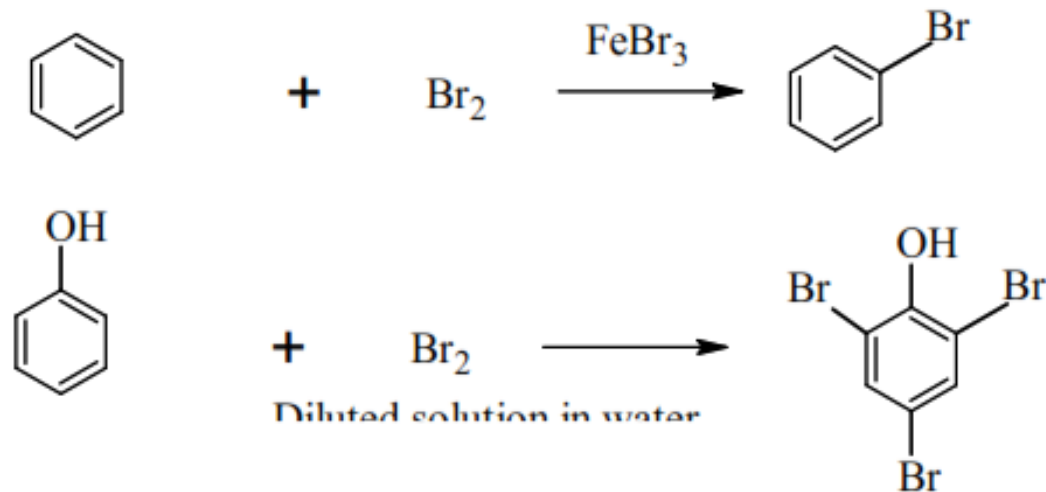
Efek Elektronik Subtituen pada Cincin Benzen

- d. **Donor Hiperkonjugasi.** Konjugasi yang melibatkan orbital-s digambarkan melalui struktur resonansi non klasik (mengijinkan pemutusan ikatan-s) dengan muatan negatif pada cincin benzen. *Contoh:* $-\text{CH}_3$, $-\text{Alkyl}$
- e. **Akseptor Hiperkonjugasi.** Konjugasi yang melibatkan orbital sigma, digambarkan melalui struktur resonansi non kalsik (mengijinkan pemutusan ikatan-s) dengan muatan positif pada cincin benzen. *Contoh:* $-\text{CF}_3$



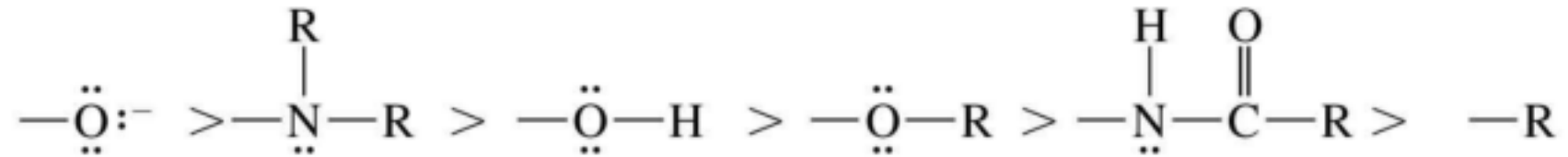
Efek Subtituen **pada Reaktivitas**

1. **Donor elektron** meningkatkan reaktivitas (**pengaktifasi**) SE Aromatis
Contoh: $-\text{CH}_3$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$
2. **Akseptor elektron** menurunkan reaktivitas (**pendeaktivasi**) SE Aromatis
Contoh: $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COR}$, $-\text{Cl}$
3. Untuk substituen dengan efek yang berlawanan, **efek resonansi lebih mempengaruhi dibanding efek lainnya**, kecuali pada Cl dan Br efek induksi lebih kuat.



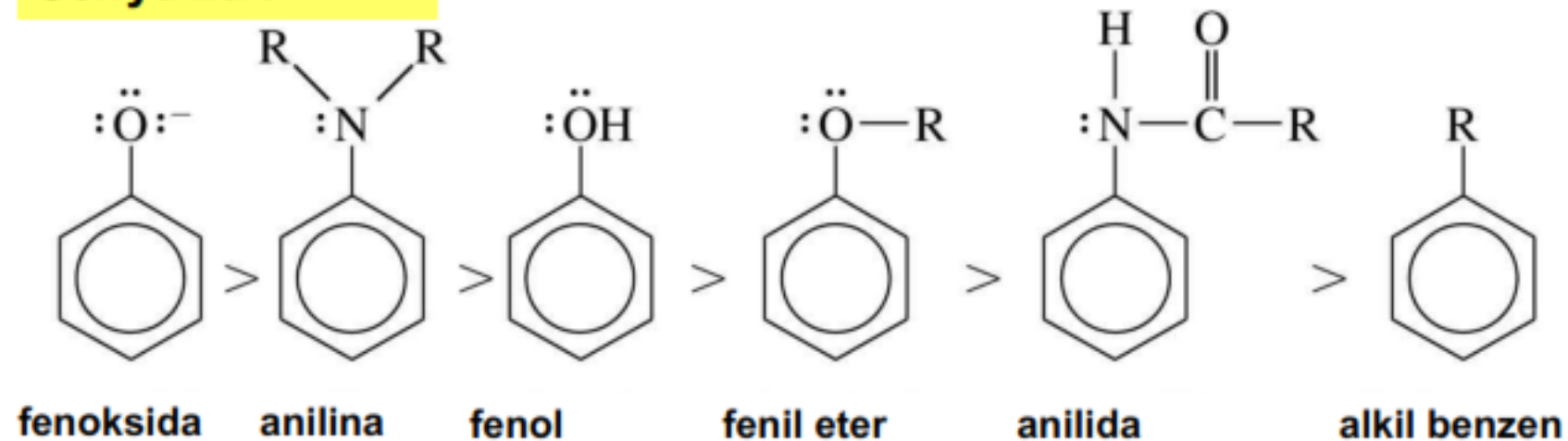
Subtituen Pengaktivasi

Gugus Fungsi :

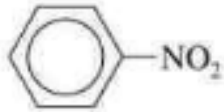
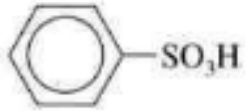
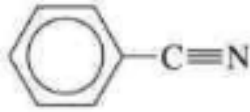


Tidak punya PEB

Senyawa :



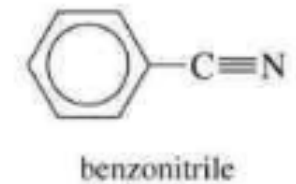
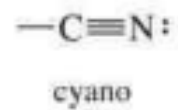
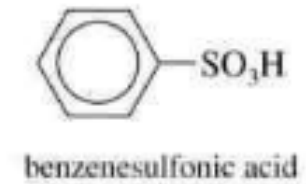
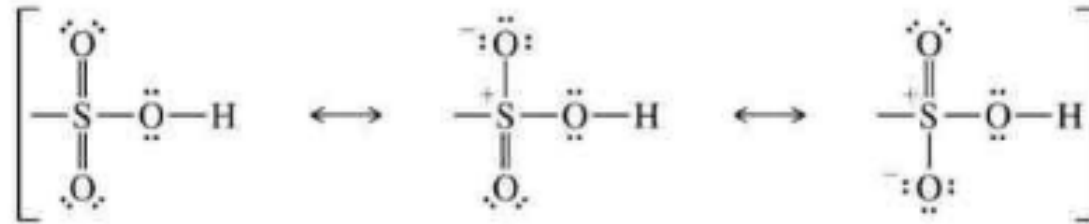
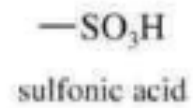
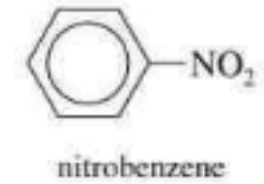
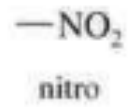
Subtituen Pendeaktivasi

Gugus	Bentuk resonansi	Contoh
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagup \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \diagup \\ -\text{N}^+ \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$	 nitrobenzene
$-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonic acid	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ -\text{S}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \parallel \\ -\text{S}^+-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ -\text{S}^+-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \end{array} \right]$	 benzenesulfonic acid
$-\text{C}\equiv\text{N:}$ cyano	$\left[-\text{C}\equiv\text{N:} \longleftrightarrow -\text{C}^+=\text{N}^- \right]$	 benzonitrile

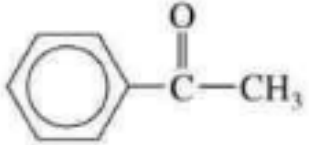
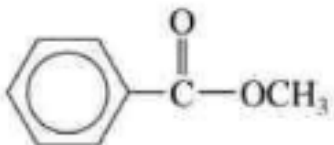
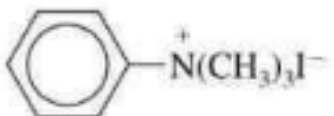
Gugus

Bentuk resonansi

Contoh



Subtituen Pendeaktivasi

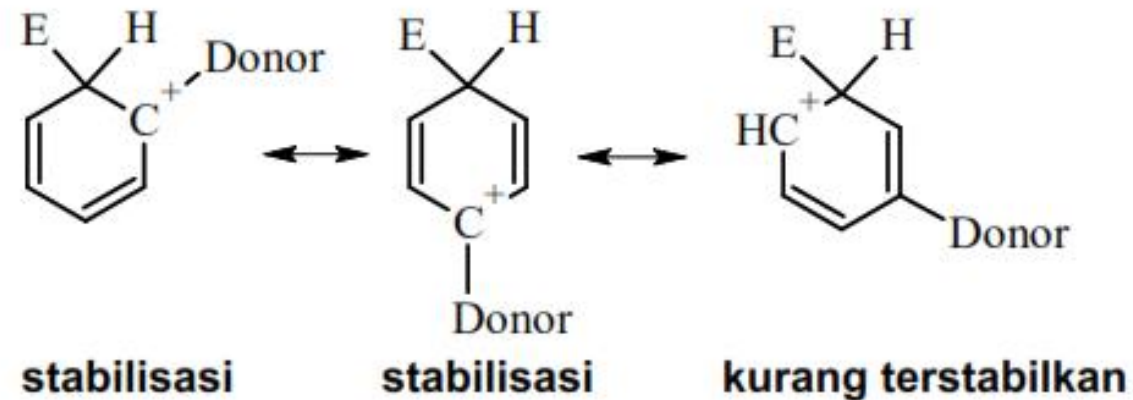
Gugus	Bentuk resonansi	Contoh
—C(=O)—R ketone or aldehyde	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ \text{—C—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \\ \text{—C}^+\text{—R} \end{array} \right]$	 acetophenone
—C(=O)—O—R ester	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ \text{—C—}\ddot{\text{O}}\text{—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \\ \text{—C}^+\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \\ \text{—C=}\ddot{\text{O}}^+\text{—R} \end{array} \right]$	 methyl benzoate
$\text{—N}^+\text{R}_3$ quaternary ammonium	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{—N}^+ \\ \text{R} \end{array}$	 trimethylanilinium iodide

Efek Subtituen pada Pengarahan

Subtituen yang telah terikat pada cincin benzen akan mengarahkan posisi masuknya subtituen berikutnya:

1. Seluruh **donor elektron** akan mengarahkan subtituen yang datang pada **posisi orto** dan **para** (dengan terdapat beberapa pengecualian).

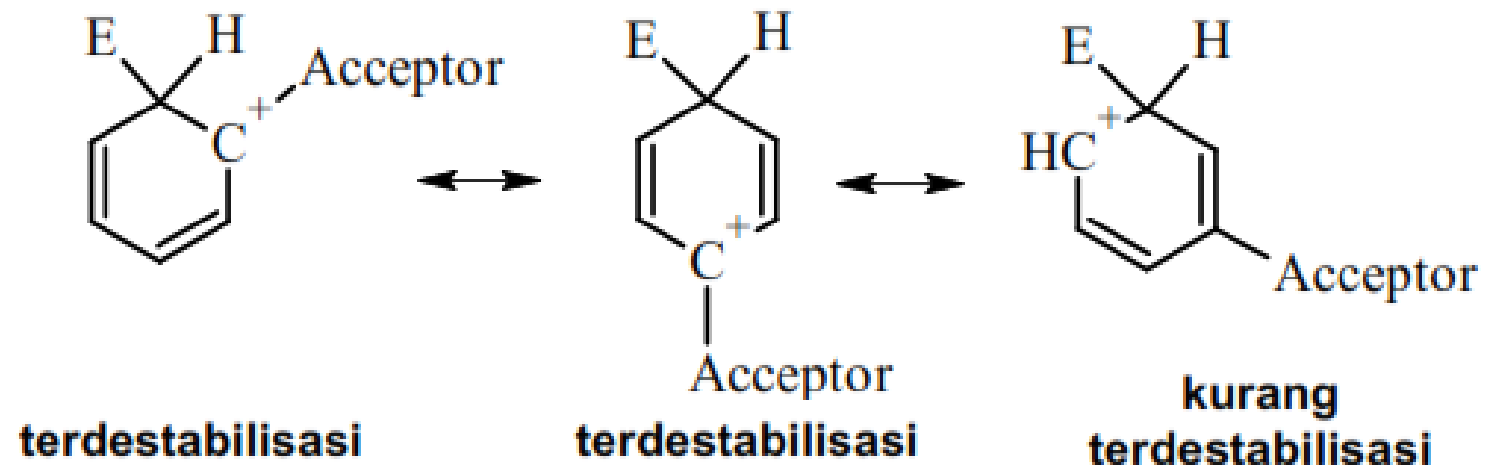
Contoh: $-\text{CH}_3$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$



Efek Subtituen pada Pengarahan

2. **Akseptor elektron** akan mengarahkan substituen pada **posisi meta**.

Contoh: $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COR}$, $-\text{CF}_3$



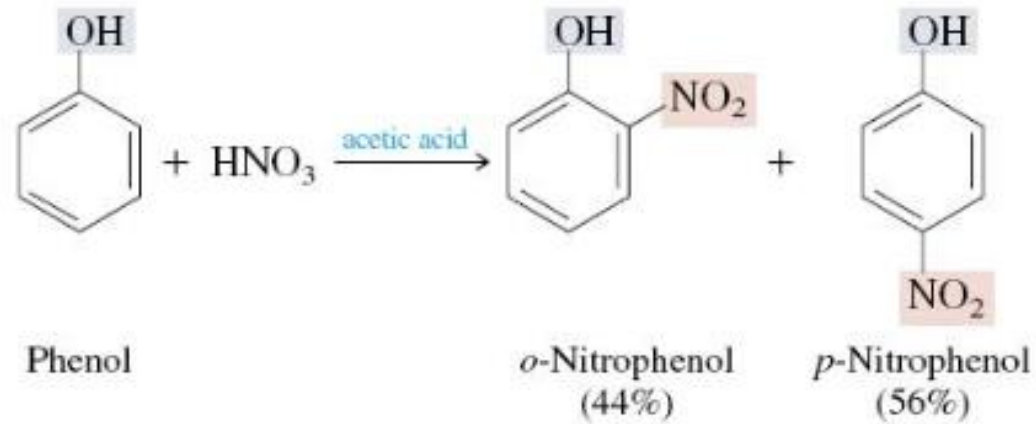
SUMMARY SUBSTITUENT EFFECT

Effect on rate	Substituent		Effect on orientation
Very strongly activating	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	(amino)	Ortho, para-directing
	$-\ddot{\text{N}}\text{HR}$	(alkylamino)	
	$-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	(dialkylamino)	
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	(hydroxyl)	
Strongly activating	$-\ddot{\text{N}}\text{H}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$	(acylamino)	Ortho, para-directing
	$-\ddot{\text{O}}\text{R}$	(alkoxy)	
	$-\ddot{\text{O}}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$	(acyloxy)	
Activating	$-\text{R}$	(alkyl)	Ortho, para-directing
	$-\text{Ar}$	(aryl)	
	$-\text{CH}=\text{CR}_2$	(alkenyl)	
Standard of comparison	$-\text{H}$	(hydrogen)	
Deactivating	$-\text{X}$	(halogen)	Ortho, para-directing
	(X = F, Cl, Br, I)		
	$-\text{CH}_2\text{X}$	(halomethyl)	

SUMMARY SUBSTITUENT EFFECT

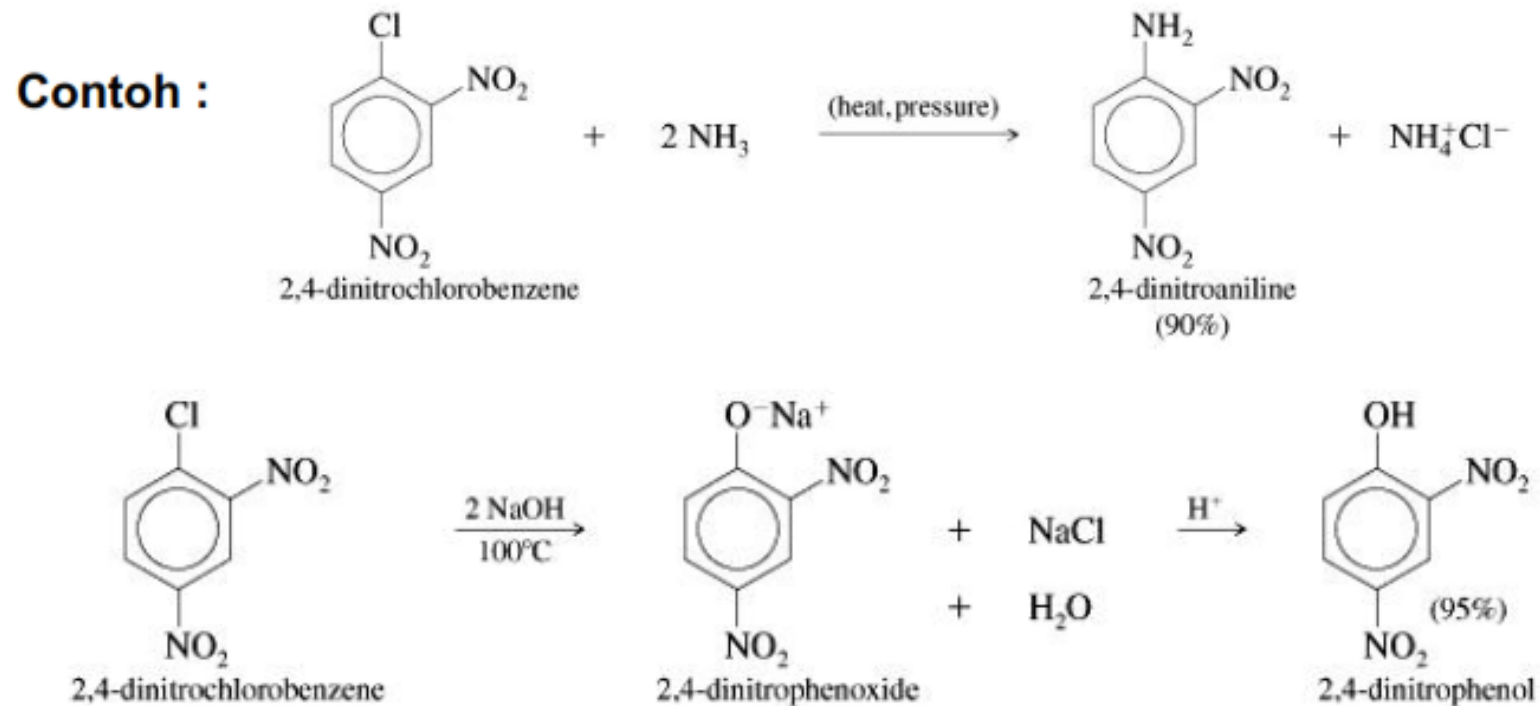
Effect on rate	Substituent		Effect on orientation
Strongly deactivating	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$	(formyl)	Meta-directing
	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CR}$	(acyl)	
	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	(carboxylic acid)	
	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COR}$	(ester)	
	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCl}$	(acyl chloride)	
Very strongly deactivating	$\text{—C}\equiv\text{N}$	(cyano)	Meta-directing
	$\text{—SO}_3\text{H}$	(sulfonic acid)	
	—CF_3	(trifluoromethyl)	
	—NO_2	(nitro)	

Berlatihlah menggambar uraian mekanisme reaksi pada contoh-contoh berikut ini:



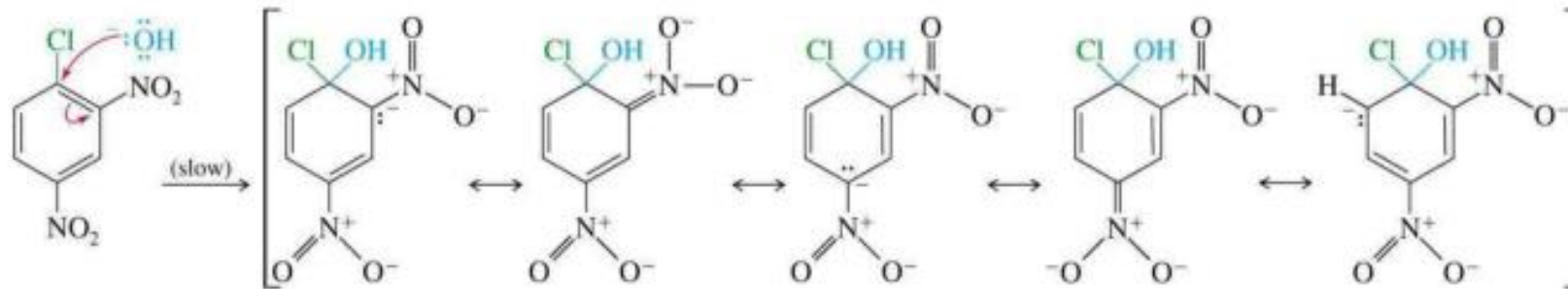
Substitusi Nukleofilik Aromatis

- Nukleofilik mengganti gugus pergi pada cincin aromatis.
- Substituen penarik elektron akan mengaktivasi cincin terhadap substitusi nukleofilik.

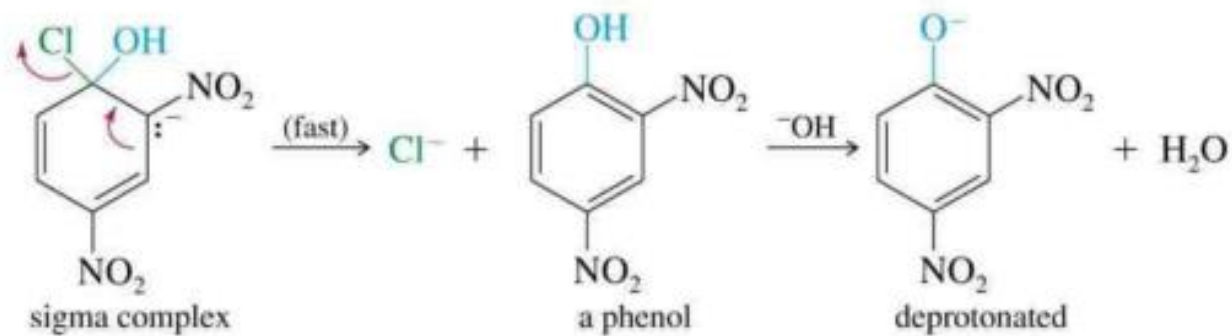


Mekanisme Substitusi Nukleofilik

Tahap 1. Serangan Nu^- (OH^-) memberikan sigma yang distabilkan resonansi



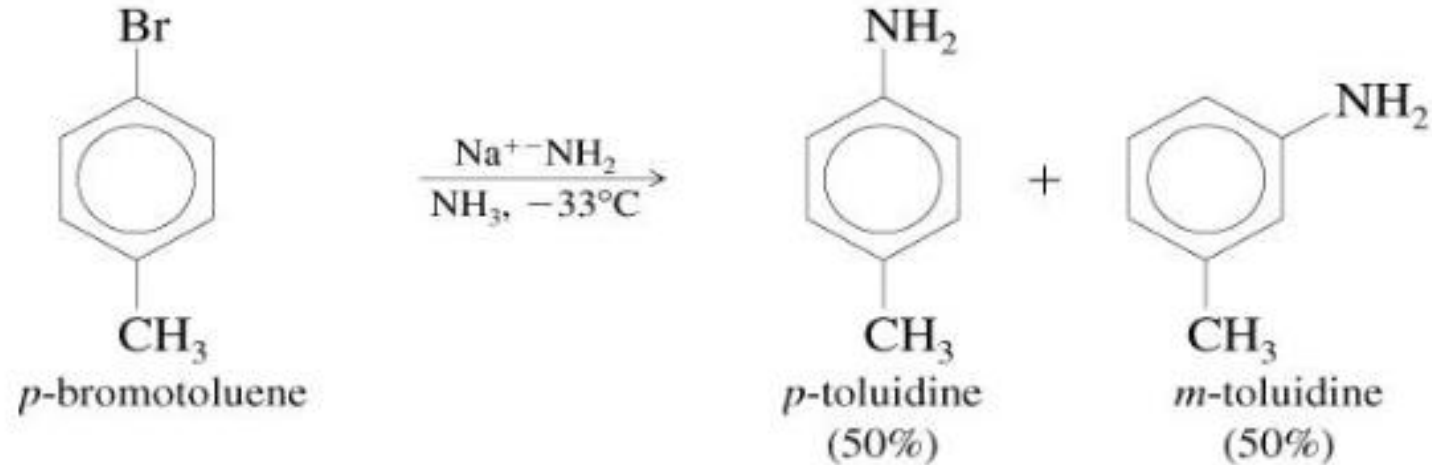
Tahap 2. Lepasnya Nu^- (Cl^-) memberikan produk



Mekanisme Benzuna

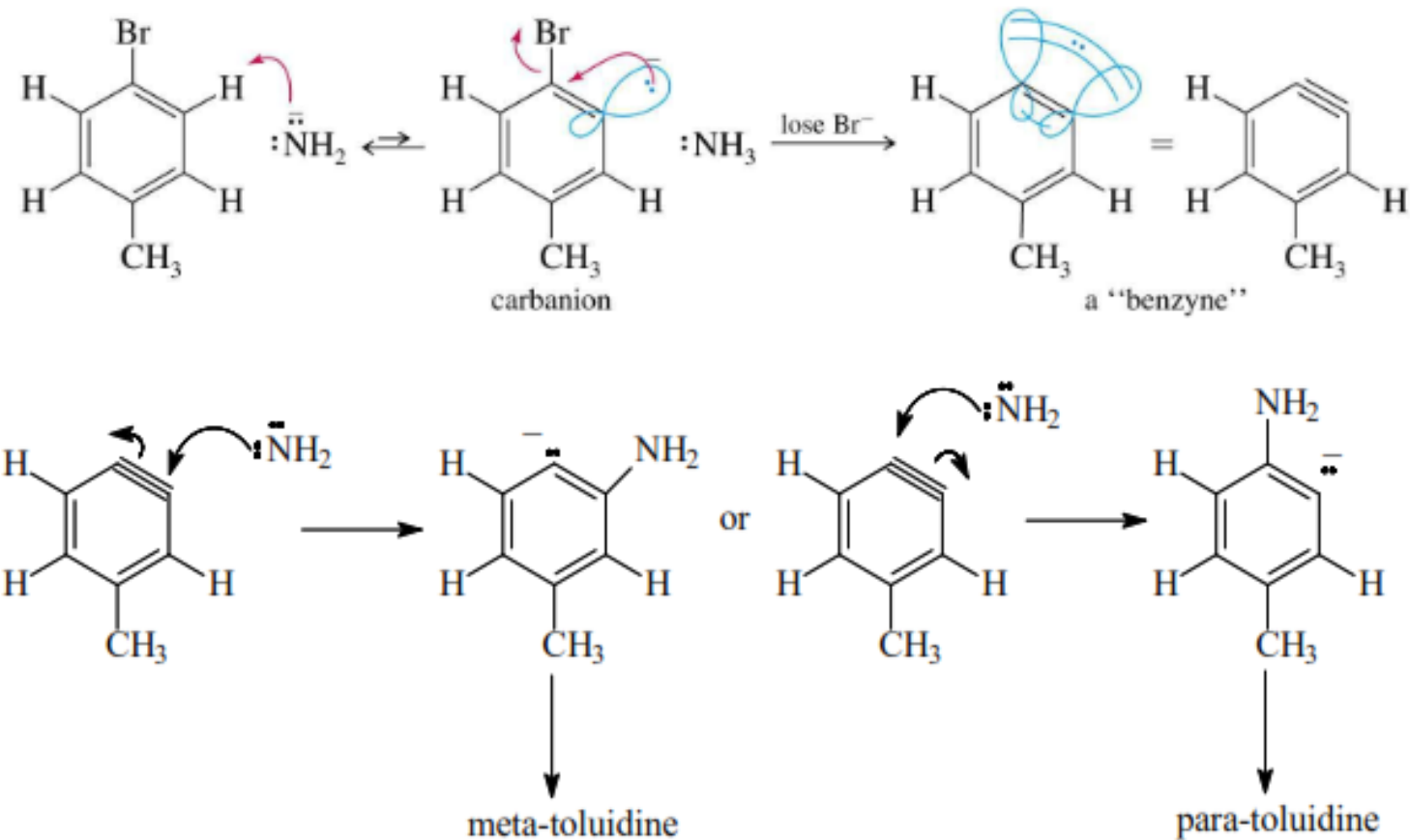
- Pereaksinya adalah halobenzena yang tidak memiliki gugus penarik elektron pada cincin benzen.
- Gunakan basa yang sangat kuat seperti NaNH_2 .

Contoh :

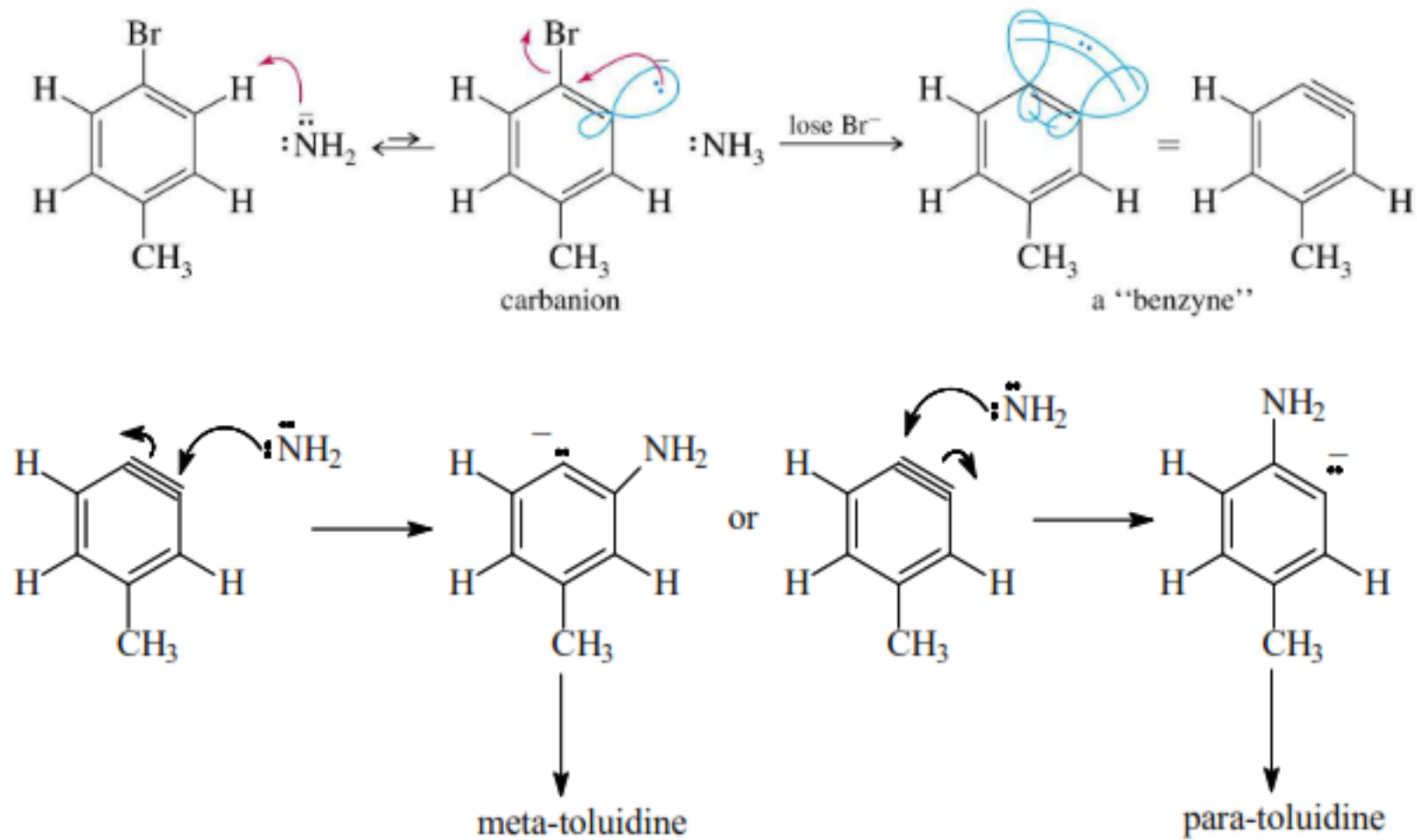


Intermediet Benzuna

Mekanisme reaksi :



Mekanisme reaksi :



RADIKAL BEBAS



REAKSI RADIKAL BEBAS

PENGERTIAN RADIKAL BEBAS

- Radikal bebas adalah atom atau gugus atom yang memiliki electron yang tak berpasangan.
- Radikal bebas tidak bermuatan positif atau negative.
- Karena memiliki electron yang tak berpasangan, menyebabkan radikal bebas sangat reaktif.

RUMUS PENULISAN

- Lewis



Jadi, semua electron baik yang berpasangan maupun tidak digambarkan.

- Lazim digunakan

Cl• RO• RN•

hanya menuliskan elektron yang tidak berpasangan dengan lambang titik.

MEKANISME REAKSI RADIKAL BEBAS

Tahap Inisiasi (awal)

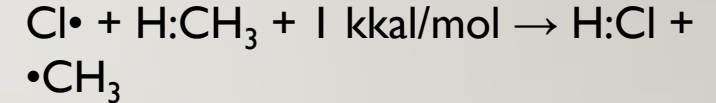
- Tahap pembentukan awal radikal-radikal bebas



- Tahap pemaksapisahan (cleavage).

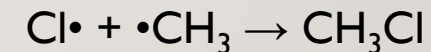
Tahap Propagasi

- Pembentukan radikal bebas baru dalam suatu reaksi pengabdian-diri atau reaksi rantai.



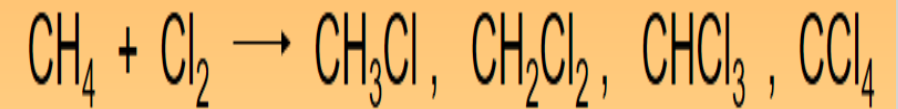
Tahap Terminasi

- Pengakhiran reaksi rantai.
- Mengubah radikal bebas menjadi radikal bebas yang stabil & tak reaktif.
- Reaksi kopling (penggabungan).

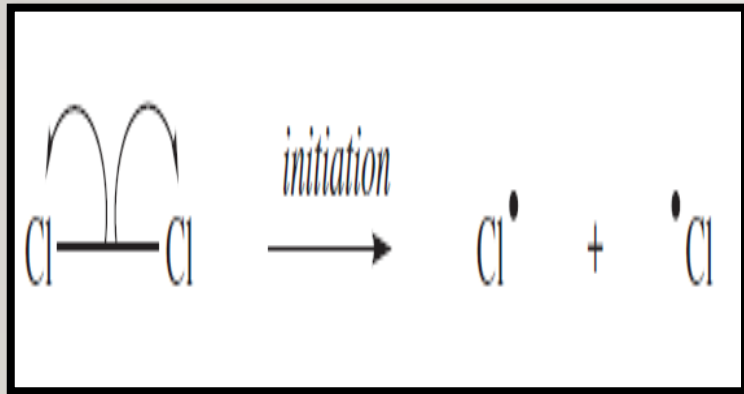


REAKSI SUBSTITUSI YANG MELIBATKAN RADIKAL BEBAS

- Reaksi substitusi merupakan reaksi penggantian suatu gugus dengan gugus lain.
- Reaksi radikal bebas seringkali ditandai dengan aneka ragamnya produk (produk lebih dari 1 macam) .
- Misalnya, pada contoh klorinasi metana dapat menghasilkan empat produk organik yaitu

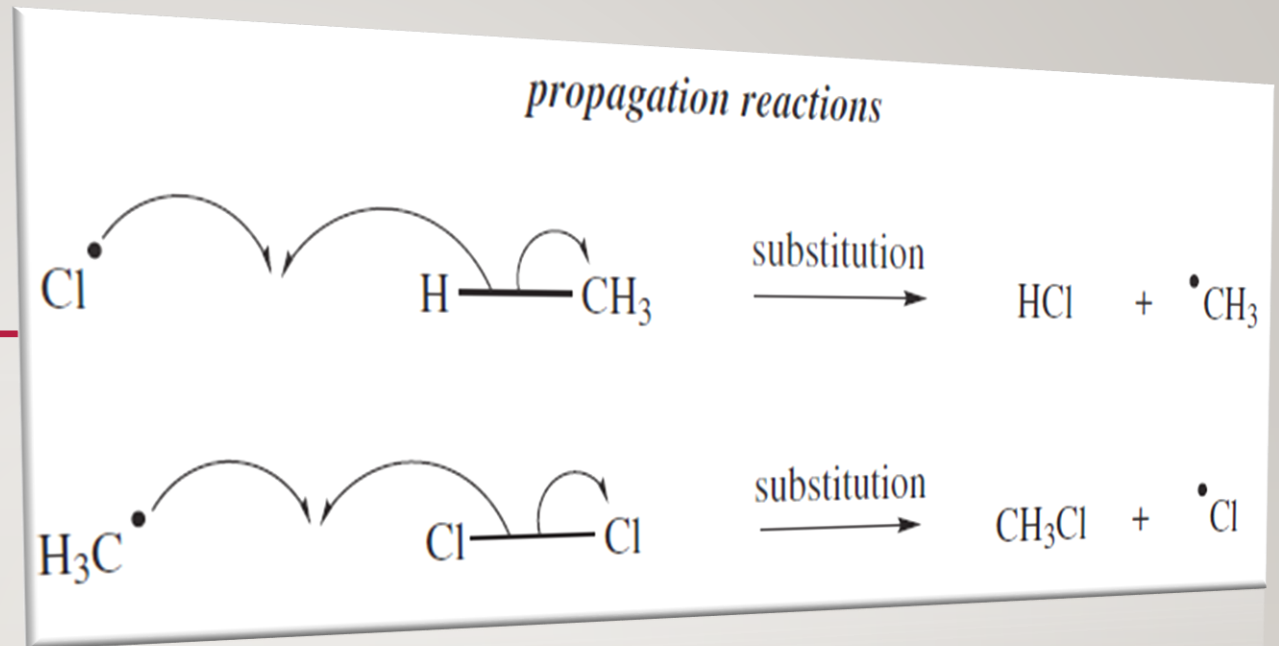


TAHAP INISIASI (TAHAP AWAL)



- Pada tahap ini, terjadi pembentukan awal radikal-radikal bebas klor.
- Dimana pembentukan radikal klor melalui pemaksapisahan homolitik dengan bantuan panas dan UV menjadi 2 radikal bebas klor.
- Hal ini menyebabkan jumlah radial bebas meningkat pesat.

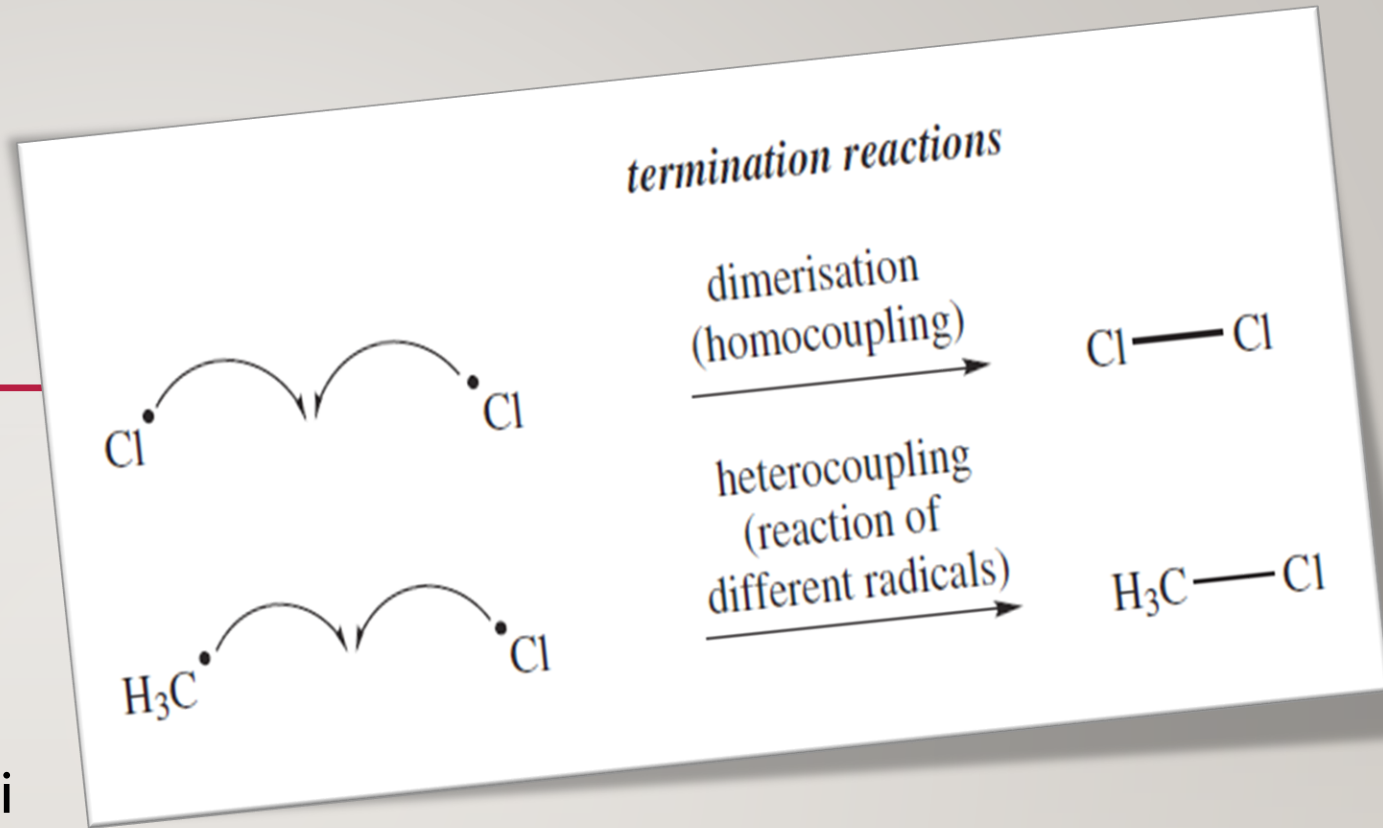
TAHAP PROPAGASI



- Merupakan tahap pembentukan radikal bebas baru yaitu radikal bebas metil (propagasi I).
- Radikal bebas metil bersifat reaktif, sehingga merebut atom klor dari molekul Cl_2 membentuk klorometana (propagasi II).

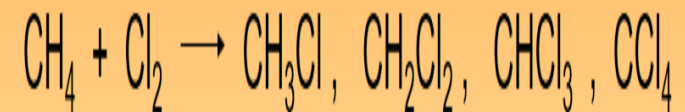
TAHAP TERMINASI

- Tahap pengakhiran dari tahap propagasi dengan menstabilkan radikal dan mengubah radikal bebas menjadi tak reaktif melalui reaksi kopling.
- Terminasi akan berujung pada turunnya jumlah radika bebas.

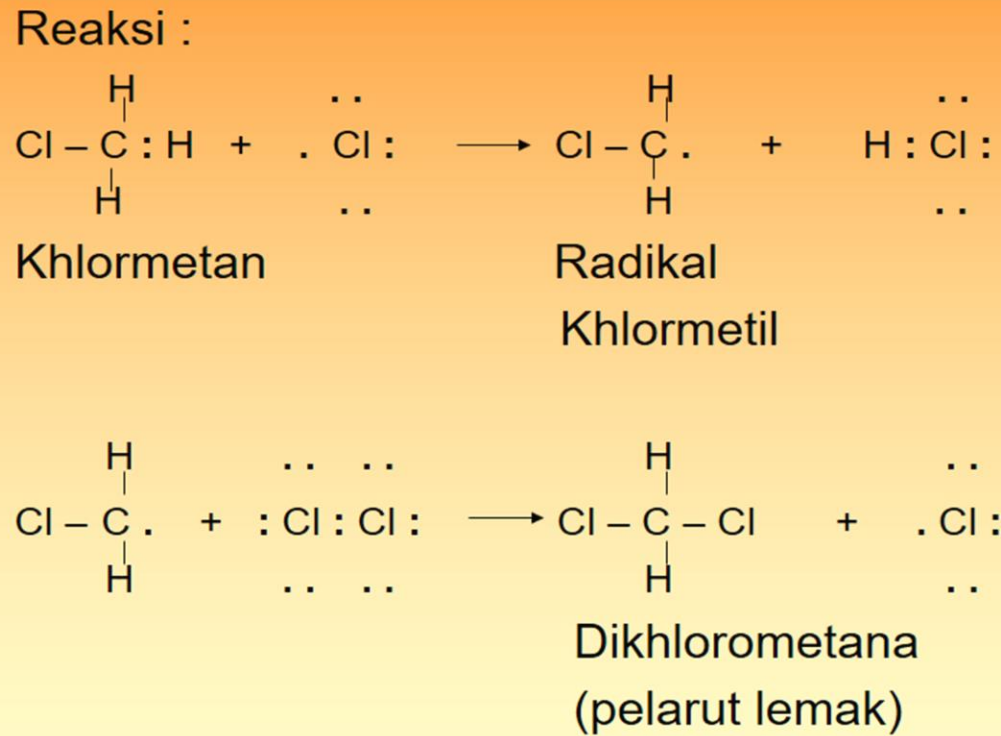


MENGAPA BISA MENGHASILKAN PRODUK YANG LEBIH DARI SATU ??

- Terbentuknya campuran produk ini, disebabkan karena tingginya energi radikal bebas klor.
- klor tidak sangat selektif (pemilih)
- Karena konsentrasi klorometana yang terbentuk lebih banyak, maka radikal bebas klor lebih mungkin bertabrakan dengan molekul klorometana daripada dengan molekul metana.
- dimulailah suatu daur propagasi baru → terbentuk radikal bebas
- → terbentuk produk baru.
- Mekanisme reaksinya ..



MEKANISME R PRODUK:



- Seperti dalam daur yang menghasilkan klorometana, dalam proses ini juga terbentuk ulang radikal bebas klor lain.
- Alkane yang lebih tinggi dapat menghasilkan lebih banyak lagi macam produk karena tersedia lebih banyak macam hydrogen yang dapat ikut serta dalam reaksi-reaksi propagasi.

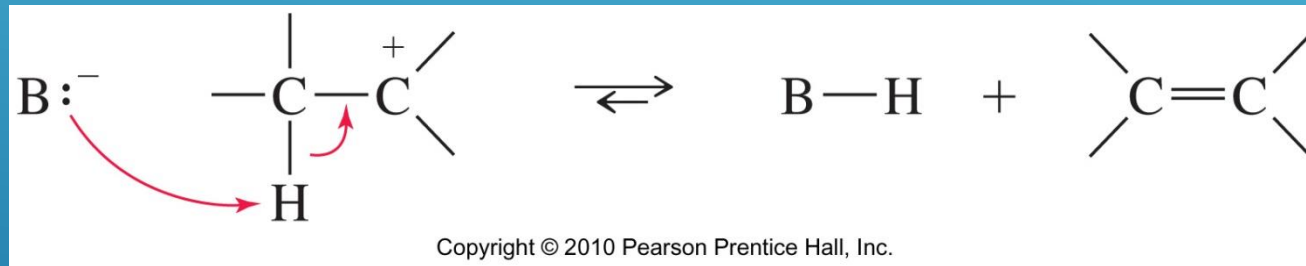
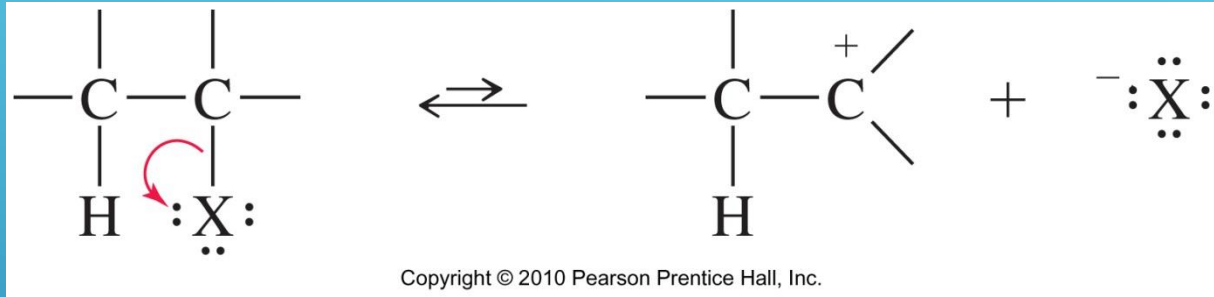
REAKSI ELIMINASI E1 DAN E2



REAKSI E1

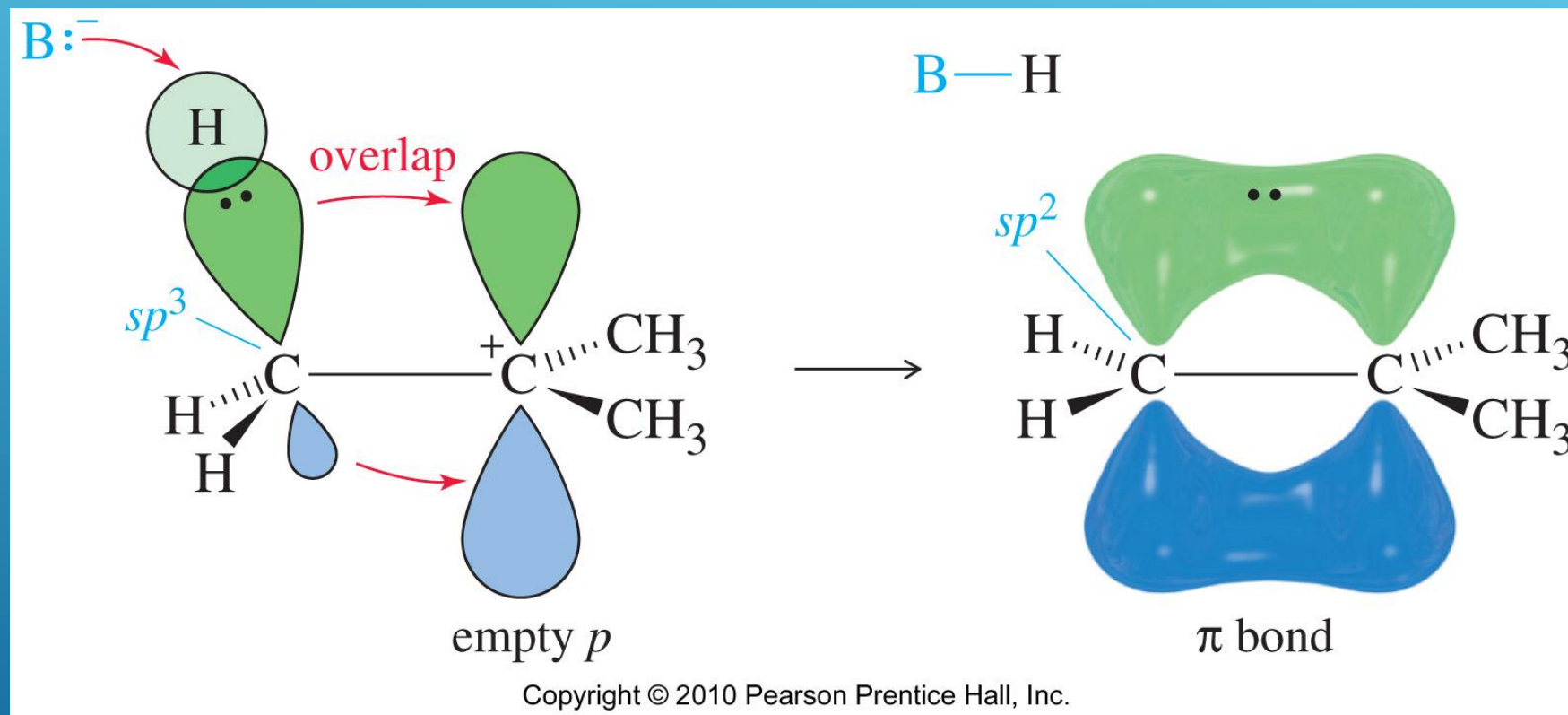
- ▶ Eliminasi unimolekular.
- ▶ Melepaskan dua gugus dari alkil halida: satu nitrogen dan halida.
- ▶ Nukleofil berperan sebagai basa.
- ▶ Reaksi E1 dan S_N1 memiliki kondisi reaksi yang sama sehingga seringkali terbentuk campuran produk dari kedua reaksi ini.

MEKANISME E1



- ▶ Tahap 1: ion halida meninggalkan molekul sehingga terbentuk intermediat karbokation.
- ▶ Tahap 2: basa mengikat H⁺ dari karbon yang bersebelahan dengan karbokation dan membentuk ikatan rangkap.

MEKANISME DALAM SKALA MOLEKULAR



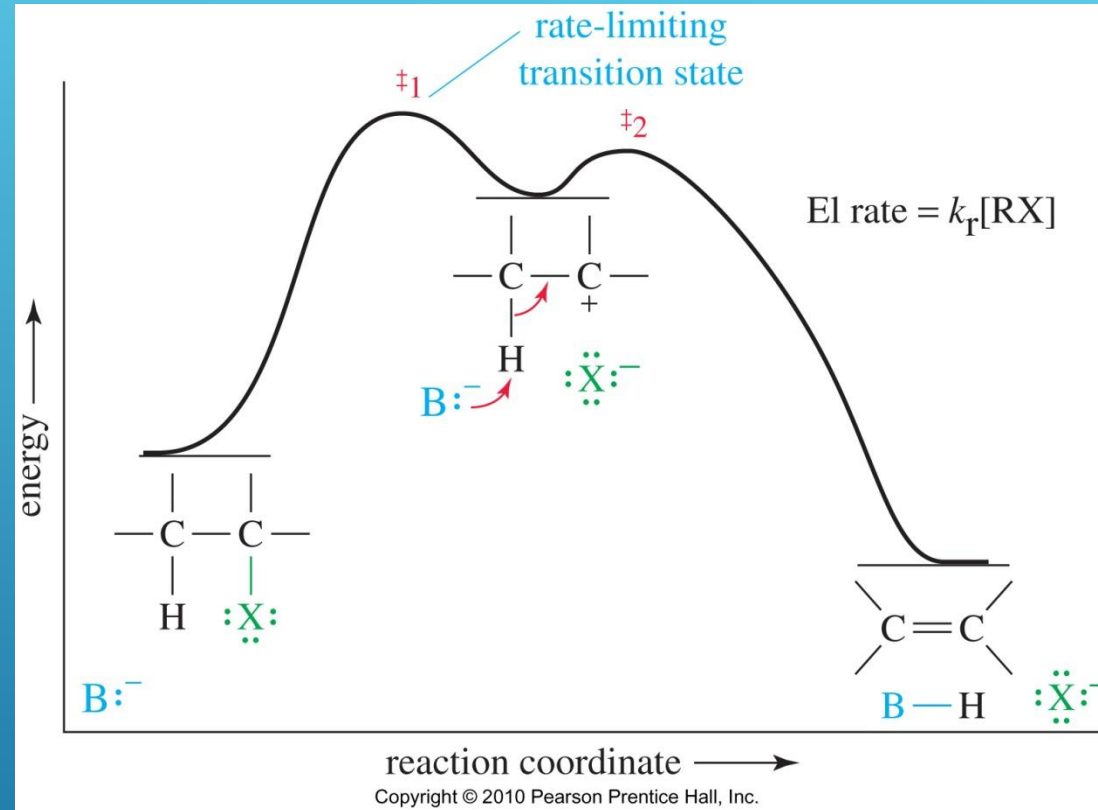
MEKANISME REAKSI ELIMINASI

Mekanisme reaksi eliminasi adalah tahap-tahap yang dilalui oleh reaksi eliminasi.

Reaksi Eliminasi adalah reaksi pelepasan/pengeluaran molekul dari substrat

Reaksi eliminasi dapat terjadi pada senyawa organik yang memiliki gugus pergi (*leaving group*).

DIAGRAM ENERGI E1



reaksi E1 dan $\text{S}_{\text{N}}1$ memiliki tahap pertama yang sama: pembentukan karbokation merupakan tahap penentu laju reaksi dari kedua jenis mekanisme.

BERDASARKAN JENIS MOLEKUL YANG DILEPASKAN, REAKSI ELIMINASI DIBEDAKAN:

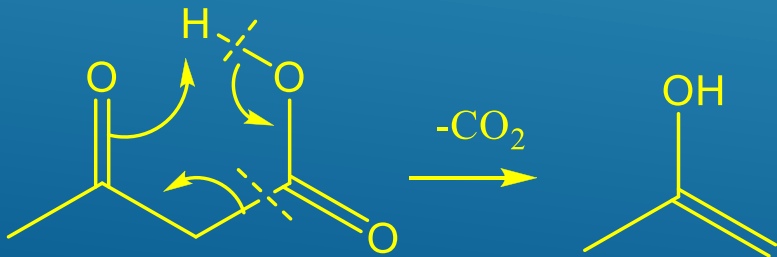
Dehidrohalogenasi

molekul HX lepas dari senyawa alkil halida (RX)



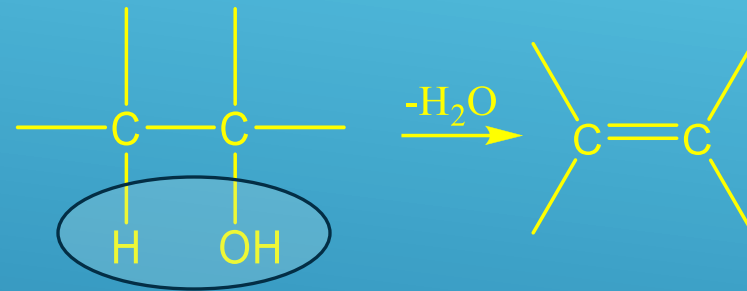
Dekarboksilasi

Molekul CO_2 lepas dari senyawa dikarboksilat



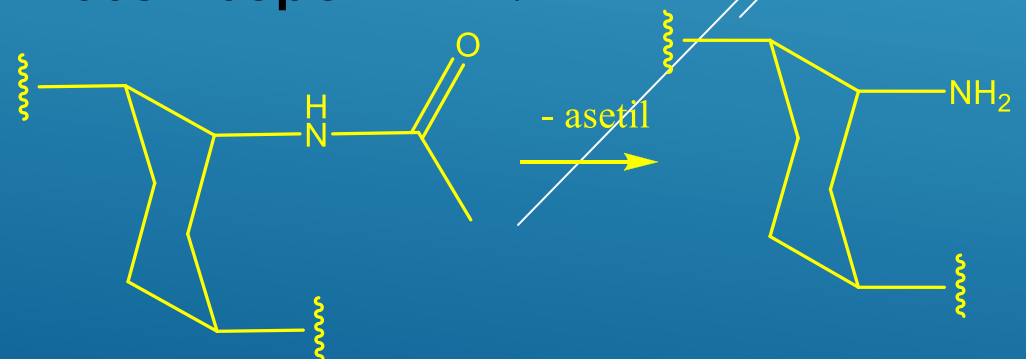
Dehidrasi

Molekul air lepas dari senyawa alkohol

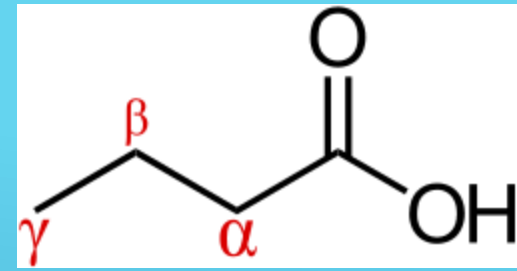


Deasetilasi

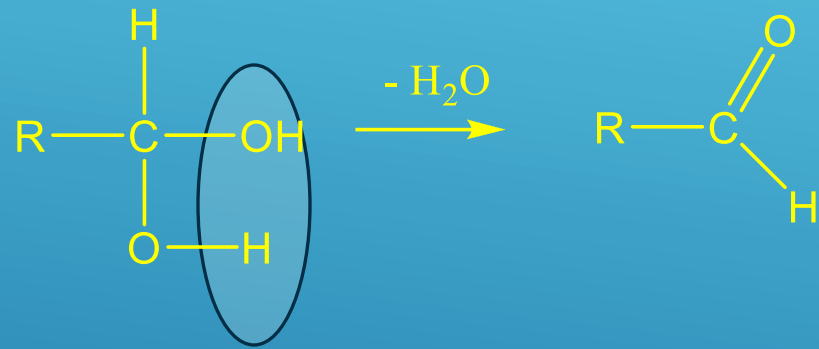
Molekul COCH_3 lepas dari senyawa yang mengandung gugus asetil seperti kitin.



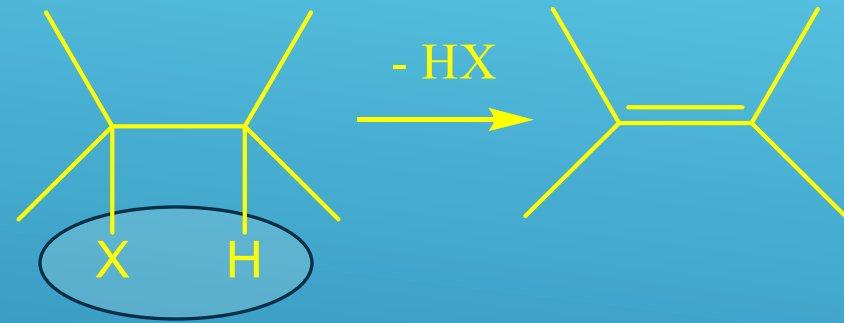
BERDASARKAN KEDUDUKAN H TERELIMINASI REAKSI ELIMINASI DIBEDAKAN:



Eliminasi α (alfa)

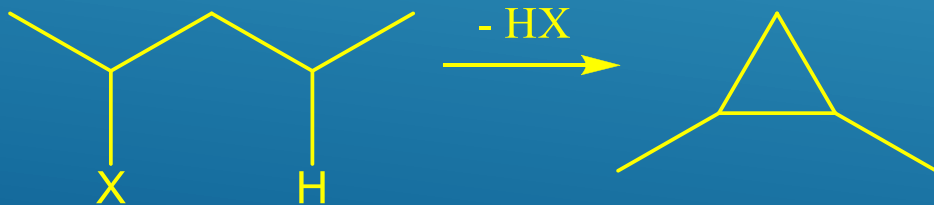


Eliminasi β

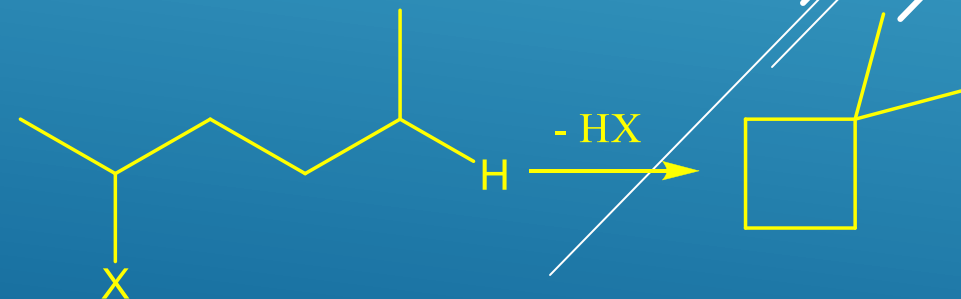


Lazim terjadi dan akan lebih banyak dibahas.

Eliminasi γ (gamma)



Eliminasi δ (delta)

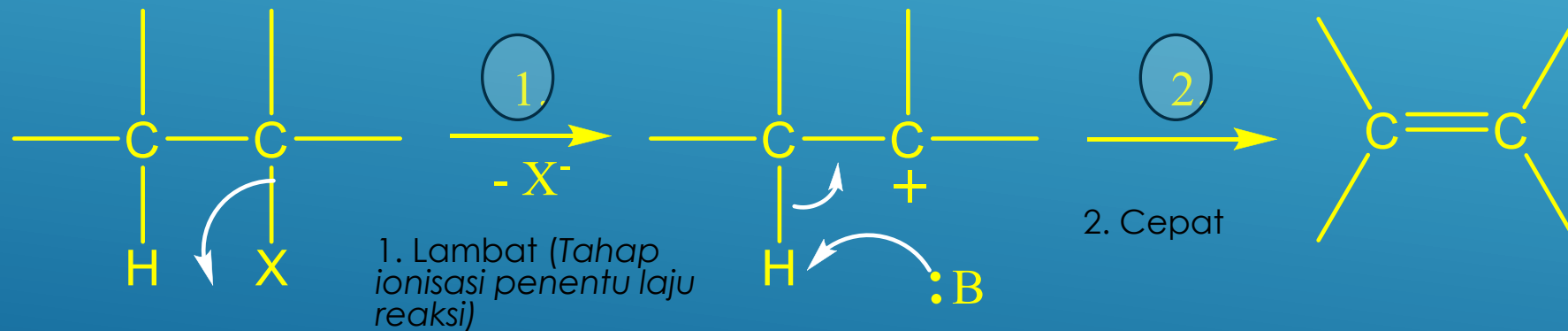


BERDASARKAN KINETIKA

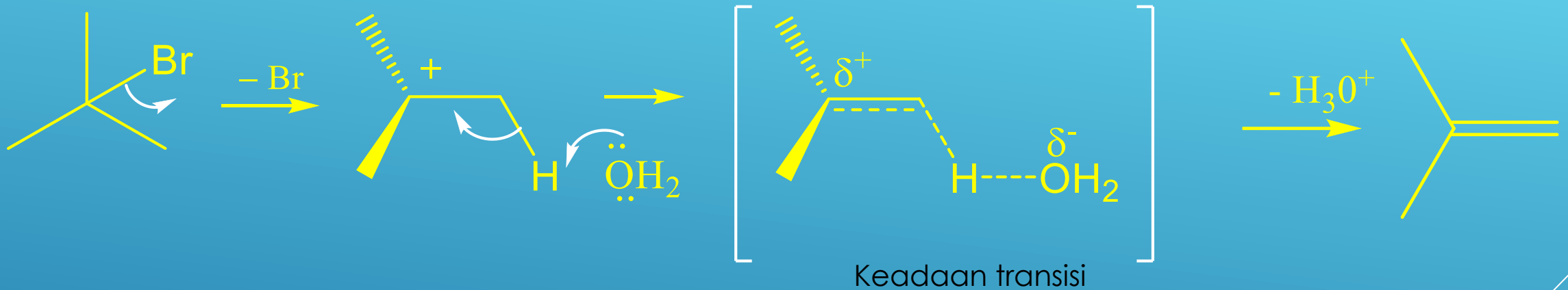
REAKSI ELIMINASI DIBEDAKAN E¹ DAN E²

A. Eliminasi E¹ (Uni molekuler)

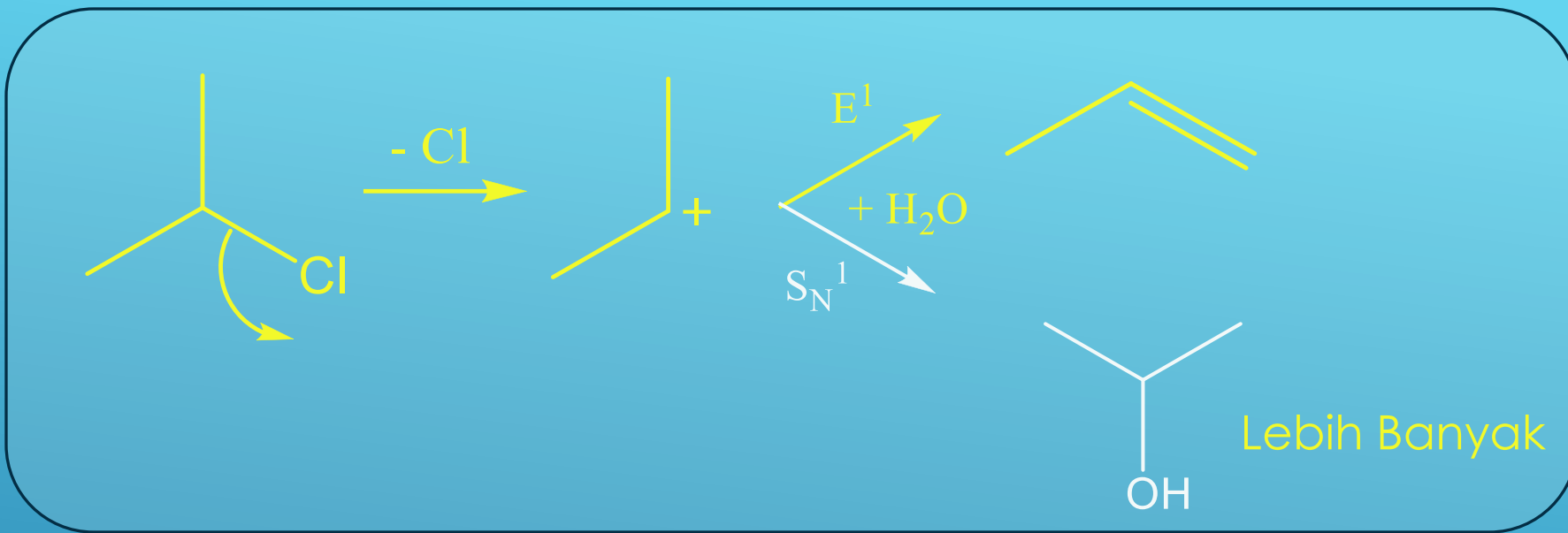
mekanisme reaksinya berlangsung dua tahap. Penentu laju reaksi adalah konsentrasi substrat pada tahap ionisasi/pembentukan ion karbokation. Secara umum mekanisme reaksinya sbb:



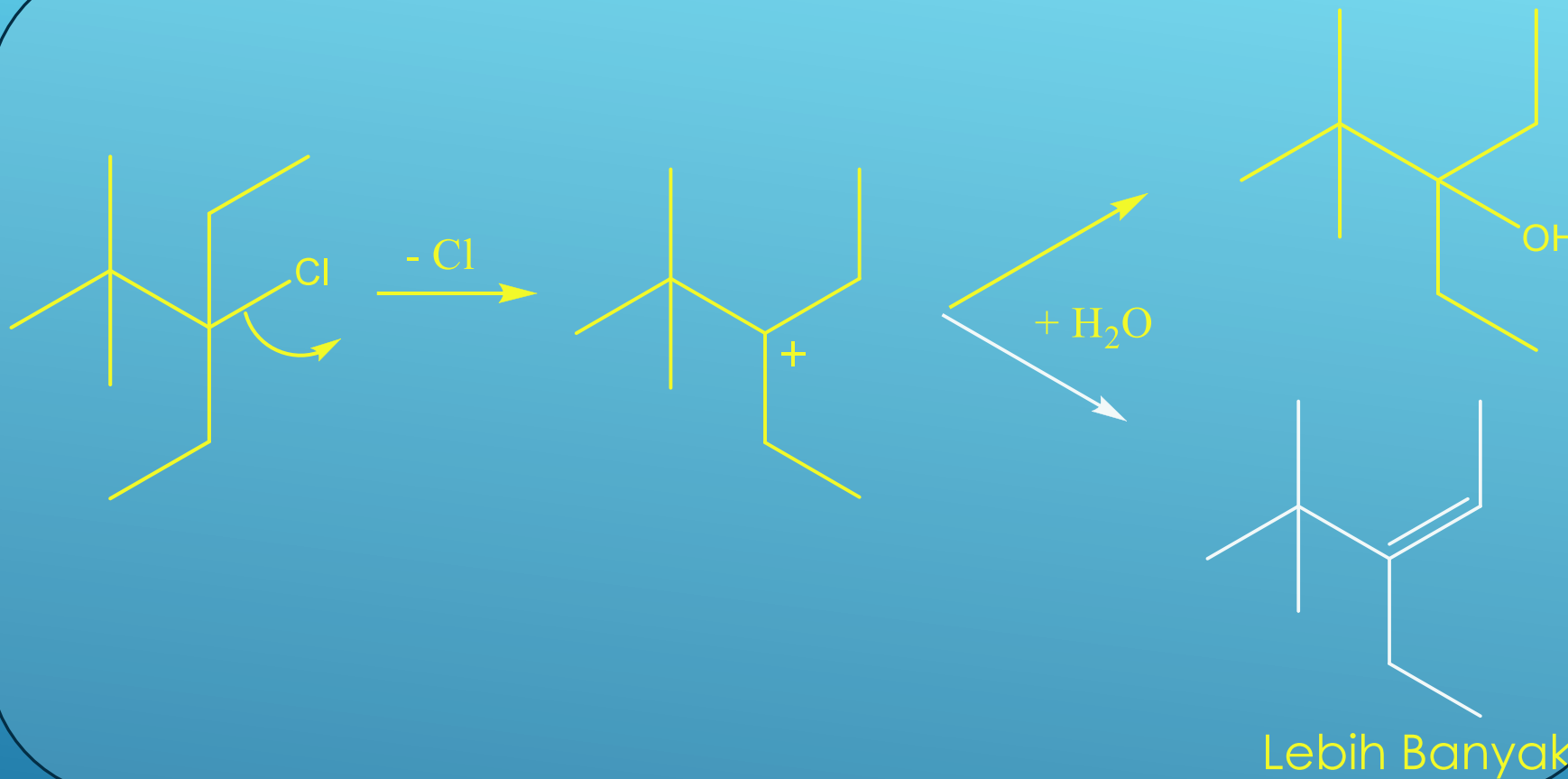
Contoh: reaksi eliminasi *t*-butilklorida



Pada reaksi E^1 terjadi persaingan dengan reaksi S_{N}^1 karena masing-masing tahap reaksi ada pembentukan karbokation,.



Reaksi $\text{S}_\text{N}1$ selalu menghasilkan produk samping $\text{E}1$ begitu juga sebaliknya. Jadi produk-produk reaksi substitusi dan eliminasi dapat lebih banyak dan dapat lebih sedikit.



Untuk
mempertinggi
produk
eliminasi:

1. Pelarut kurang polar
2. Suhu tinggi
3. Basa kuat dan konsentrasi yang tinggi

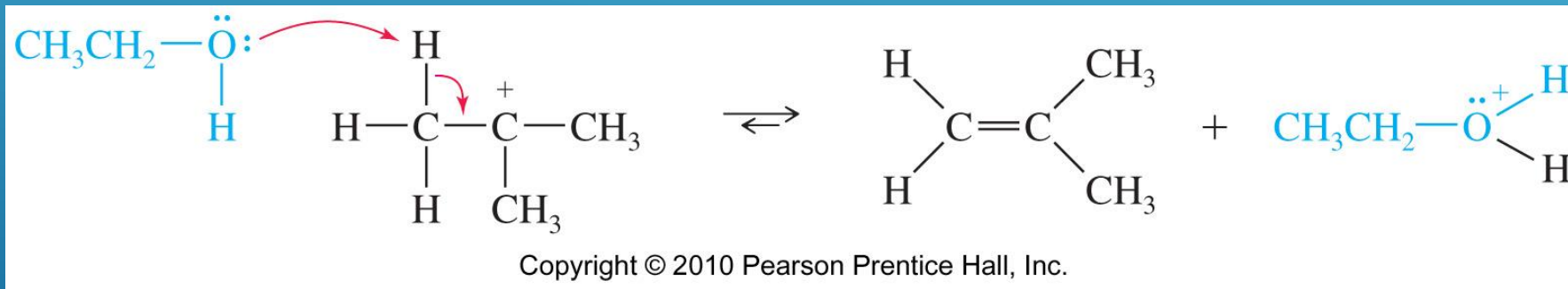
Sebaliknya
produk substitusi

Pada reaksi ini ada halangan sterik masuknya nukleofil

Bagaimana menentukan produk utamanya...?

ATURAN ZAITSEV

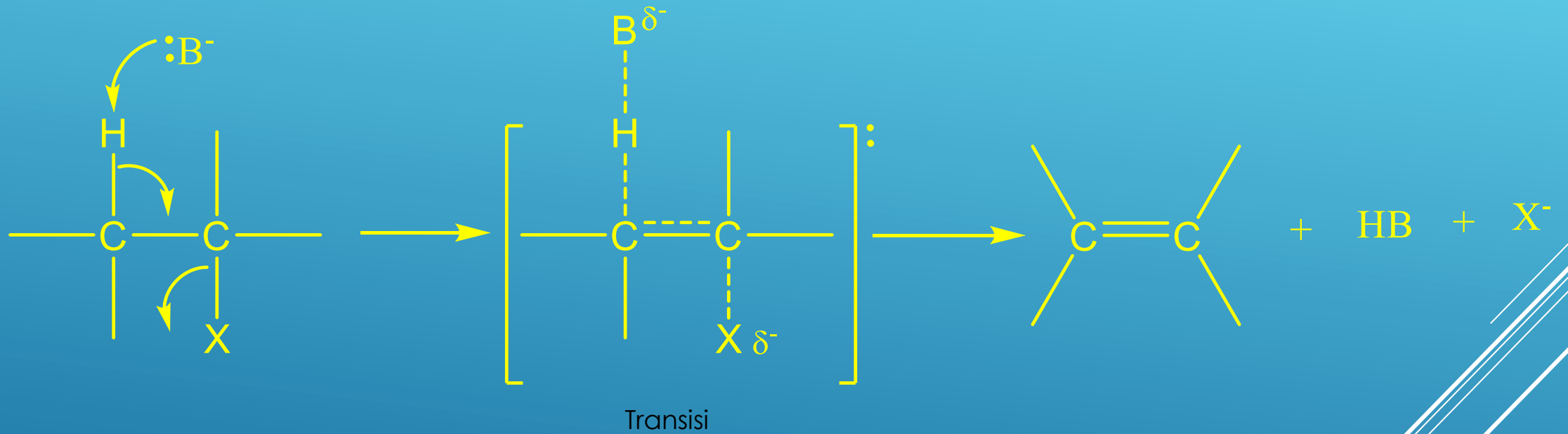
- ▶ Jika lebih dari satu produk eliminasi yang mungkin terbentuk, **alkena yang memiliki substituen yang terbanyak** lah yang menjadi produk mayor karena molekul ini yang paling stabil.



Produk mayor
(trisubstituen)

B. Eliminasi E² (Bimolekuler)

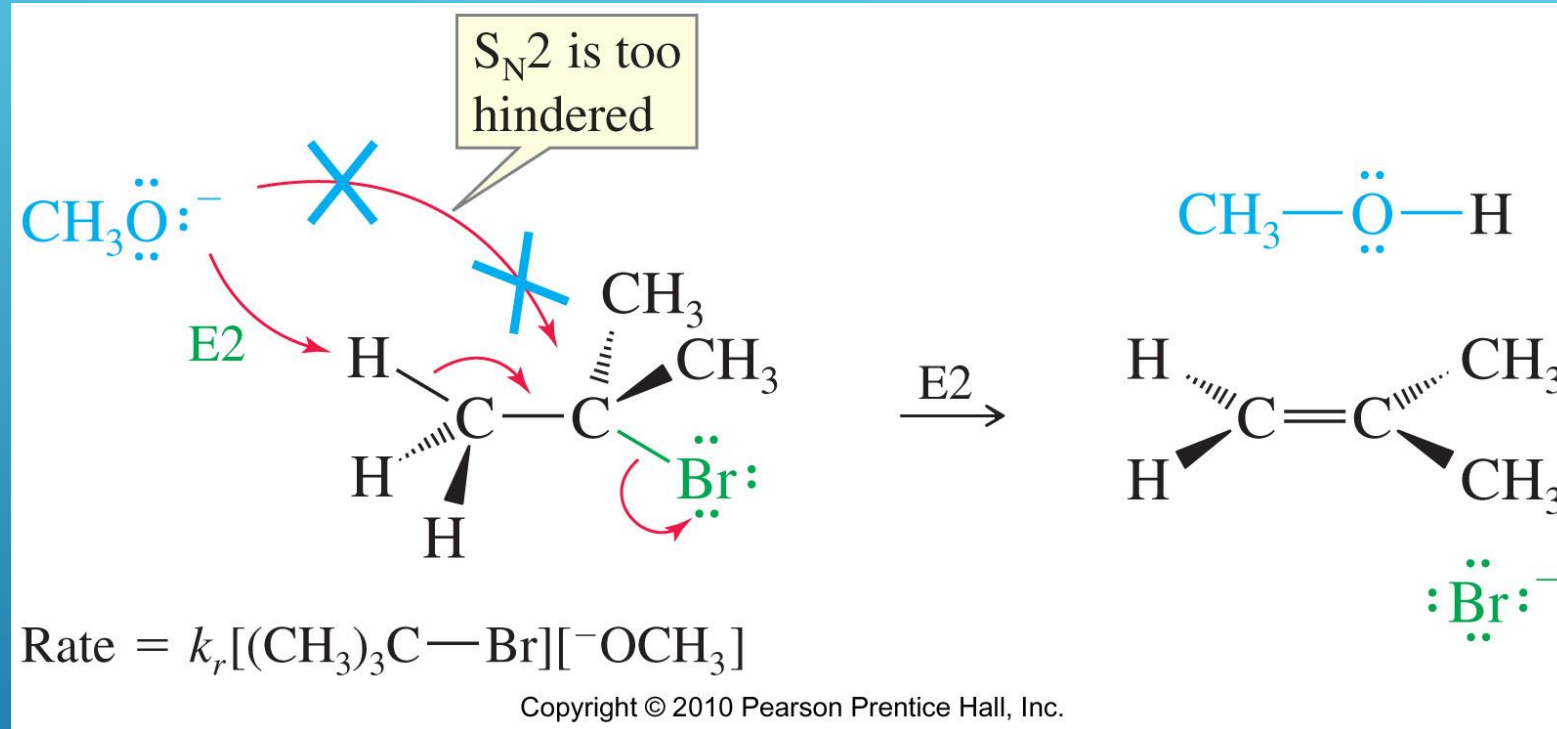
mekanisme reaksinya berlangsung satu tahap. Reaksi serempak (*Concerted reaction*). Secara umum mekanisme reaksinya sbb:



REAKSI E2 (MEKANISMENYA MIRIP SN2)

- ▶ Eliminasi, **bimolecular**
- ▶ Membutuhkan **suatu basa kuat**
- ▶ Reaksi ini merupakan reaksi **serentak**: abstraksi proton, pembentukan ikatan rangkap, dan lepasnya gugus pergi terjadi secara serentak.

MEKANISME E2

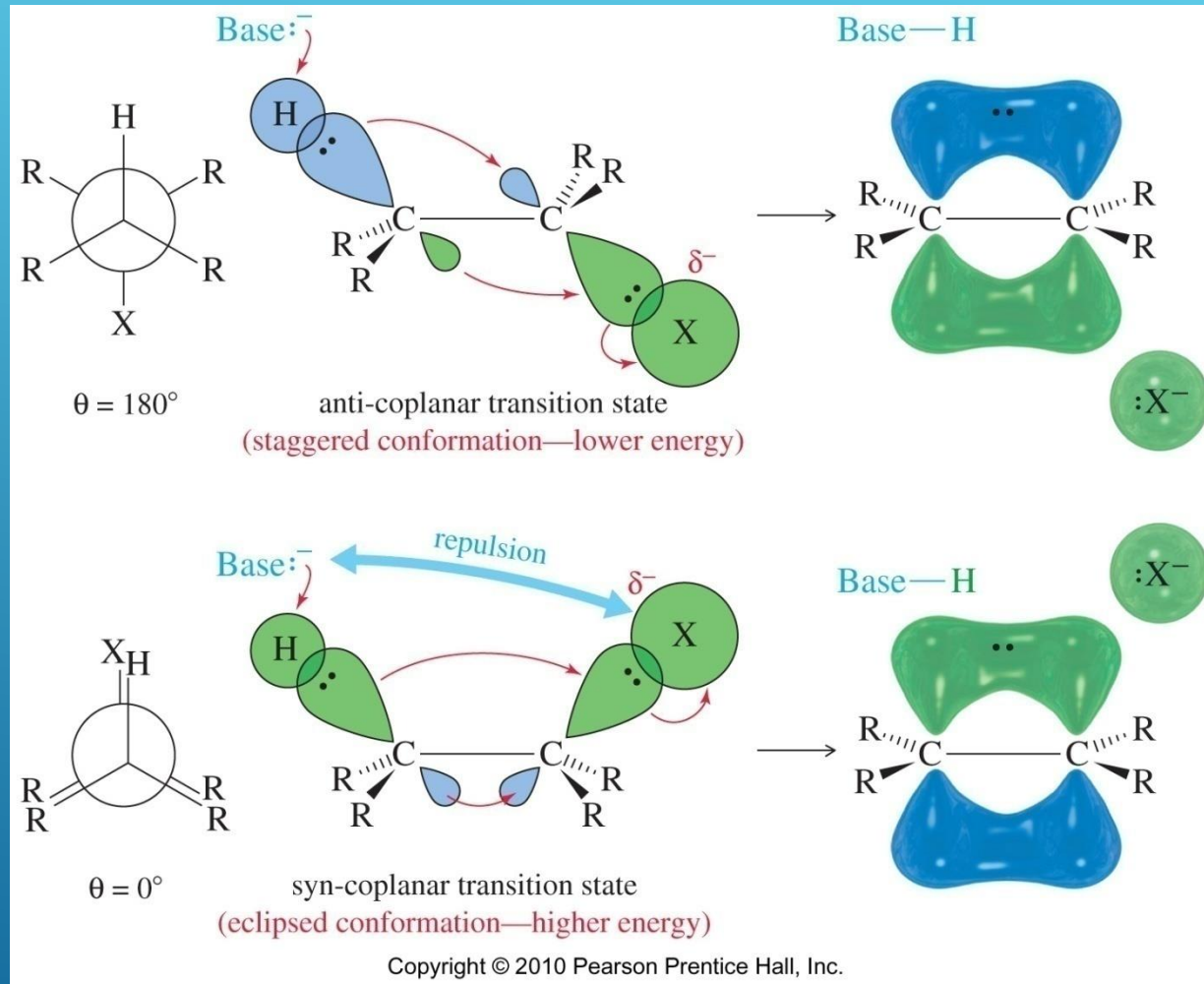


- Urutan reaktivitas untuk alkil halida:
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
- Campuran produk mungkin dapat terbentuk, namun produk yang sesuai dengan aturan Zaitsev yang menjadi produk dominan predominates.

STEREOKIMIA E2

- ▶ Halida dan proton yang diabstraksi harus memiliki posisi anti-koplanar ($\theta=180^\circ$) satu sama lain agar eliminasi bisa terjadi.
- ▶ Orbital atom hidrogen dan halida harus sejajar sehingga keduanya bisa membentuk ikatan pi pada keadaan transisi.
- ▶ Susunan anti-koplanar meminimalisasi halangan sterik antara basa dan gugus pergi.

STEREOKIMIA E2



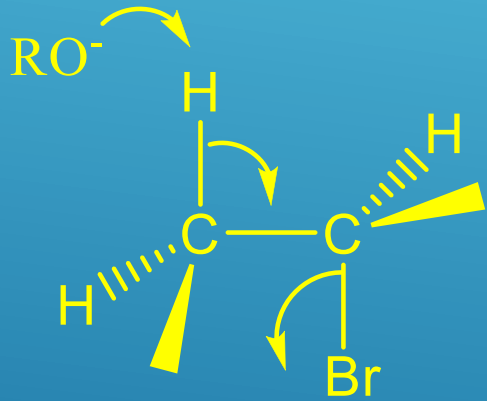
1. Faktor faktor yang menentukan E^1 dan E^2

mekanisme reaksinya berlangsung satu tahap. Reaksi serempak (*Concerted reaction*). Secara umum mekanisme reaksinya sbb:

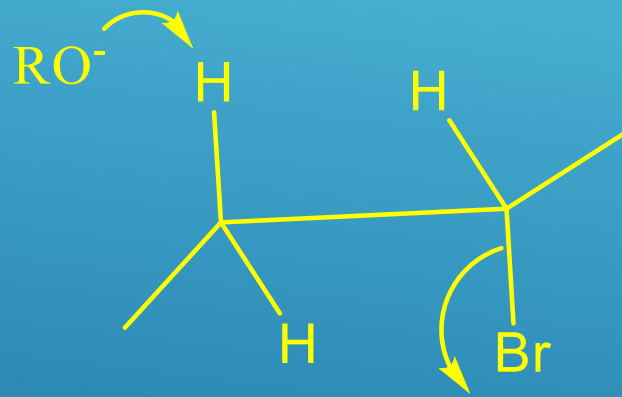
1. Kestabilan ion karbonium yang terbentuk,
makin stabil ion karbonium, makin mudah terjadi E^1
2. Kekuatan basa,
makin kuat basanya makin mudah terjadi E^2
3. Struktur RX,
makin mudah X lepas, makin mudah terjadi E^2 oleh faktor induksi dan faktor *crowded* dan keasaman $H\beta$

2. Stereokimia E²

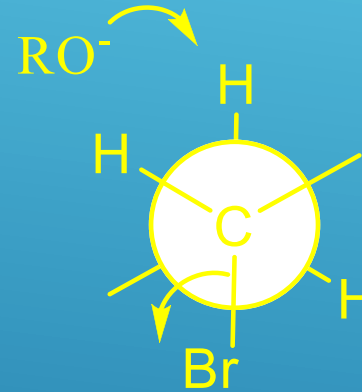
Selalu transkoplanar (trans elimination), artinya lepasnya H dan X dari arah trans atau berlawanan (anti eliminasi)



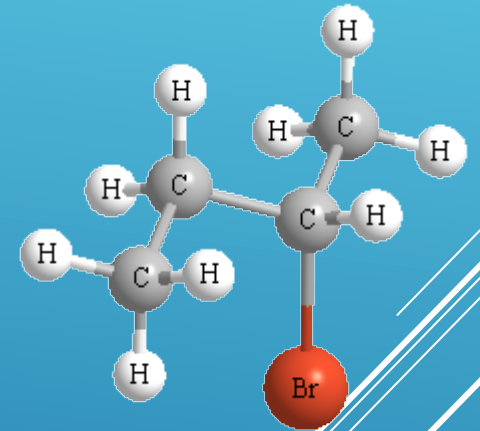
dimensional



Kudakuda



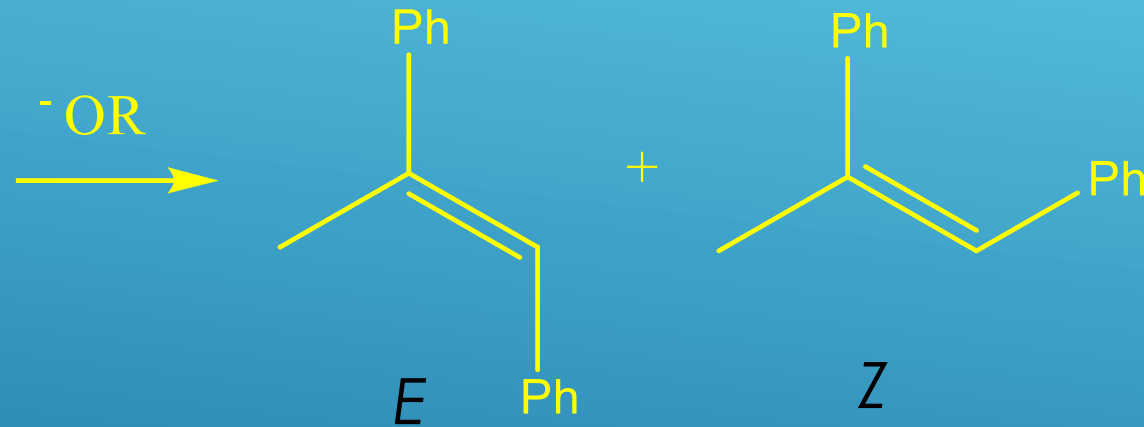
Proyeksi Newman



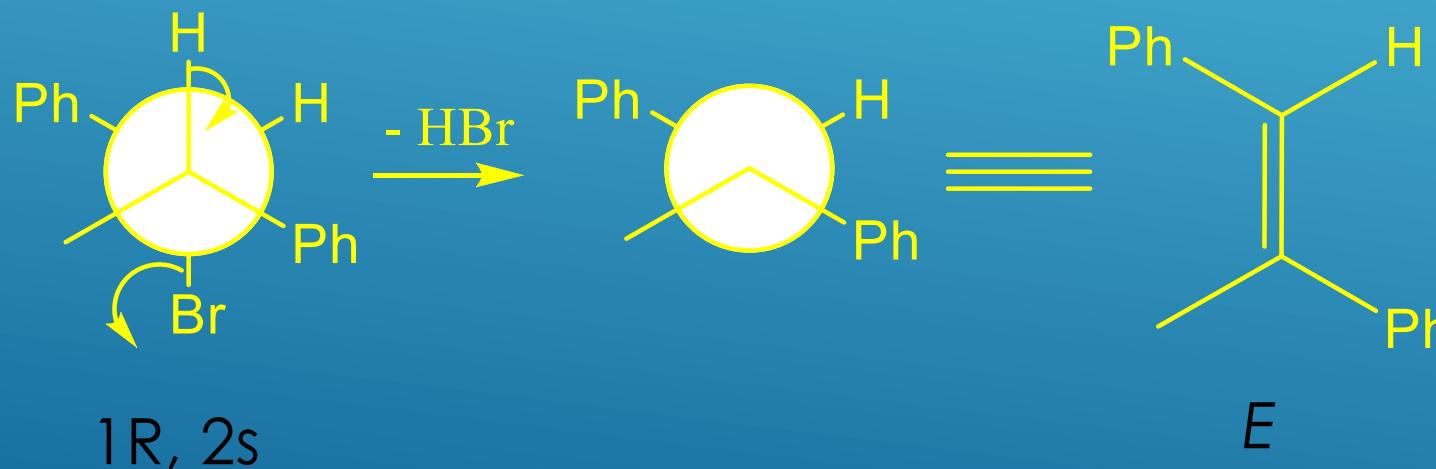
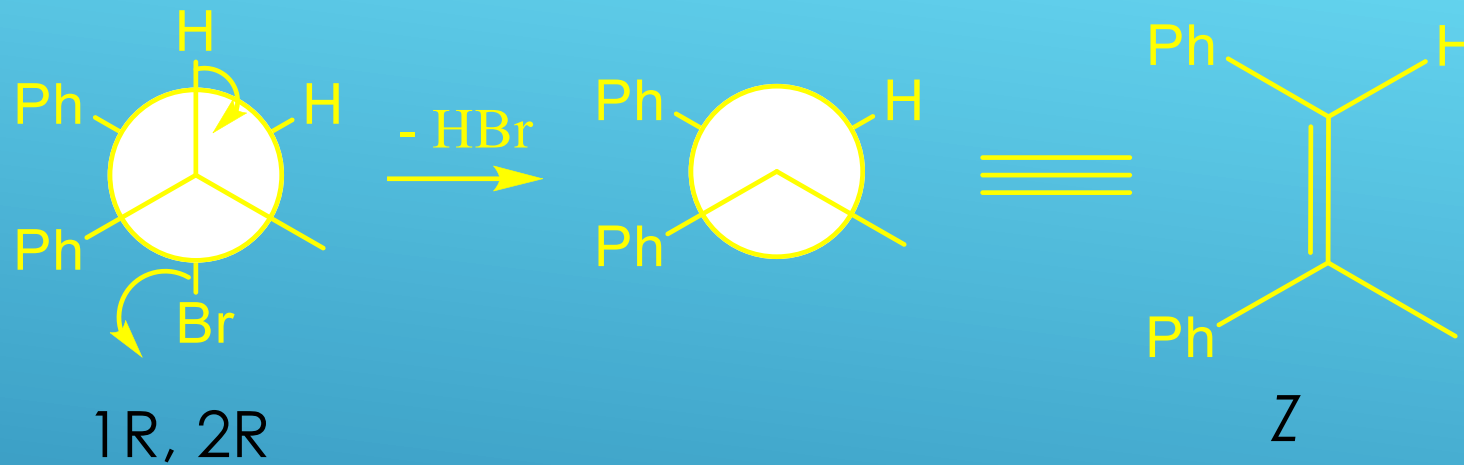
Bola pasak

contoh:

eliminasi senyawa 1-bromo-1,2-difenilpropana
($\text{CH}_3\text{CHPhCHPhBr}$)



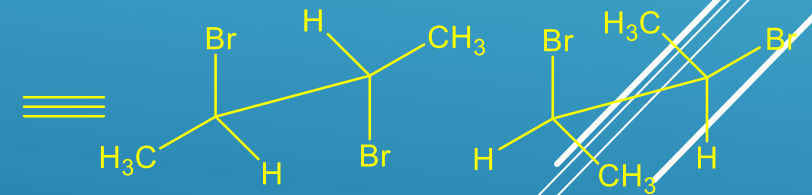
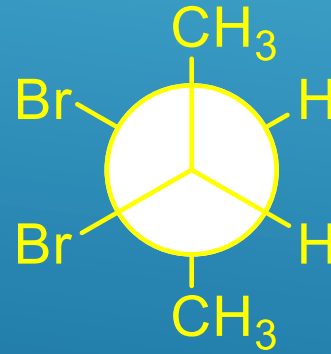
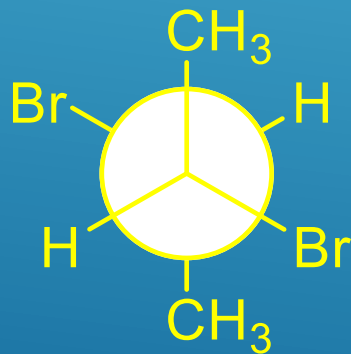
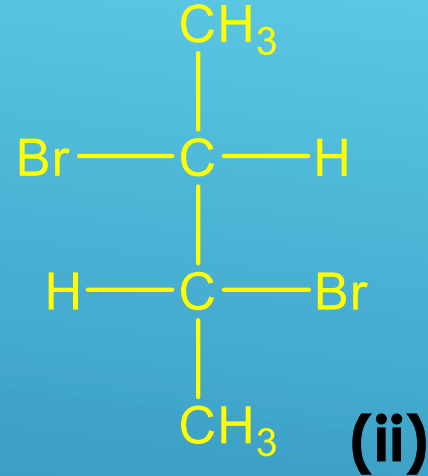
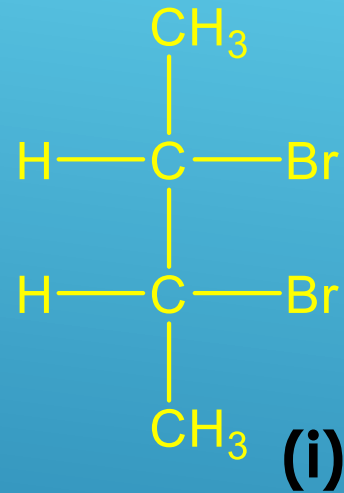
untuk substrat dengan konfigurasi 1R, 2R dan 1S, 2S produk *Z* alkena
untuk substrat dengan konfigurasi 1R, 2S dan 1S, 2R produk *E* alkena



Reaksi ini disebut reaksi stereospesifik dimana stereoisomer yang berbeda menghasilkan produk yang secara stereo berbeda/berlainan

CONTOH SOAL:

MANAKAH DIANTARA SENYAWA BERIKUT YANG LEBIH MUDAH MENGALAMI REAKSI E²



Selanjutnya Tuliskan mekanisme reaksi keduanya untuk menunjukkan stereokimianya !!!

3. REGIOSELEKTIVITY

ADALAH PRODUK-PRODUK ALKENA DARI REAKSI ELIMINASI YANG MENENTUKAN **PRODUK UTAMA REAKSI ELIMINASI**.

Regioselektif terdapat dua macam yaitu;

1. Produk Hofman,

produk-produk alkena yang merupakan produk utama dari reaksi eliminasi tetapi bukan merupakan alkena yang stabil dari kemungkinan produk reaksi eliminasi tersebut

(Alkena kurang tersubstitusi)

2. Produk Saytseff,

produk-produk alkena yang merupakan produk utama dari reaksi eliminasi dan merupakan alkena yang stabil dari kemungkinan produk reaksi eliminasi tersebut

(Alkena tersubstitusi tinggi)

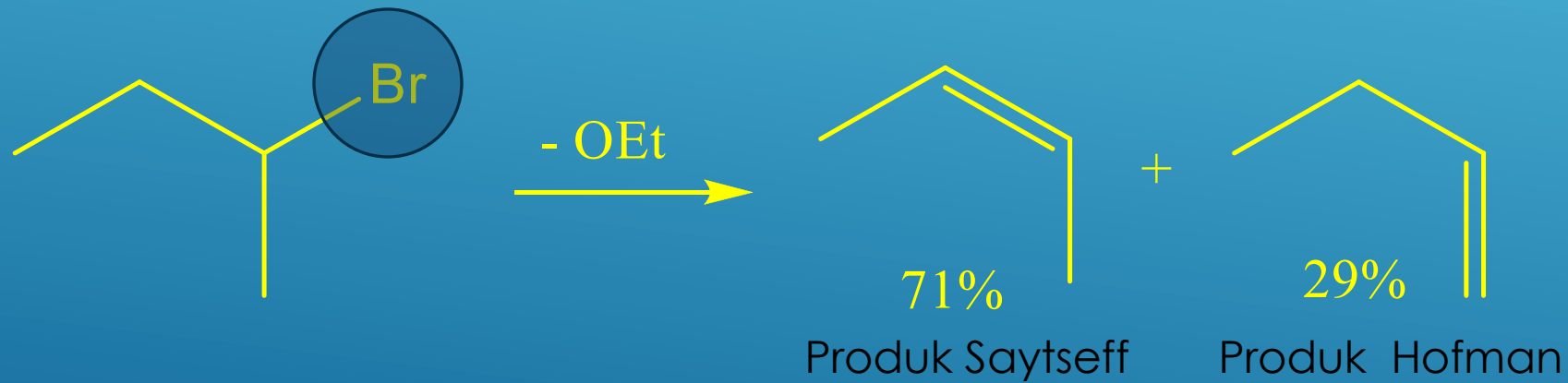
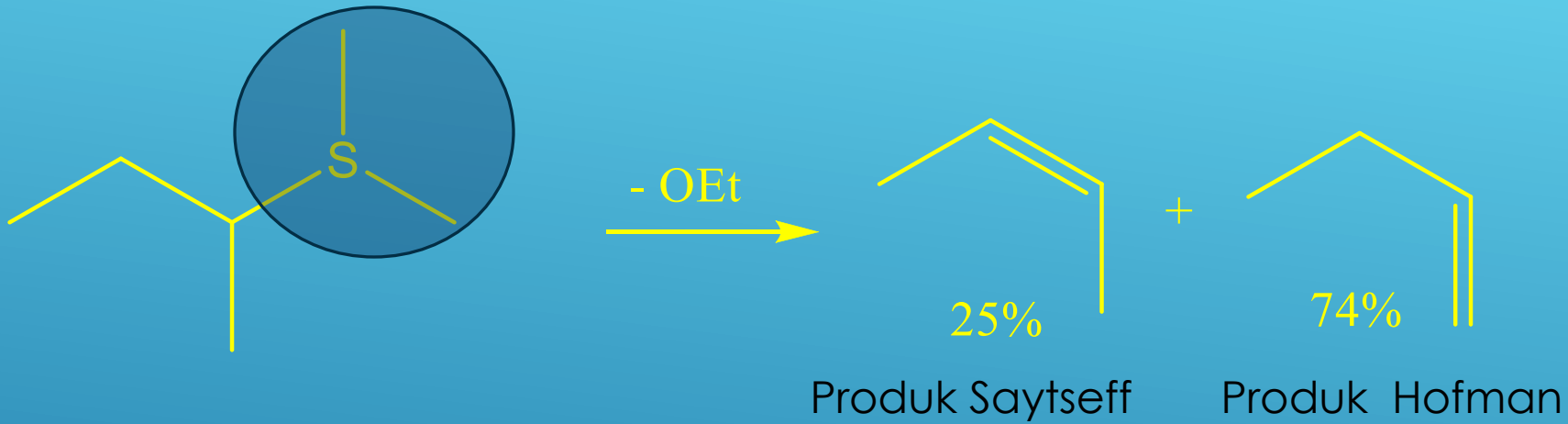
CONTOH:



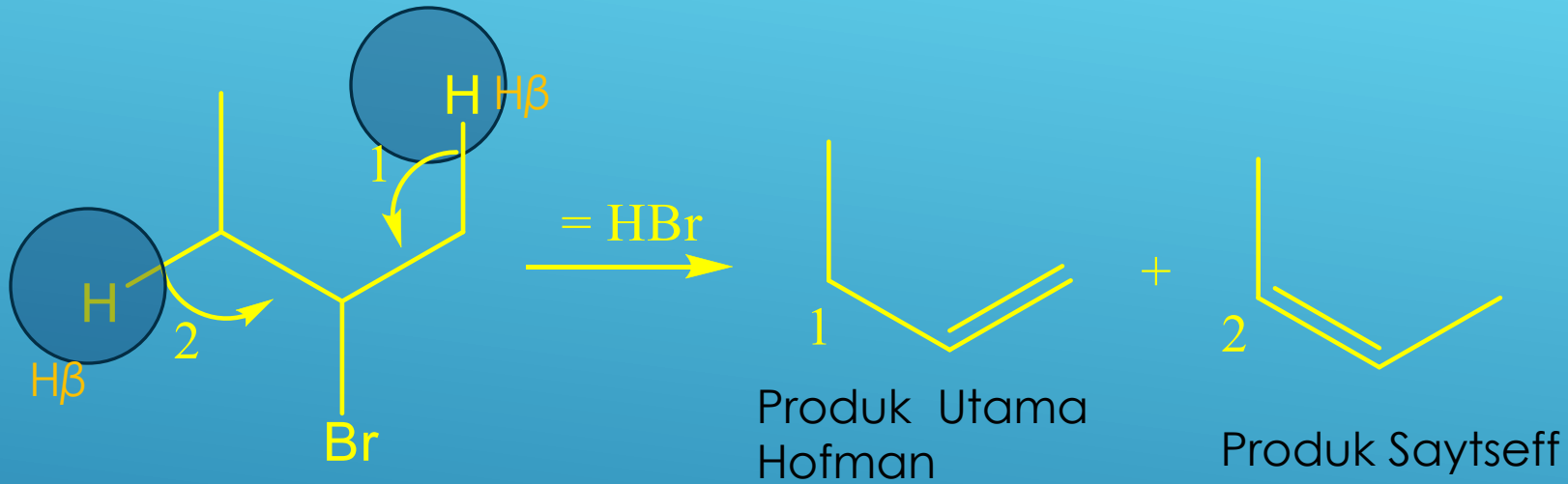
Beberapa faktor yang menentukan produk alkena yang terbentuk dari reaksi eliminasi:

1. Gugus lepas (X)
2. Keasaman $H\beta$
3. Kekuatan Basa
4. Faktor sterik (*Crowded*)
5. Pelarut

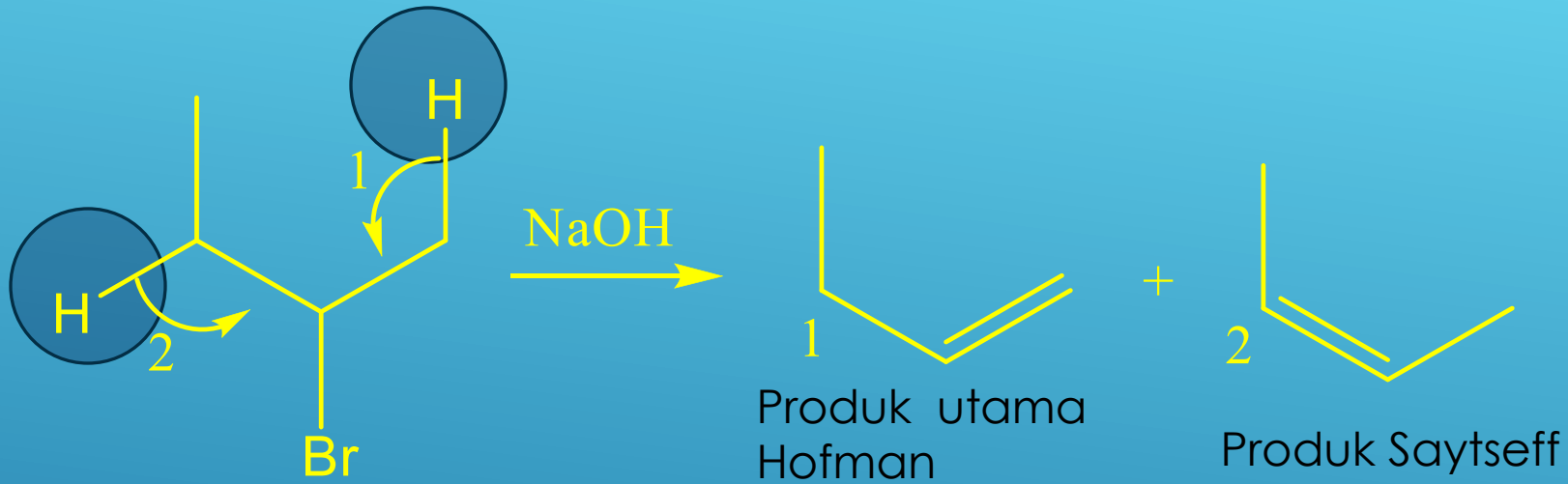
1. GUGUS LEPAS (X)



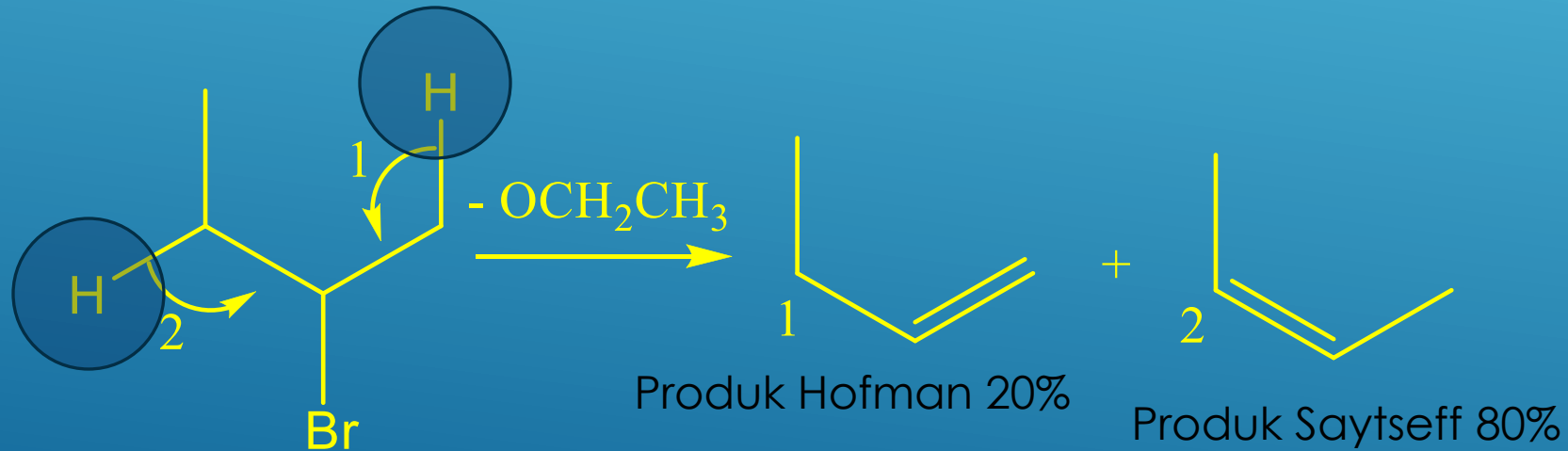
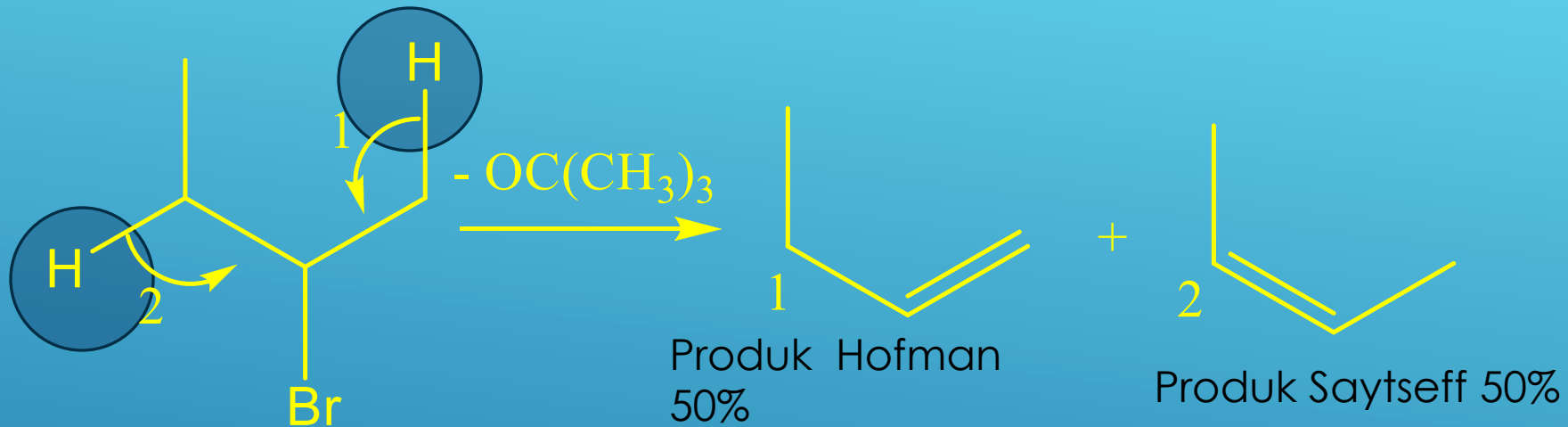
2. KEASAMAN HB



3. KEKUATAN BASA



4. FAKTOR STERIK (CROWDED)



5. PELARUT

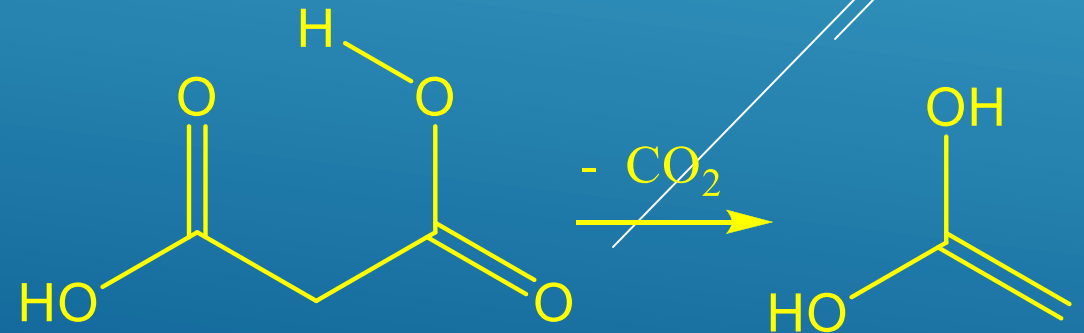
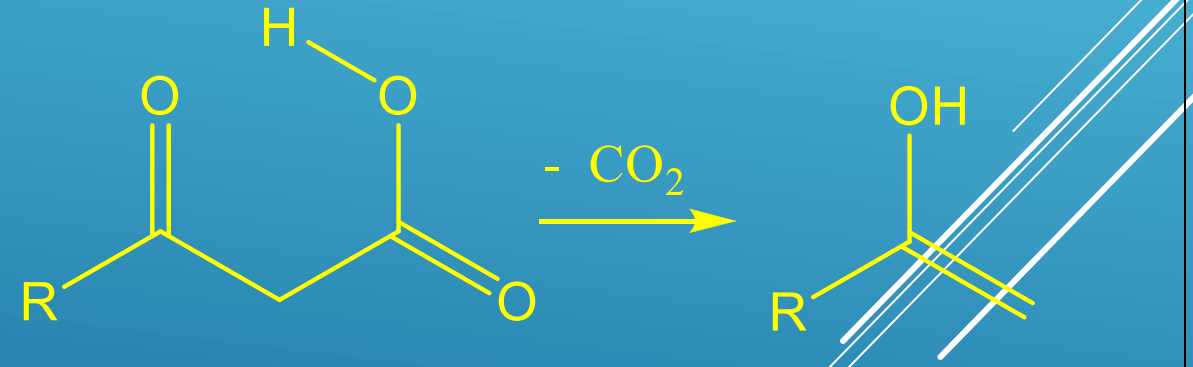
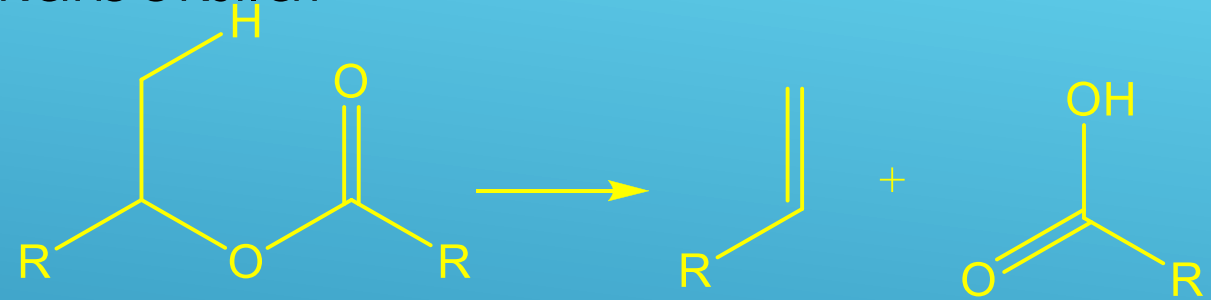
Pada umumnya pelarut berpengaruh pada reaksi bersaing. Untuk produk eliminasi **Pelarut yang polar lebih disukai E1 daripada E2;** dan **SN1** daripada SN2 Pengaruh pelarut tergantung pada **kemampuan untuk mensolvasi ion-ion** dan **menstabilkan ion** yang terbentuk atau memberikan kestabilan untuk memudahkan terbentuknya ion-ion molekul.

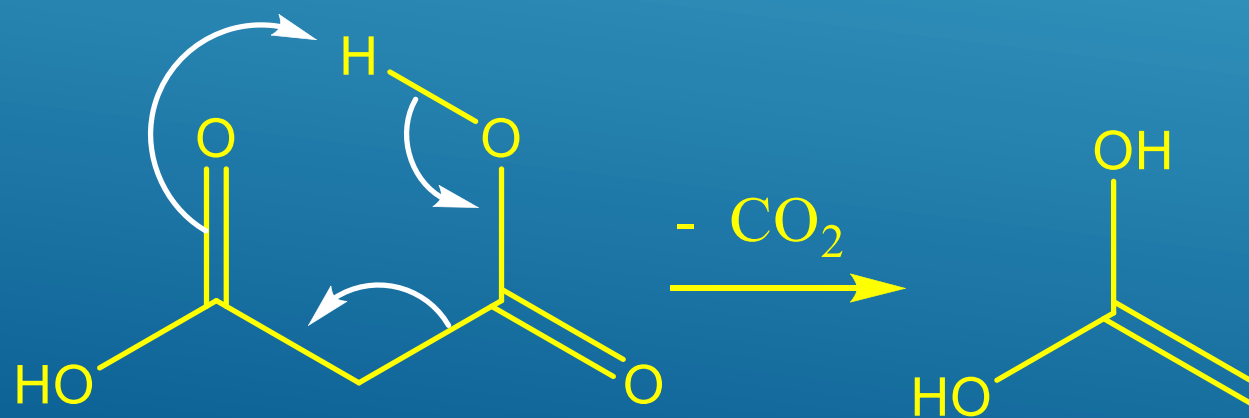
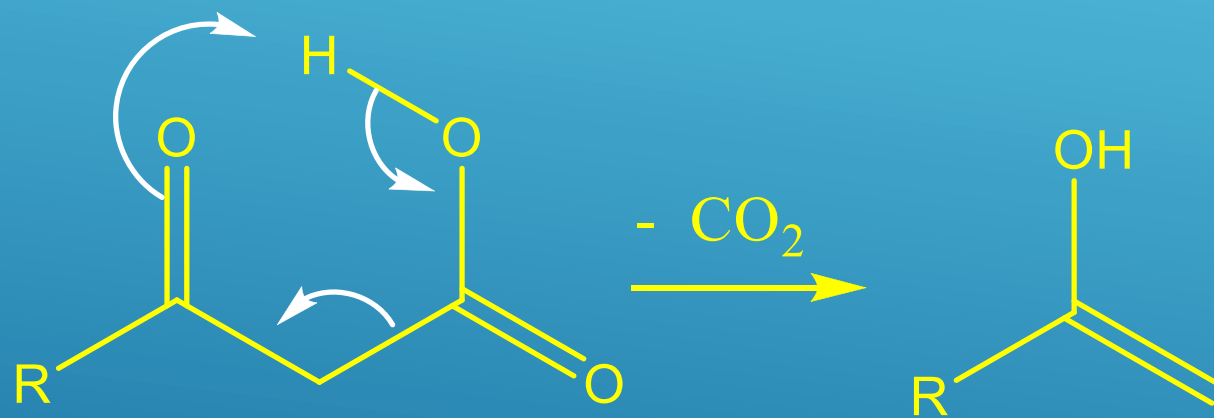
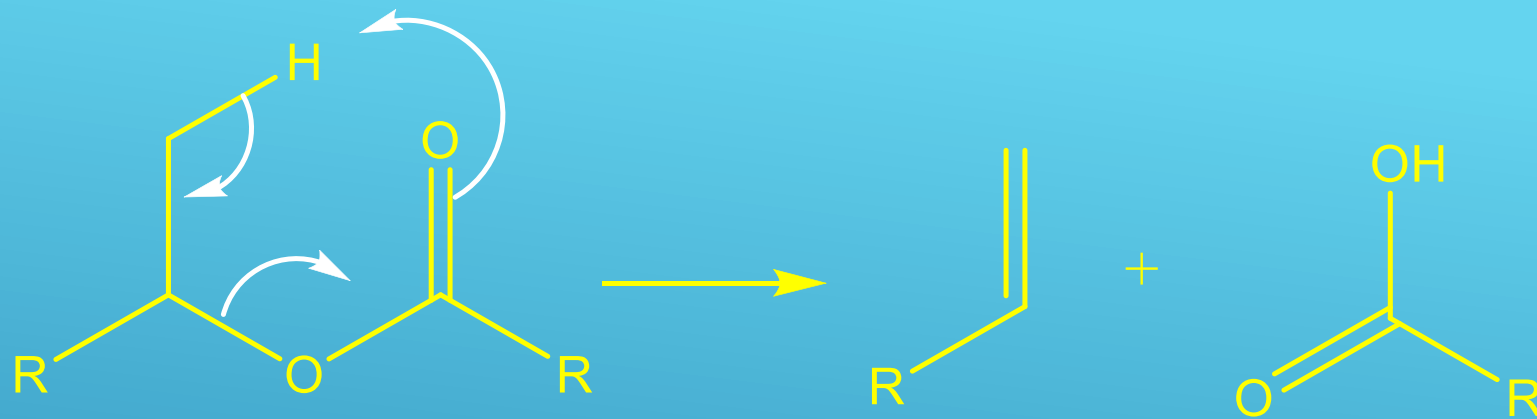
Telah dijelaskan bahwa umumnya reaksi eliminasi **adalah eliminasi trans atau anti eliminasi** artinya gugus pergi molekul yang lepas berada berlawanan arah dalam ruang geometri molekul.

Sedangkan **eliminasi cis atau syn eliminasi** sukar terjadi karena **kerapatan elektron yang besar**, sehingga H asam sulit diambil oleh basa atau X sukar lepas. Akan tetapi, **eliminasi cis (eliminasi intramolekuler)** dapat terjadi dengan 2 ketentuan:

1. Gugus lepas mempunyai keelektronegatifan tinggi
2. Gugus lepas merupakan molekul besar

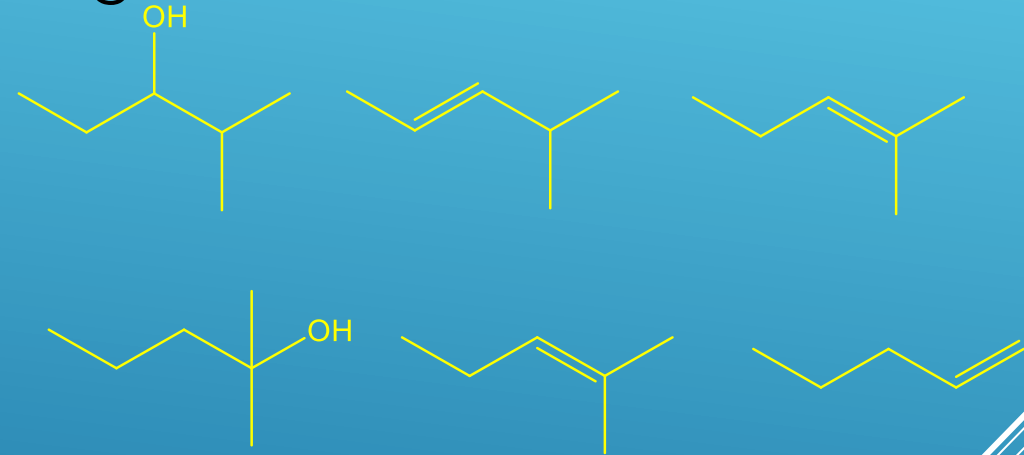
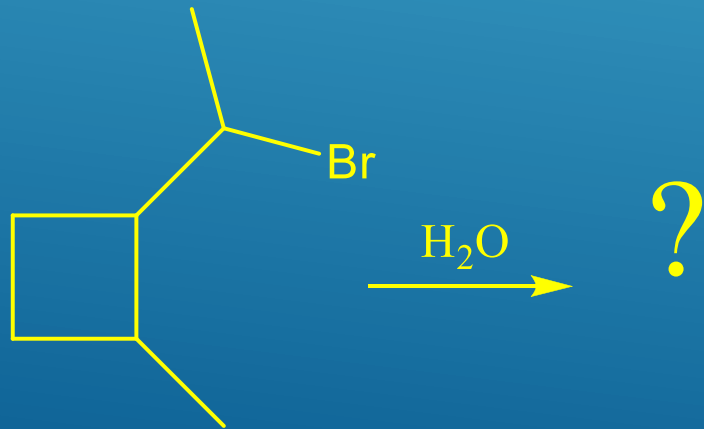
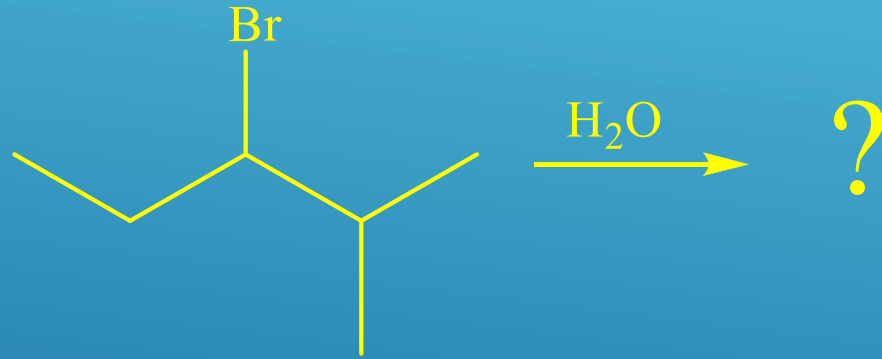
Contoh ini dapat terjadi pada senyawa ester dan senyawa asam beta karbonil atau asam beta karboksilat





Soal:

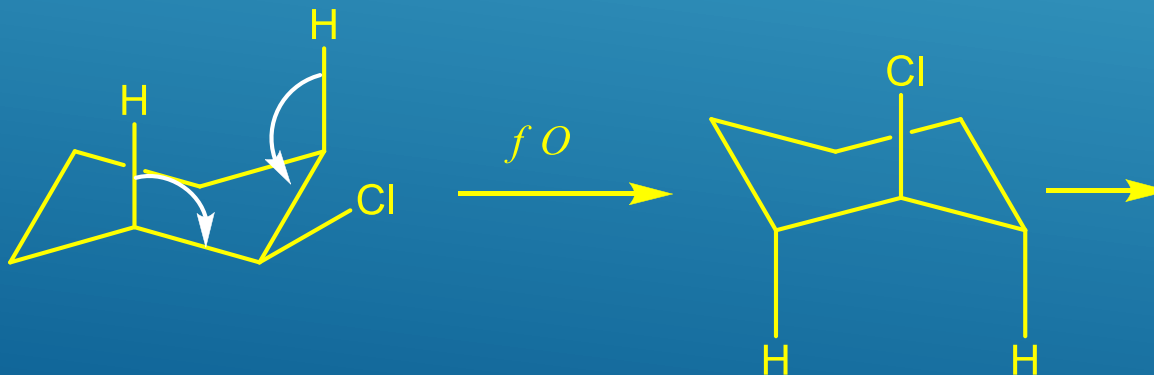
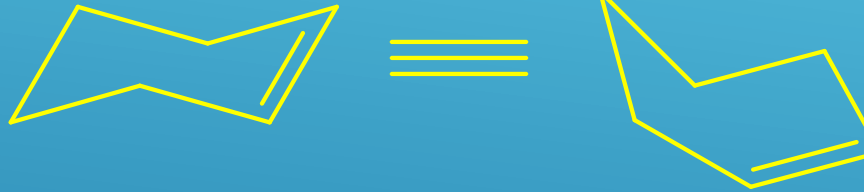
1. Tunjukkan produk-produk yang mungkin terbentuk dan jenis reaksinya
2. Jelaskan yang mana sebagai produk utama
3. Tuliskan mekanisme reaksinya
4. Perlihatkan stereokimianya yang mungkin:



Produk-produk yang dapat terbentuk

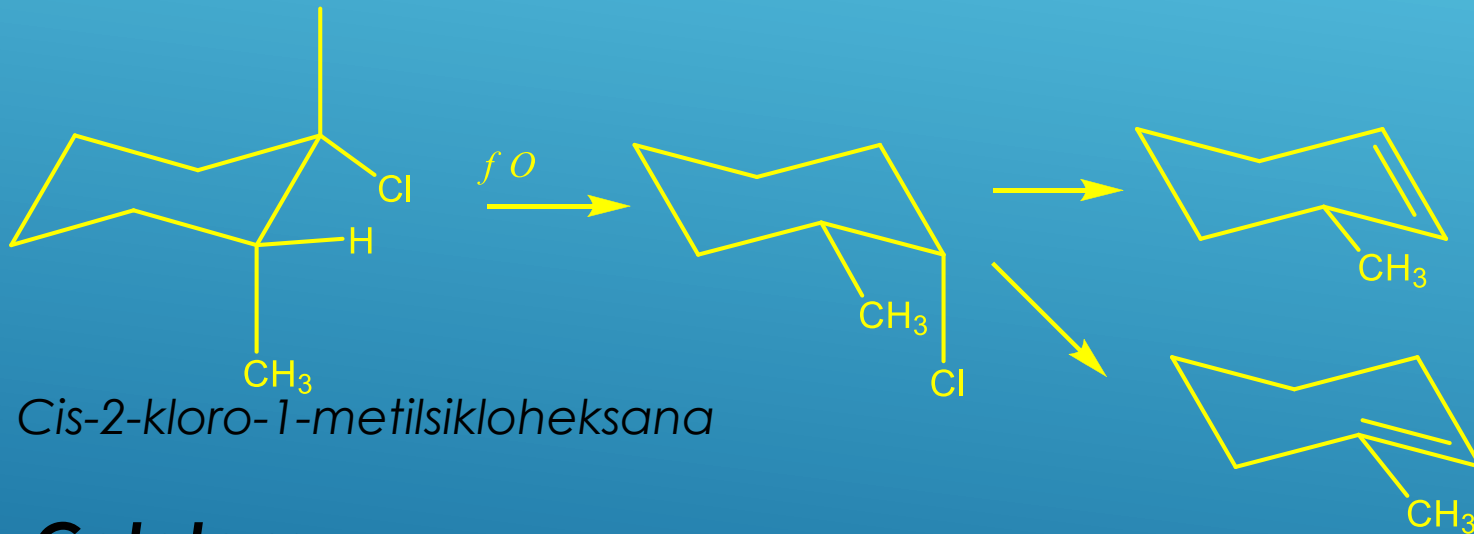
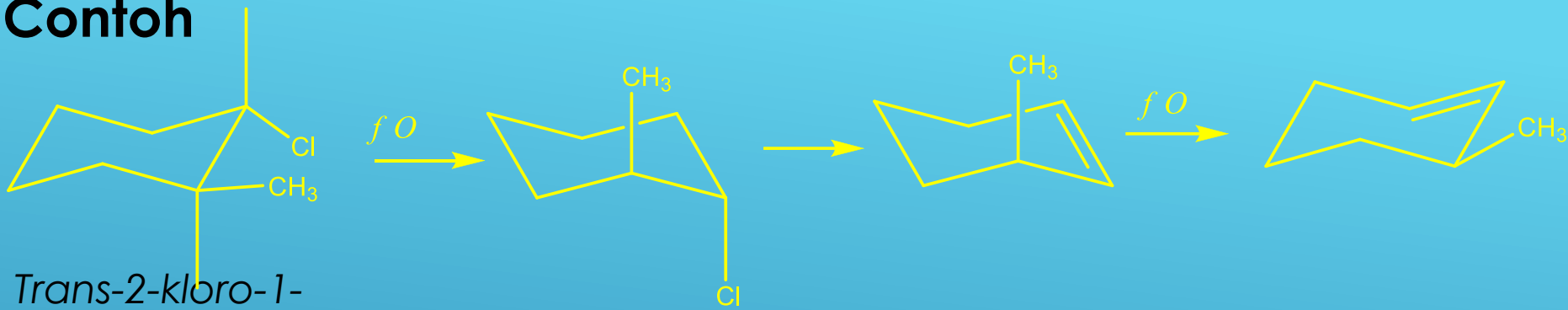
5. Eliminasi Pada senyawa Lingkar

Kinetika reaksinya juga terdapat E1 dan E2. Untuk E1, mekanismenya dua tahap dan E2 satu tahap. Reaksi eliminasi merupakan reaksi **anti diaksial**. Mekanisme reaksinya secara umum sbb:



Jika living group pada posisi ekuatorial, maka terjadi *flip over* sebelum mengalami eliminasi

Contoh



Catatan:

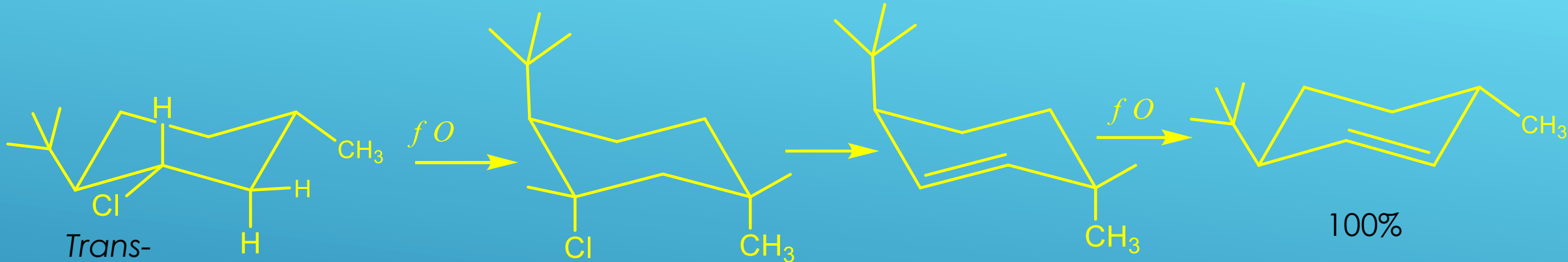
trans Cl equatorial to axial = 0,4 kkal
CH₃ equatorial to axial = 1,7 kkal

Cis Cl equatorial to axial = 0,4 kkal
CH₃ aksial ke ekuatorial = -1,7 kkal

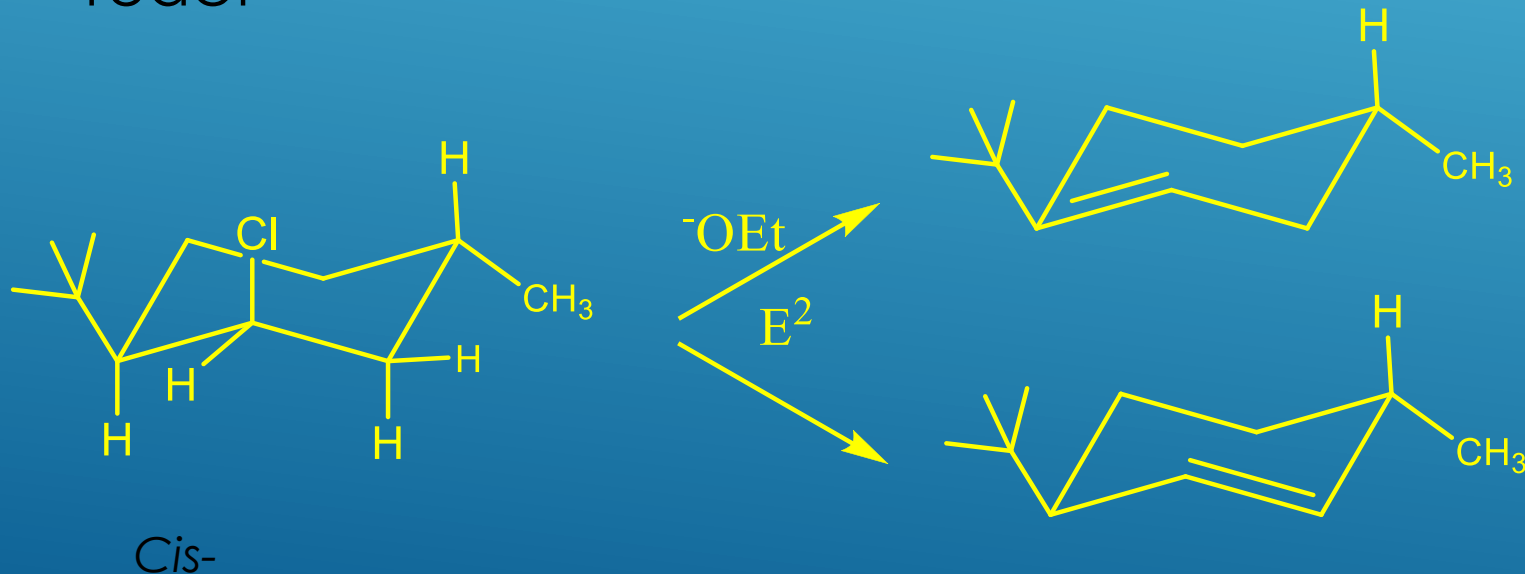
Reaksi eliminasi pd cis lebih mudah terjadi daripada trans, karena cis membebaskan energi sebesar $0,4 + (-1,7) = -1,3$ kkal, sedangkan pada trans diperlukan energi sebesar $0,4 + 1,7 = 2,1$ kkal

Keadaan reaksi diatas sering disebut reaksi stereospesifik, karena suatu senyawa dengan stereo tertentu menghasilkan senyawa dengan stereo tertentu pula.

Contoh: trans E^2

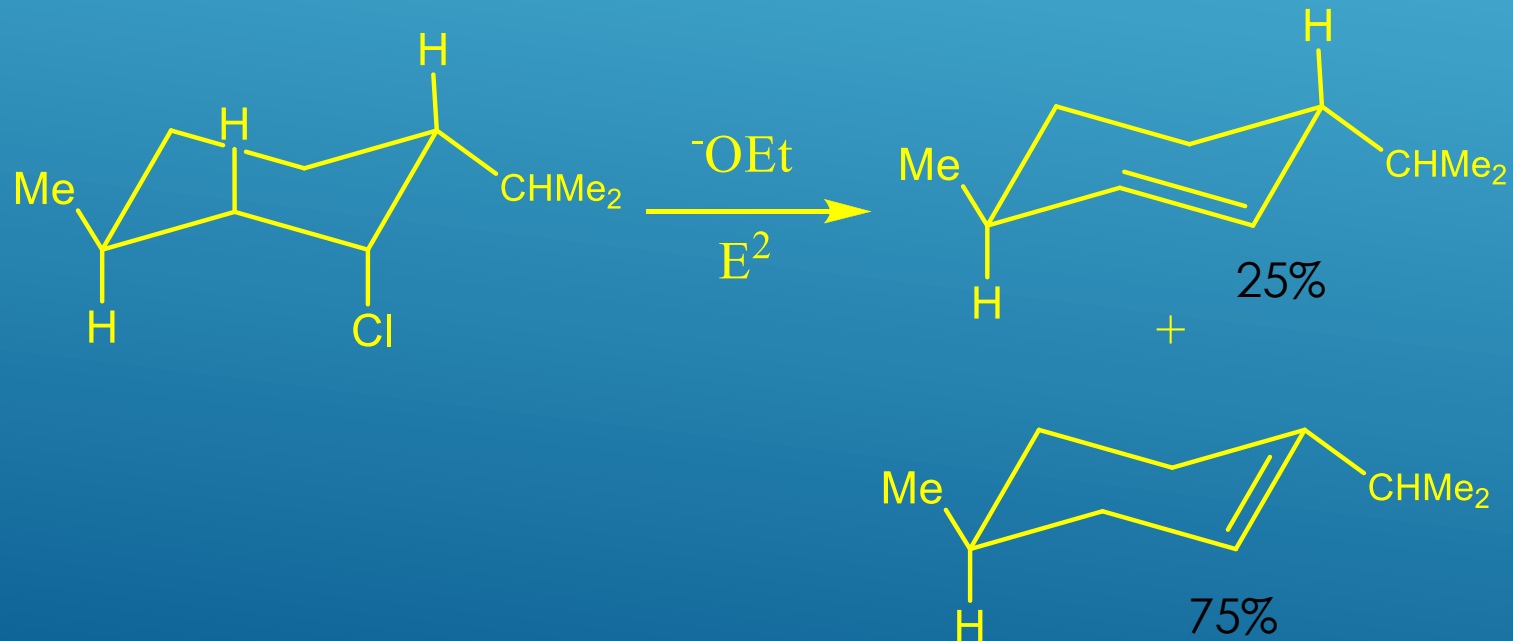
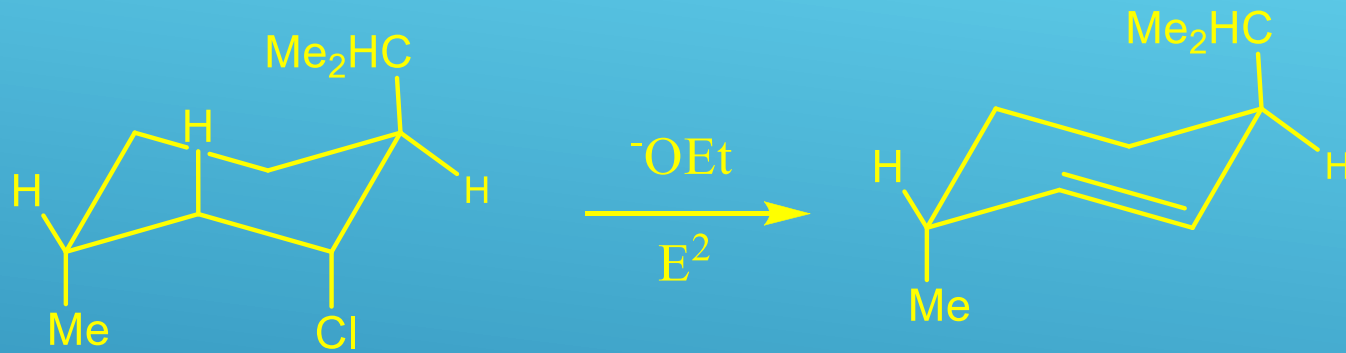


Reaction rate is slow, has to do flip over before it react



Rate ratio: 1 = 200:1
Cis is faster, due to it don't have do flip over

Contoh: trans E^2

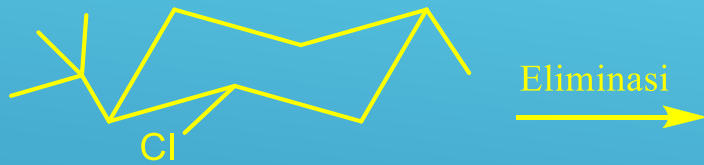


Reaction rate

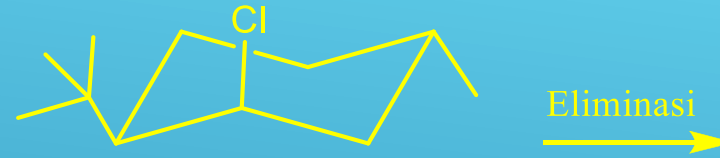
Cis > trans

Axial-axial caused base difficult to attac

Write the mechanism and compare their reaction rate



?



?

2 x fO



1-3
interactio
n protect
the
attacking
of base to
H acid



?



?

MEKANISME E1 ATAU E2?

- ▶ tersier > sekunder
 - ▶ Kekuatan basa tidak terlalu penting (biasanya lemah)
 - ▶ Pelarut yang terionisasi
 - ▶ Laju = $k[\text{alkil halida}]$
 - ▶ Produk Zaitsev
 - ▶ Tidak terdapat persyaratan geometri
 - ▶ Terdapat produk penataan ulang
- ▶ tersier > sekunder
 - ▶ Dibutuhkan basa kuat
 - ▶ Kepolaran pelarut tidak terlalu penting.
 - ▶ laju = $k[\text{alkil halida}][\text{basa}]$
 - ▶ Produk Zaitsev
 - ▶ Posisi H dan gugus pergi harus anti-koplanar
 - ▶ Tidak terjadi penataan ulang

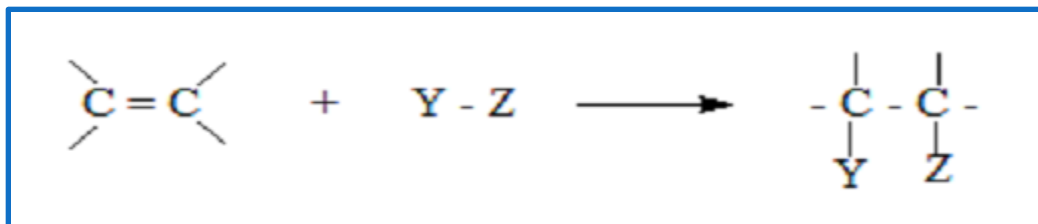
SUBSTITUSI ATAU ELIMINASI?

- ▶ Kekuatan nukleofil menentukan kecenderungan reaksi: nukleofil kuat atau basa kuat cenderung bereaksi melalui mekanisme bimolekular.
- ▶ Halida primer biasanya mengalami reaksi S_N2 .
- ▶ Halida tersier biasanya mengalami tiga jenis reaksi yaitu S_N1 , E1 atau E2. halida tersier tidak bisa mengalami reaksi S_N2 .
- ▶ Pada temperatur yang tinggi, alkil halida biasanya cenderung mengalami reaksi eliminasi.
- ▶ Basa yang gemuk cenderung mengarahkan reaksi ke arah mekanisme eliminasi.

REAKSI ADISI & REAKSI OKSIDASI REDUKSI

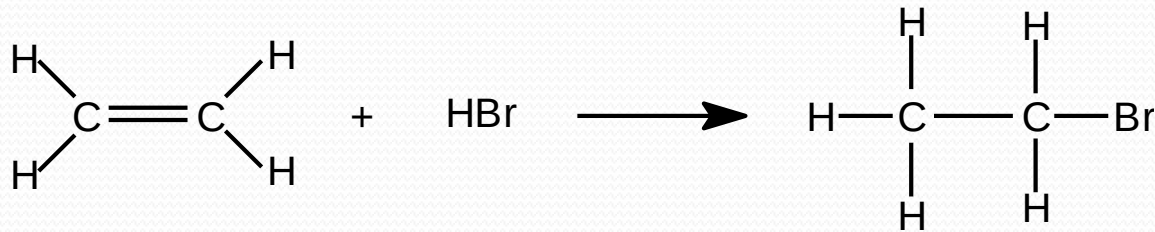
Reaksi Adisi

- Reaksi Adisi terjadi pada **senyawa tak jenuh (ikatan rangkap)**
- **Molekul tak jenuh dapat menerima tambahan atom** atau gugus dari suatu pereaksi
- Dua contoh pereaksi yang mengadisi pada ikatan rangkap adalah **brom dan hidrogen**
- Adisi brom biasanya merupakan **reaksi cepat**, dan sering dipakai sebagai uji kualitatif untuk **mengidentifikasi ikatan rangkap dua atau rangkap tiga**
- Reaksi adisi secara umum dapat digambarkan sebagai berikut:



Reaksi adisi

- ❑ Reaksi yang terjadi apabila **dua reaktan bergabung** membentuk **satu produk baru**, tanpa meninggalkan satu atom pun dari kedua reaktan tersebut.



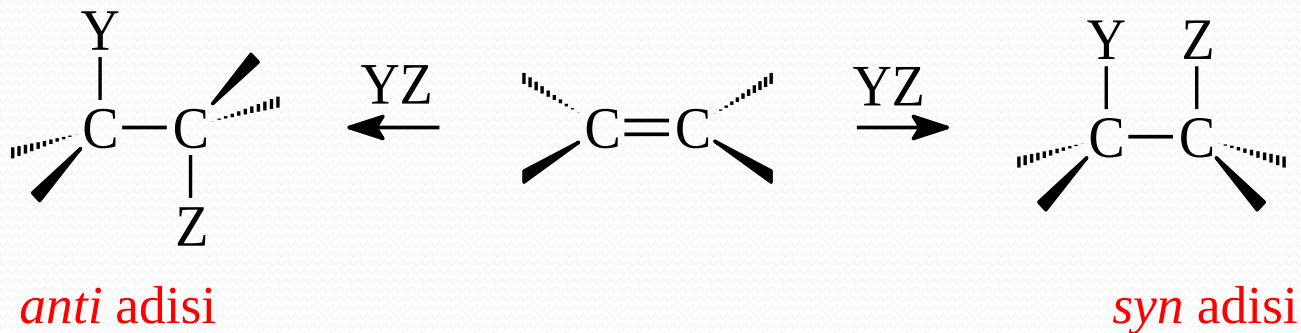
- ❑ Syaratnya :

Salah satu reaktan (substrat) harus merupakan **molekul tak jenuh** (mengandung ikatan rangkap)

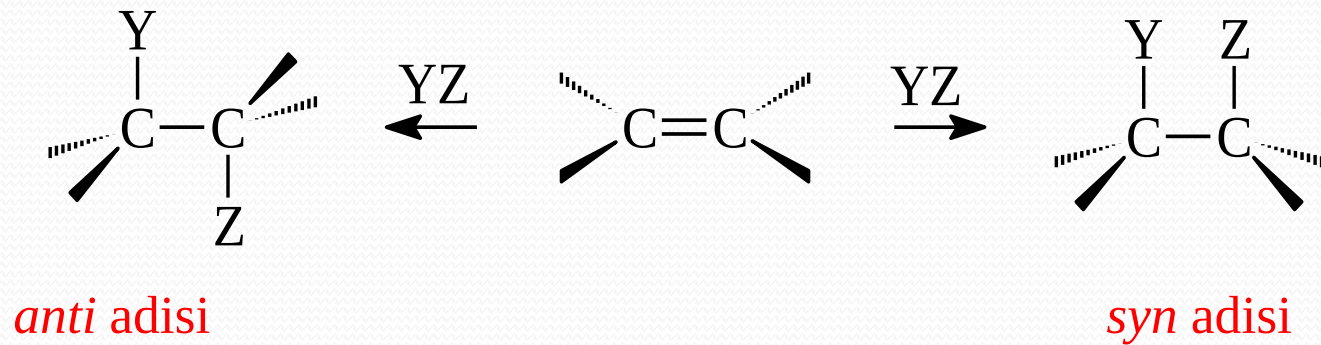
- ❑ Senyawa-senyawa yang mengalami reaksi adisi adalah **alkena (C=C)**, **alkuna (C≡C)**, **aldehid dan keton (C=O)**, **senyawa tio (C=S)** dan **senyawa siano (C≡N)**.
- ❑ Secara umum reaksi adisi dapat dikelompokkan menjadi dua kelompok besar, yaitu :
 1. Reaksi **adisi elektrofilik**
 2. Reaksi **adisi nukleofilik**

Jenis reaksi adisi dibagi atas :

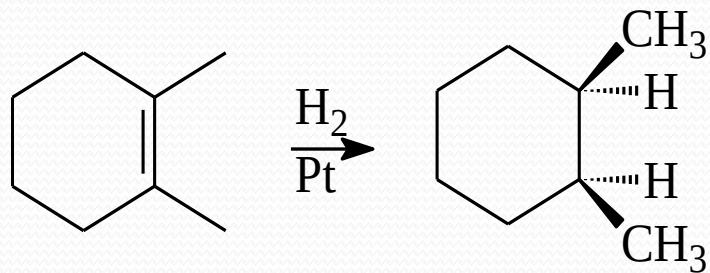
1. Reaksi **Sin Adisi** (adisi dalam satu sisi)
2. Reaksi **Anti Adisi** (adisi dalam posisi berseberangan)



Dimana reaksi adisi ini terbagi atas adisi Elektrofilik dan Nukleofilik

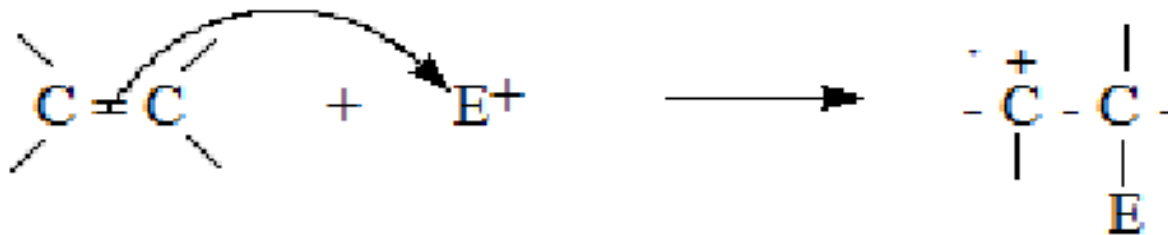


Hidrogenasi katalitik berlangsung melalui *syn adisi*:

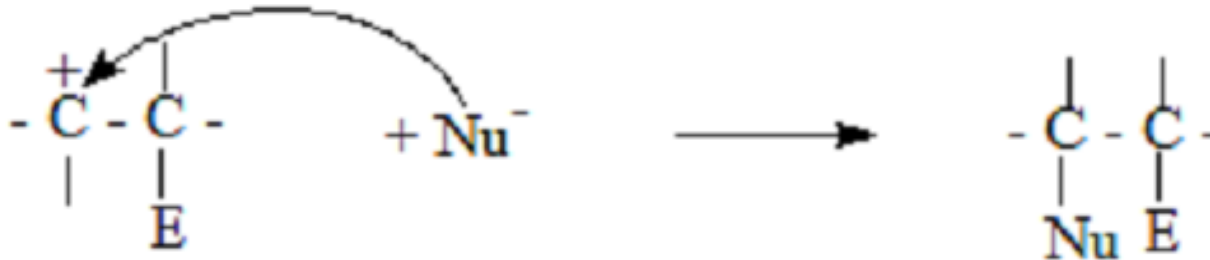


1. Adisi Elektrofilik

- Tahap 1 : serangan terhadap **elektrofilil E^+** yang terjadi **secara lambat**

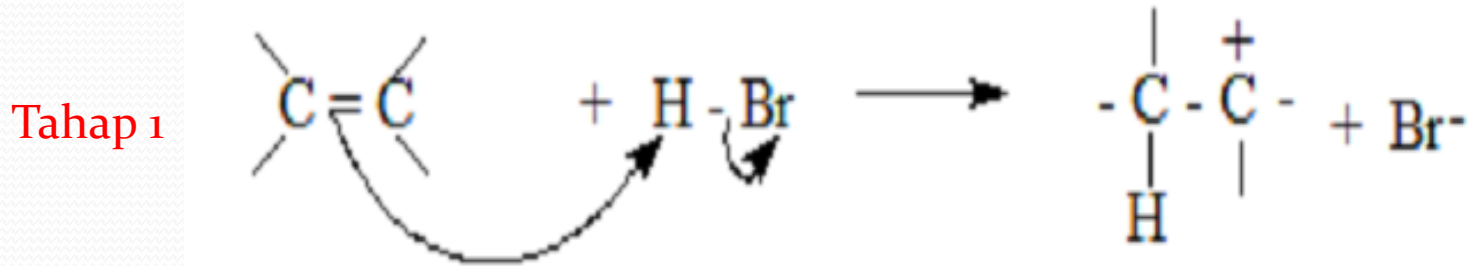


- Tahap 2 : **serangan nukleofil** terhadap karbokation

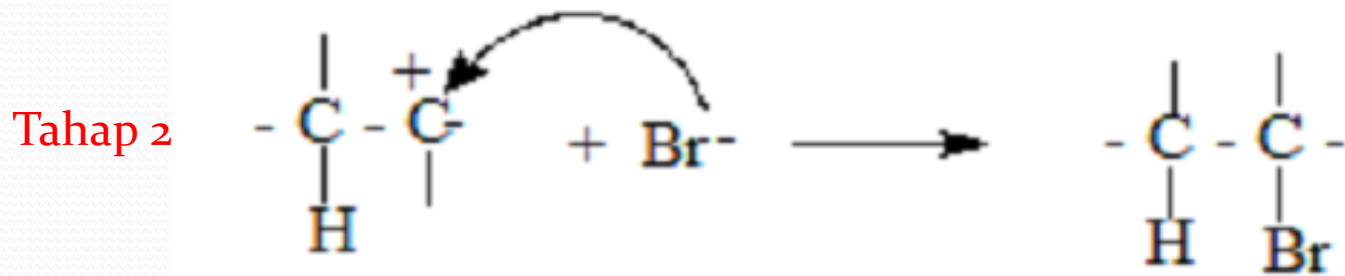


Contoh apabila etena bereaksi dgn HBr

- Mekanisme reaksi mengikuti langkah berikut :

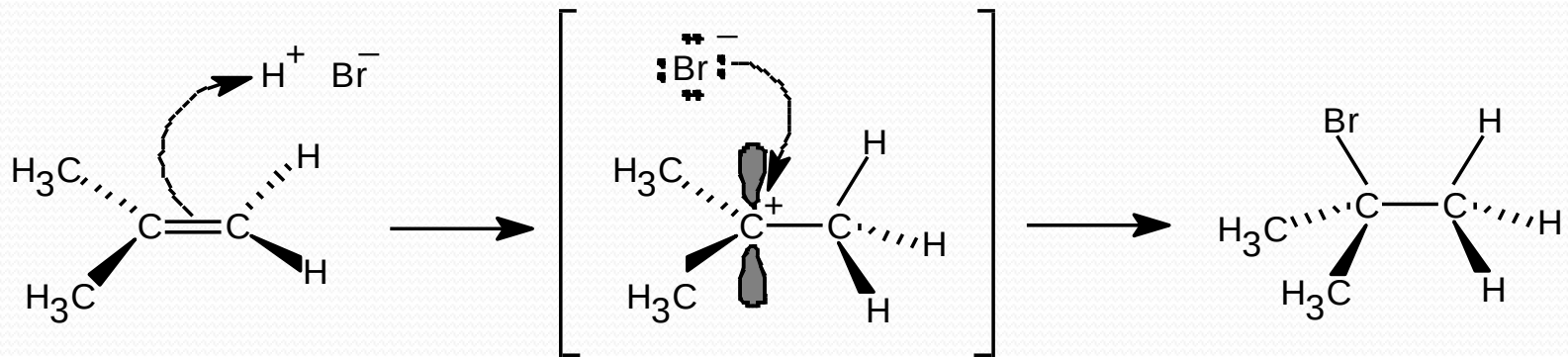


- Kemudian terjadi serangan nukleofilik pada karbokation



Reaksi adisi elektrofilik

- ❑ Reaksi ini terjadi pada **substrat yang memiliki ikatan rangkap** yang distribusi elektronnya bersifat seragam.
- ❑ **Ikatan rangkap yang kaya elektron** tersebut dapat mendonorkan pasangan elektronnya (bertindak sebagai nukleofil / basa lewis) pada **suatu elektrofil / asam Lewis**.

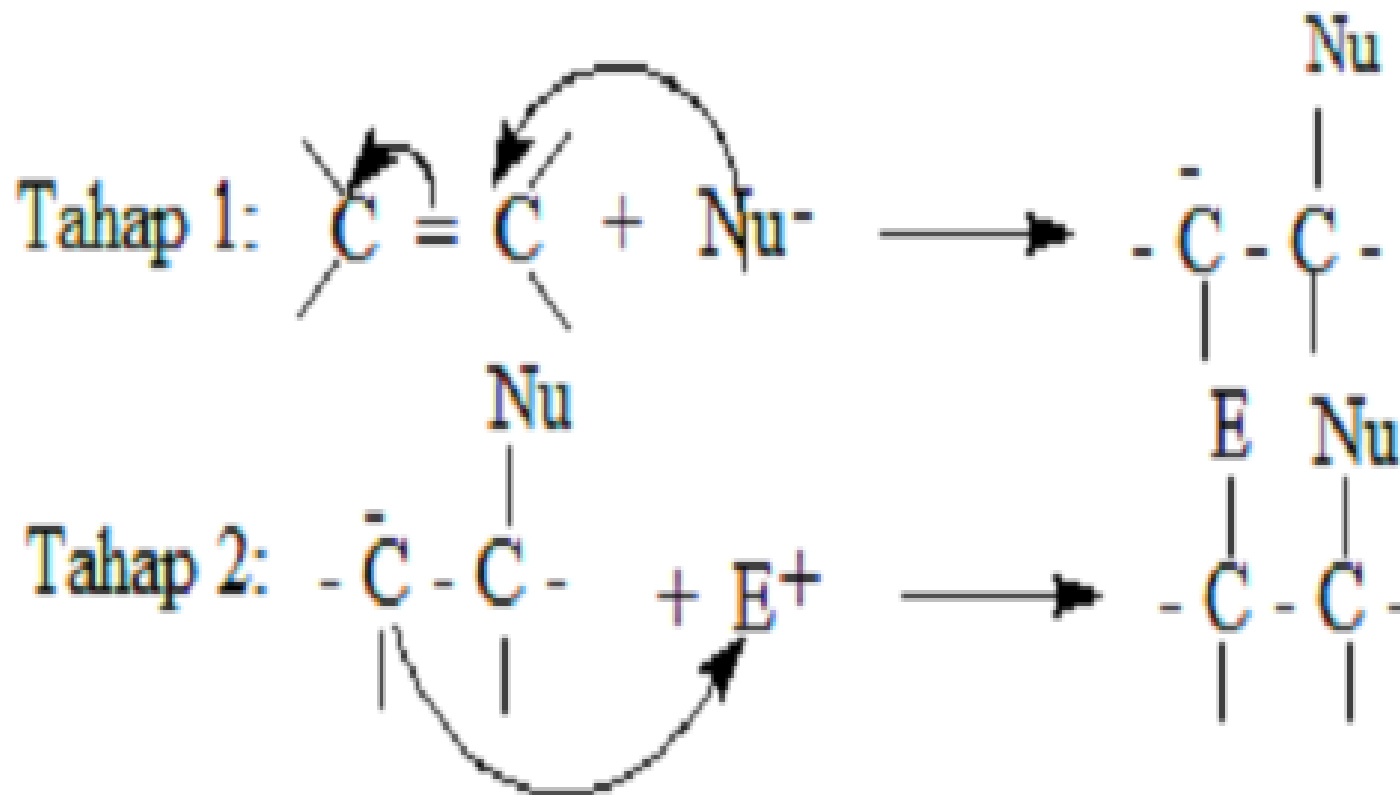


- ❑ **Reaksi adisi elektrofilik** terjadi pada senyawa-senyawa alkena dan alkuna.
- ❑ Umumnya reaksi adisi elektrofilik pada alkena dan alkuna orientasinya mengikuti **aturan Markovnikov**.

ADISI ELEKTROFILIK

- a. ADISI HIDROGEN HALIDA (HBr, HCl, HI, HF)
- b. ADISI H_2SO_4 DAN H_2O (HIDRASI)
- c. ADISI HALOGEN (Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2)
- d. ADISI BORONA

2. Adisi Nukleofilik



Reaksi adisi nukleofilik

- ❖ Adisi Grignard membentuk alkohol
- ❖ Adisi air (hidrasi) membentuk gem-diol
- ❖ Adisi alkohol membentuk asetal/keton
- ❖ Adisi HCN membentuk sianohidrin
- ❖ Adisi ammonia dan turunan ammonia
- ❖ Adisi karbanion

Kondensasi Aldol

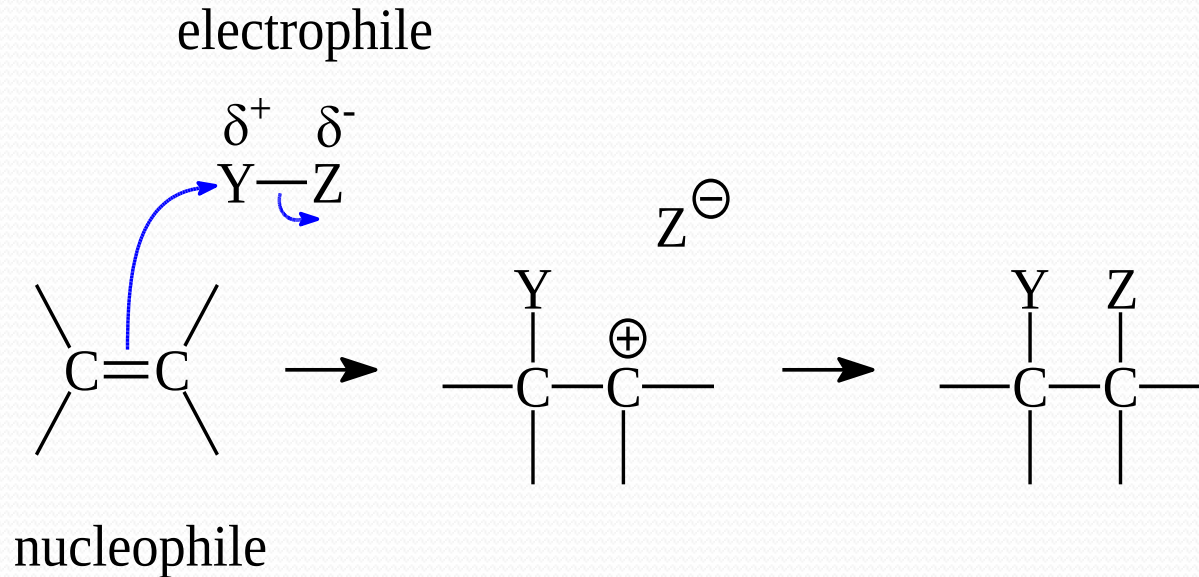
Kondensasi Claisen

Reaksi Reformatsky

Reaksi Wittig

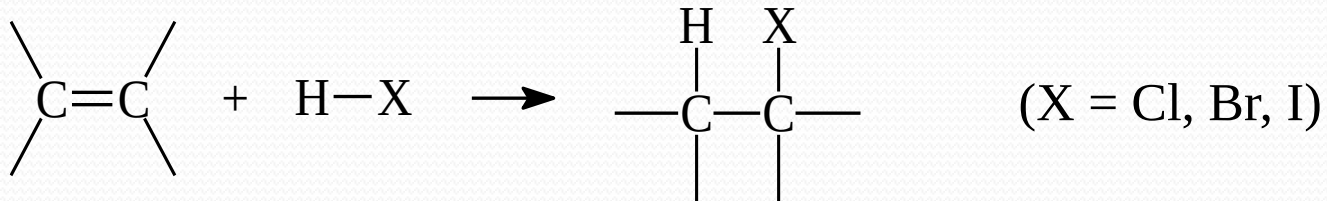
Adisi Elektrofilik

Yang “kehilangan” elektron-elektron π adalah **nukleofilik** (basa Lewis), bereaksi dengan **elektrofil** (asam Lewis).

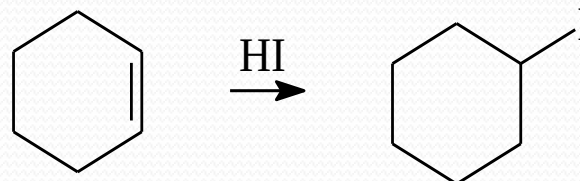
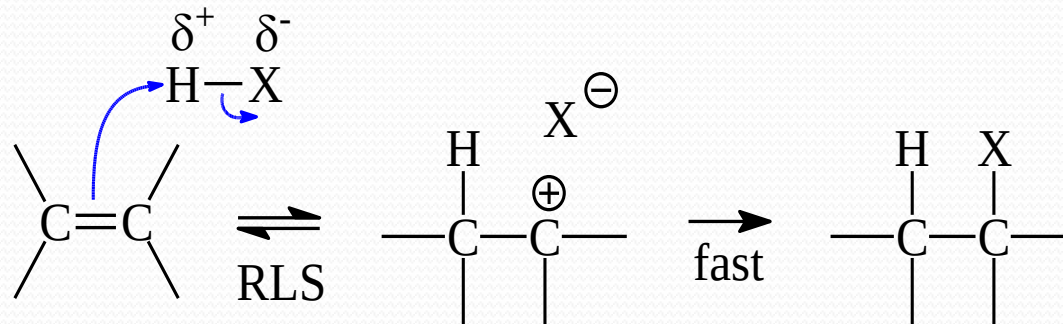


Adisi Elektrofilik

A. Adisi hidrogen halida



Reaktivitas: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$ (asam lebih kuat = elektrofil lebih baik)



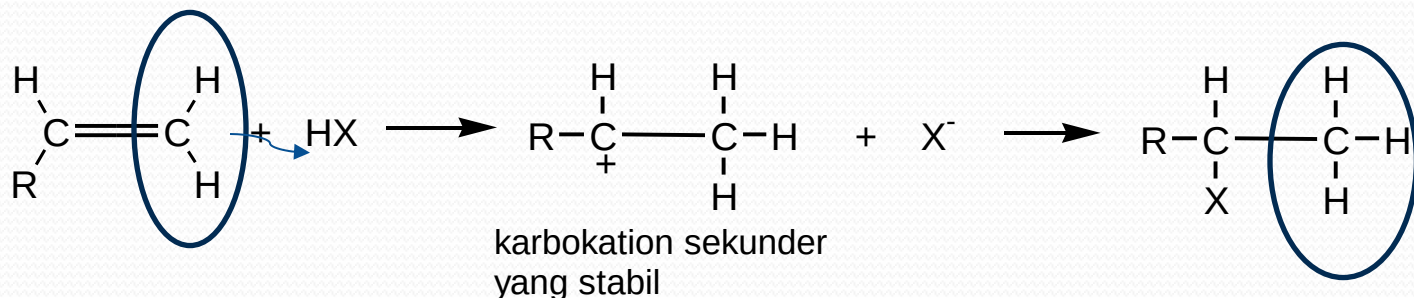
- **Reaktivitas relatif asam halida** $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.
- Asam terkuat **HI bersifat paling reaktif** terhadap alkena
- Asam terlemah **HF paling tak reaktif** terhadap alkena.
- Suatu hidrogen halida mengandung ikatan H-X yang sangat polar dan dapat mudah melepaskan H^+ dan menyerang ikatan rangkap pada alkena dan membentuk karbokation sementara, yang dengan cepat bereaksi dengan ion negatif halida dan menghasilkan alkil halida (R-X).
- Karena serangan awal dilakukan oleh sebuah elektrofil, maka **adisi HX pada alkena disebut reaksi adisi elektrofilik** (menyukai elektron) (Fressenden : 390)

ATURAN MARKOVNIKOV

Jika sebuah **alkena tak simetris** diadisi HX, akan diperoleh dua kemungkinan, dan biasanya **satu produk lebih melimpah dari produk yang lain.**

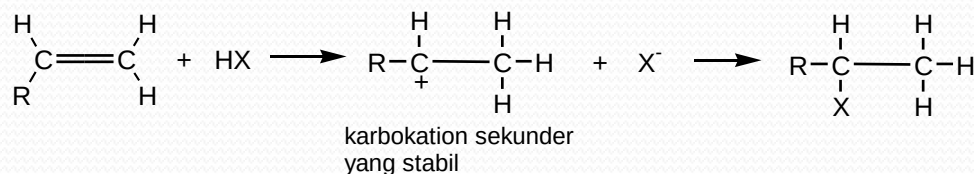
Tahun 1869 seorang ahli kimia Rusia Vladimir Markovnikov, merumuskan aturan :

*Dalam adisi HX pada alkena tak simetris, **H^+ dari HX menuju ke atom C ikatan rangkap yang telah lebih banyak mengikat atom H.***



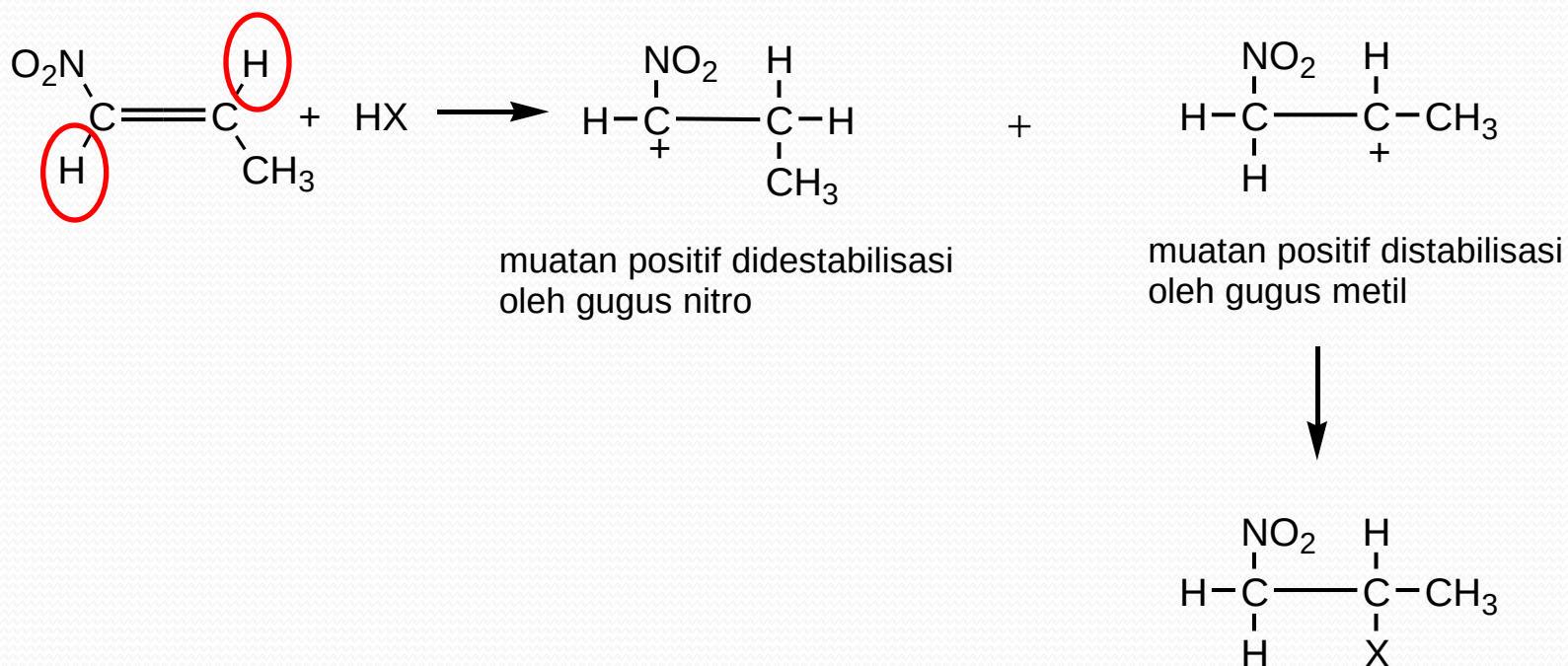
Aturan Markovnikov :

adisi dari suatu reagen yang tidak simetris pada suatu ikatan rangkap, maka **bagian positif** dari reagen tersebut cenderung menyerang atom karbon yang berikatan rangkap, sehingga menghasilkan karbokation yang stabil sebagai hasil-antaranya (intermediate).



Secara teoritis, aturan Markovnikov sebetulnya didasari pada pembentukan karbokation yang stabil (**stabilitas karbokation $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$**) pada suhu yang tidak terlalu tinggi, sedangkan aturan anti-Markovnikov didasari atas reaksi radikal bebas pada suhu tinggi.

Apabila pada kedua atom C yang membentuk ikatan rangkap mengikat **jumlah atom H yang sama** atau sama-sama tidak mengikat atom H, maka pada mekanisme reaksinya harus dilihat **apakah ada gugus atau bagian molekul yang dapat menstabilkan pembentukan karbokation**.



Adisi alkena oleh asam halida berlaku aturan Markovnikov :

Atom H dari HX akan terikat pada atom C yang berikatan rangkap yang mengikat H lebih banyak atau

Atom H dari HX akan terikat pada atom C yang berikatan rangkap yang mengikat gugus alkil yang lebih sederhana

atom X akan cenderung terikat pada atom karbon yang mengikat gugus alkil yang lebih panjang

(kecuali bila ada pengaruh gugus lain yang berpengaruh terhadap muatan atom C pada ikatan rangkap)

Penalaran Markovnikov

Markovnikov merumuskan aturan berdasar pengamatan eksperimen

Adisi HX pada alkena dirujuk sebagai reaksi regioselektif (Latin: regio berarti arah),

Suatu reaksi dimana satu arah adisi pada **alkena tak simetris lebih melimpah dari dari yang lain.**

Selektifan ini menghasilkan karbokation antara yang lebih stabil dari antara dua yang mungkin.

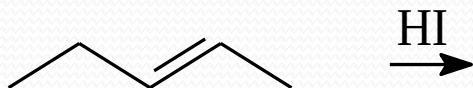
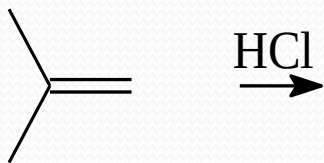
Adisi Elektrofilik

1. Aturan Markovnikov

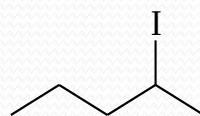
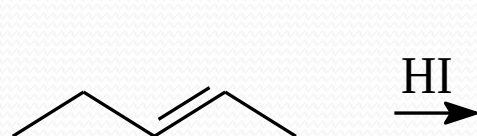
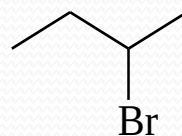
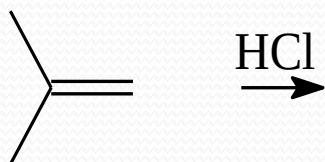
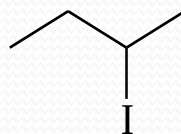
Dalam adisi HX ke alkena, H terikat pada karbon dengan lebih banyak H



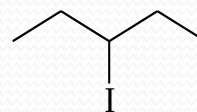
Pertanyaan. Gambarkan struktur produk



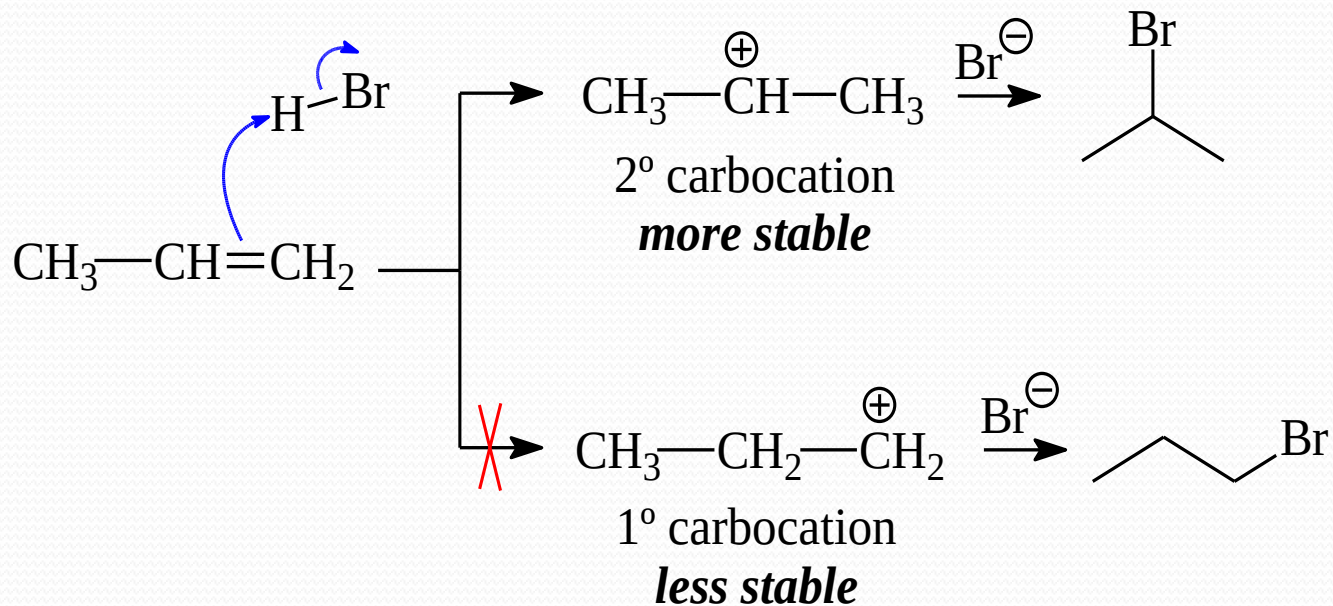
Jawaban.



and

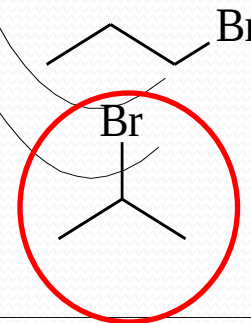
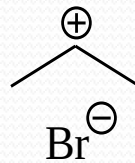
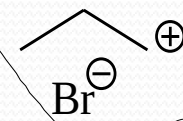
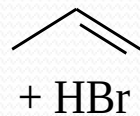


2. Mekanisme



Interpretasi mekanistik aturan Markovnikov: reaksi berlangsung melalui intermediat **karbokation lebih stabil**

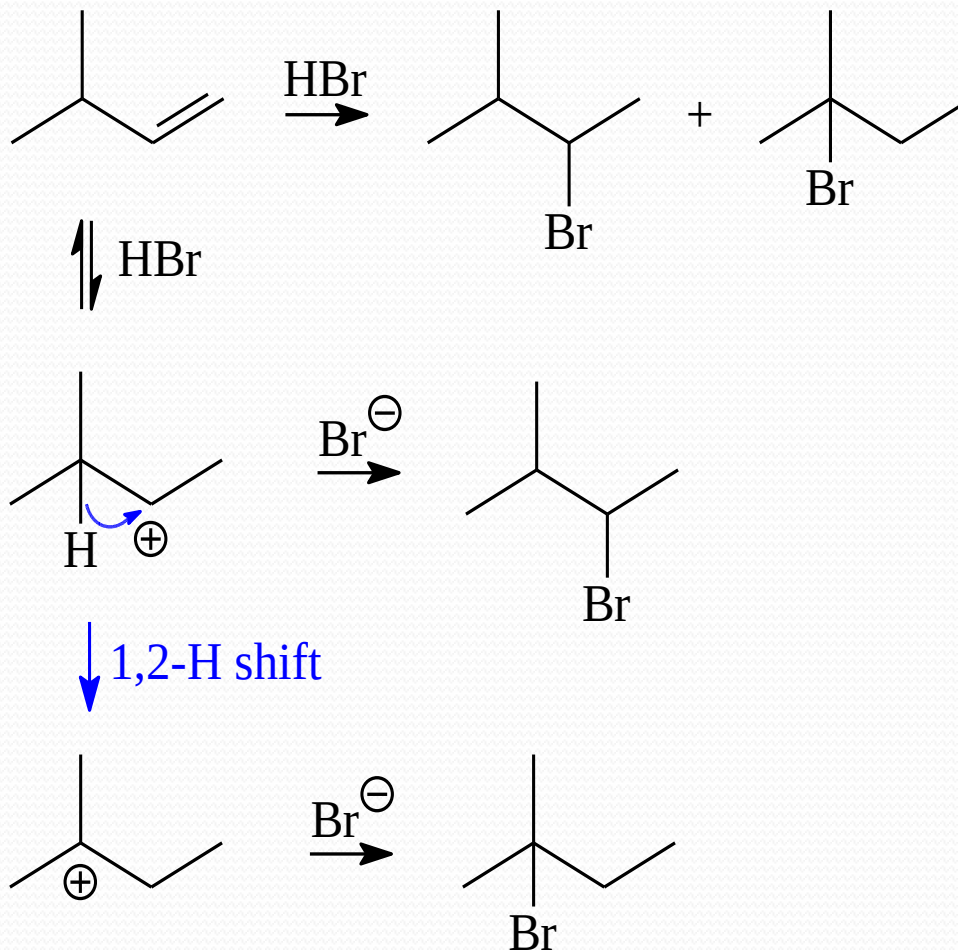
Makin rendah $E_a \Rightarrow$
Makin cepat laju
Reaksi pembentukan

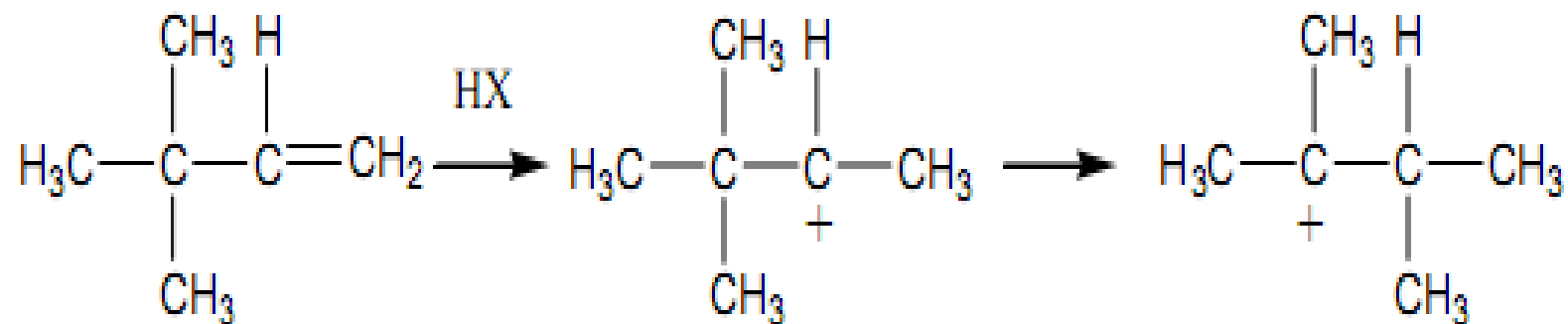


Bentuk molekul
ini yang terjadi

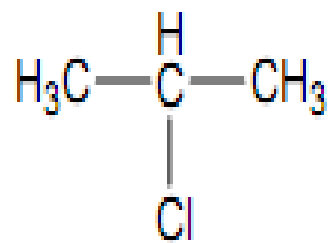
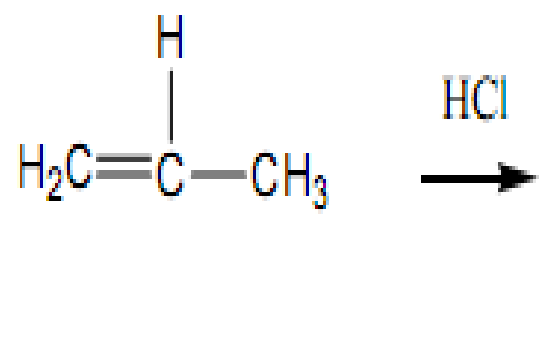
3. Penataan ulang karbokation

Pembentukan karbokation juga dapat terjadi reaksi penataan ulang untuk menghasilkan **karbokation yang lebih stabil**.

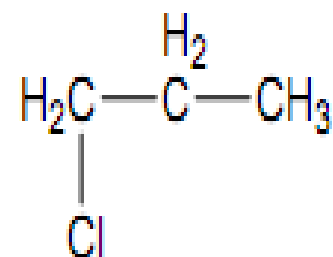




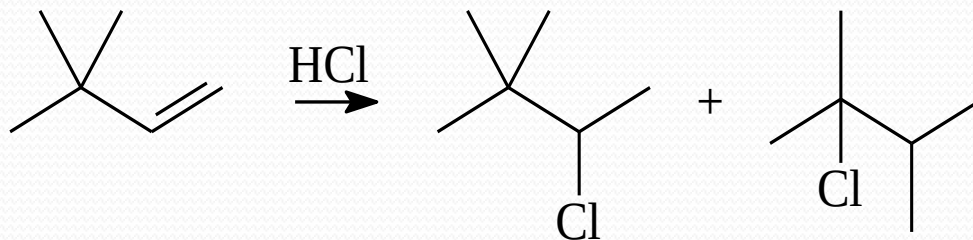
contoh reaksi



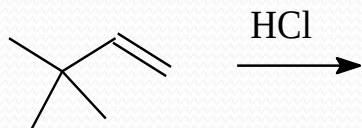
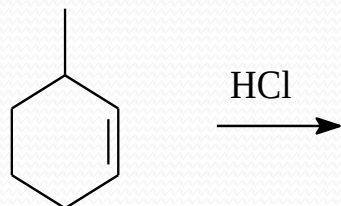
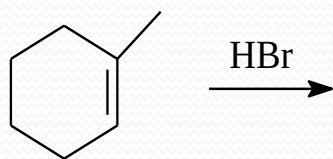
2-kloropropena



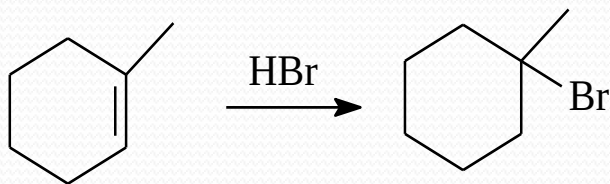
1-kloropropena
tidak ada



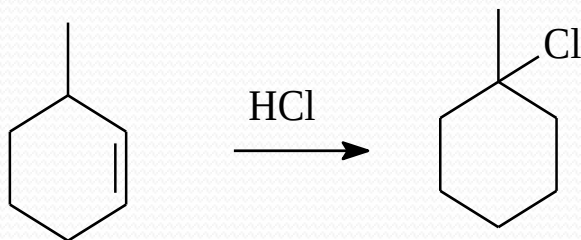
Pertanyaan. Berikan produk utama dari setiap reaksi



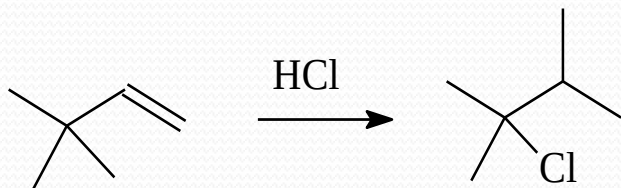
Jawaban. Berikan produk utama yang diperkirakan dari setiap reaksi berikut.



Berbentuk karbokation tersier- tidak perlu penataan ulang



Berbentuk karbokation sekunder, terjadi penataan ulang ke karbokation tersier via geseran sebuah hidrida

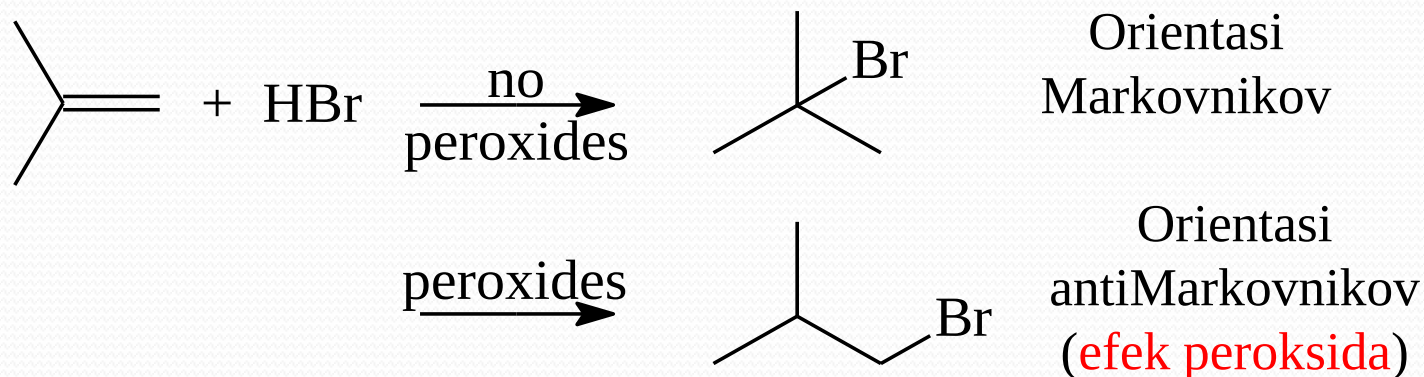


Berbentuk karbokation sekunder, penataan ulang ke karbokation tersier via geseran sebuah metida

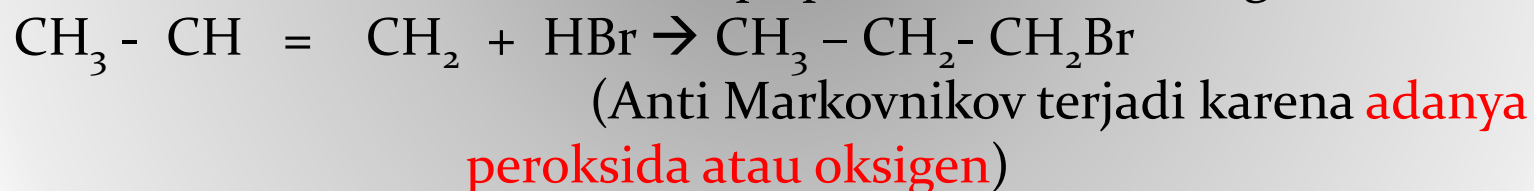
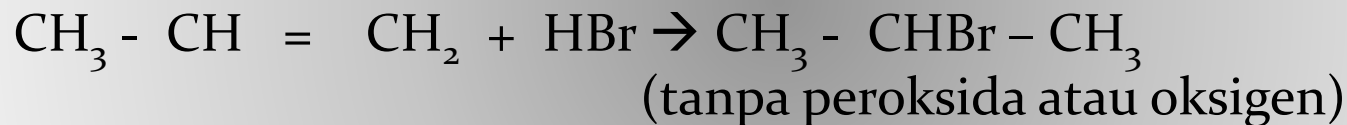
Reaksi Adisi yang melibatkan radikal bebas

- Reaksi adisi adalah penambahan suatu gugus ke suatu ikatan rangkap dan menghasilkan ikatan tunggal.
- Dalam reaksi adisi radikal bebas gugus penyerang adalah radikal bebas.
- Pada reaksi adisi yang melibatkan radikal bebas ini tidak berlaku hukum Markovnikov (anti-Markovnikov).
- Anti markovnikov dari HBr terjadi karena terbentuk radikal bebas dari peroksida atau oksigen yang menyerang HBr.
- Contohnya yaitu pembentukan 1-bromopropana.

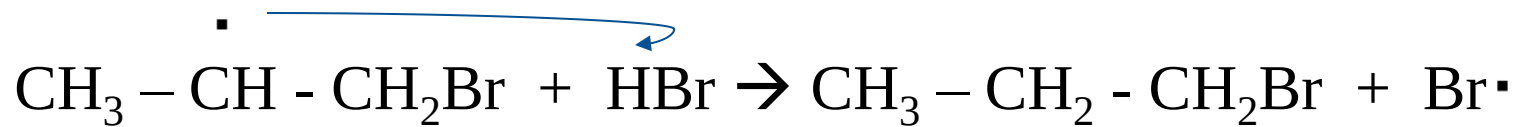
Adisi radikal bebas HBr



Adisi HBr pada alkena kadang-kadang berjalan mematuhi aturan markovnikov, tetapi kadang-kadang tidak.
(efek ini tak dijumpai pada HCl dan HI)



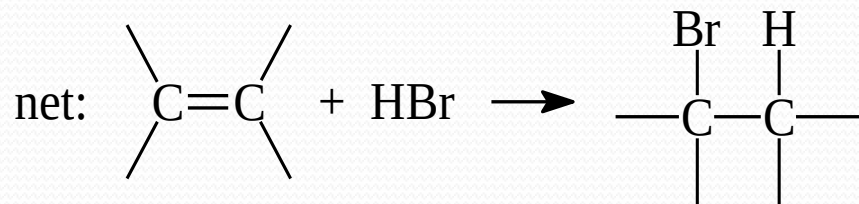
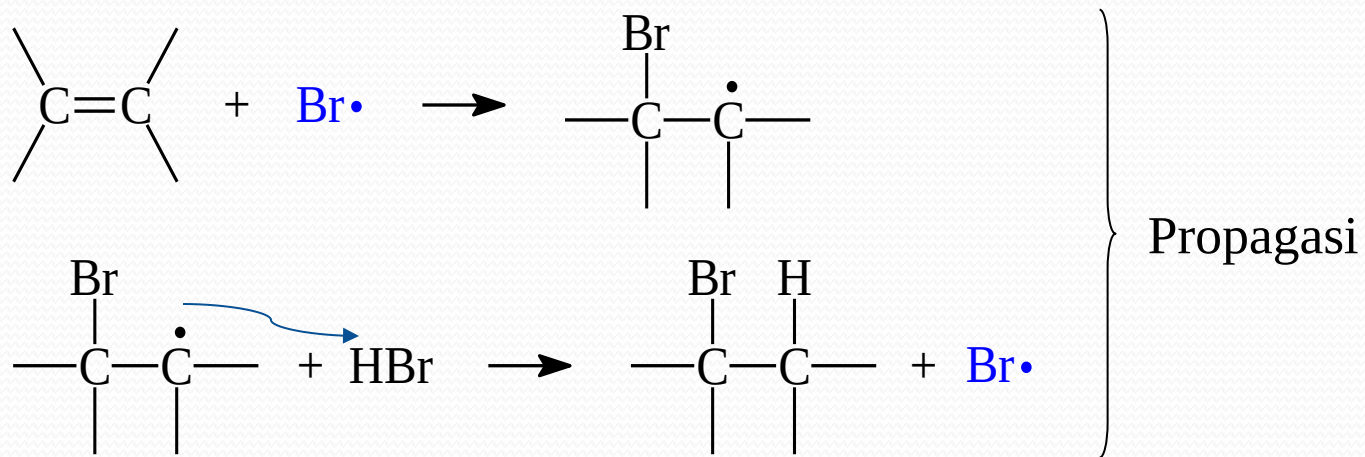
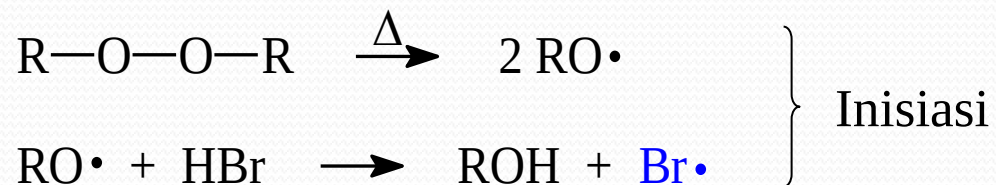
Pembentukan produk



HCl tidak menjalani adisi radikal-bebas pada alkena karena relatif lambatnya pemisahan homolisis HCl menjadi radikal bebas.

HI tidak menjalani reaksi ini karena adisi radikal bebas I[·] pada alkena bersifat endoterm dan terlalu lambat untuk mengalami reaksi adisi radikal bebas.

Mekanisme berantai radikal bebas:



Mekanisme reaksi pembentukan 1-bromopropana

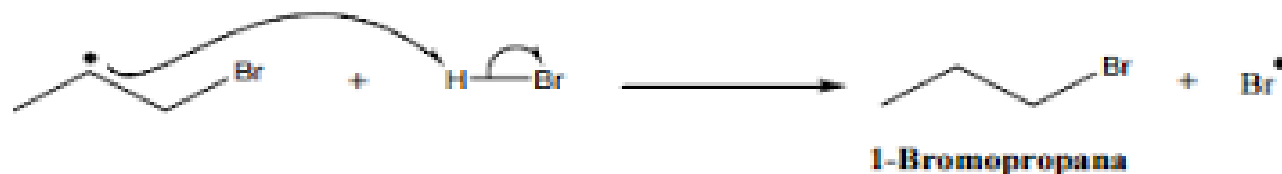
Pembentukan radikal Br:



Adisi radikal Br kepada alkena:



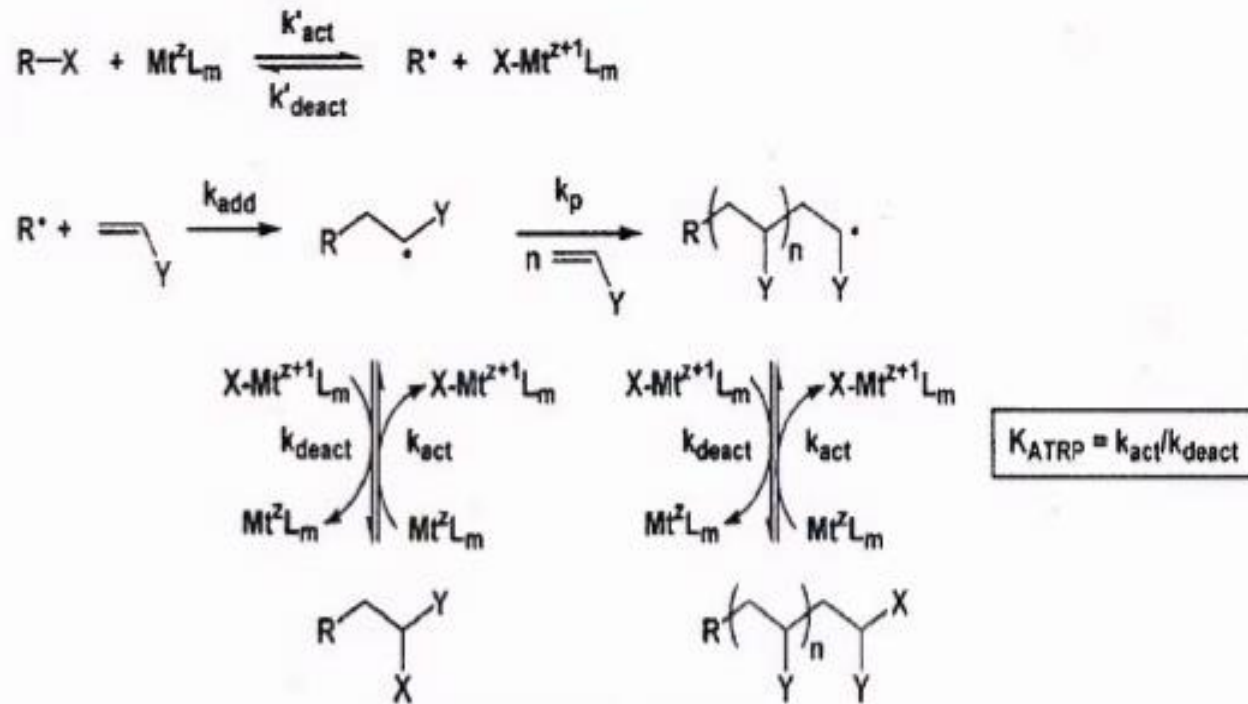
Pembentukan produk:



Gambar 4.29. Contoh reaksi adisi non Markovnikov

Aplikasi

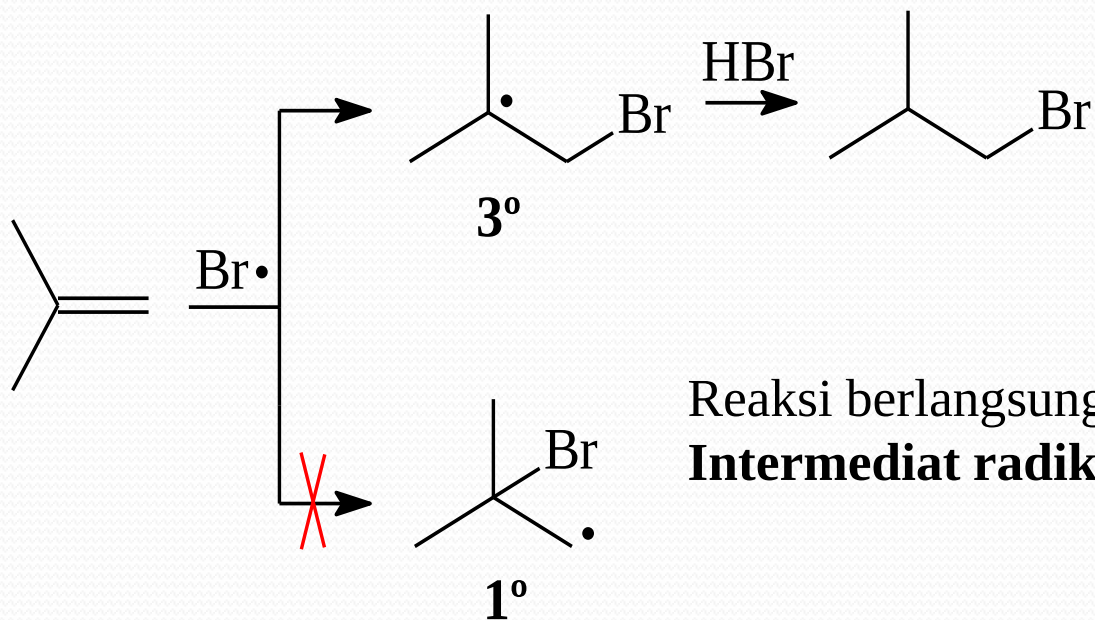
Perkembangan Teknologi Polimerisasi Radikal Bebas Terkontrol dan Aplikasi Pada Pembuatan Biodegradabel Polimer (Sunit Hendrana)



Gambar 5. Mekanisme Reaksi pada ATRP [7]

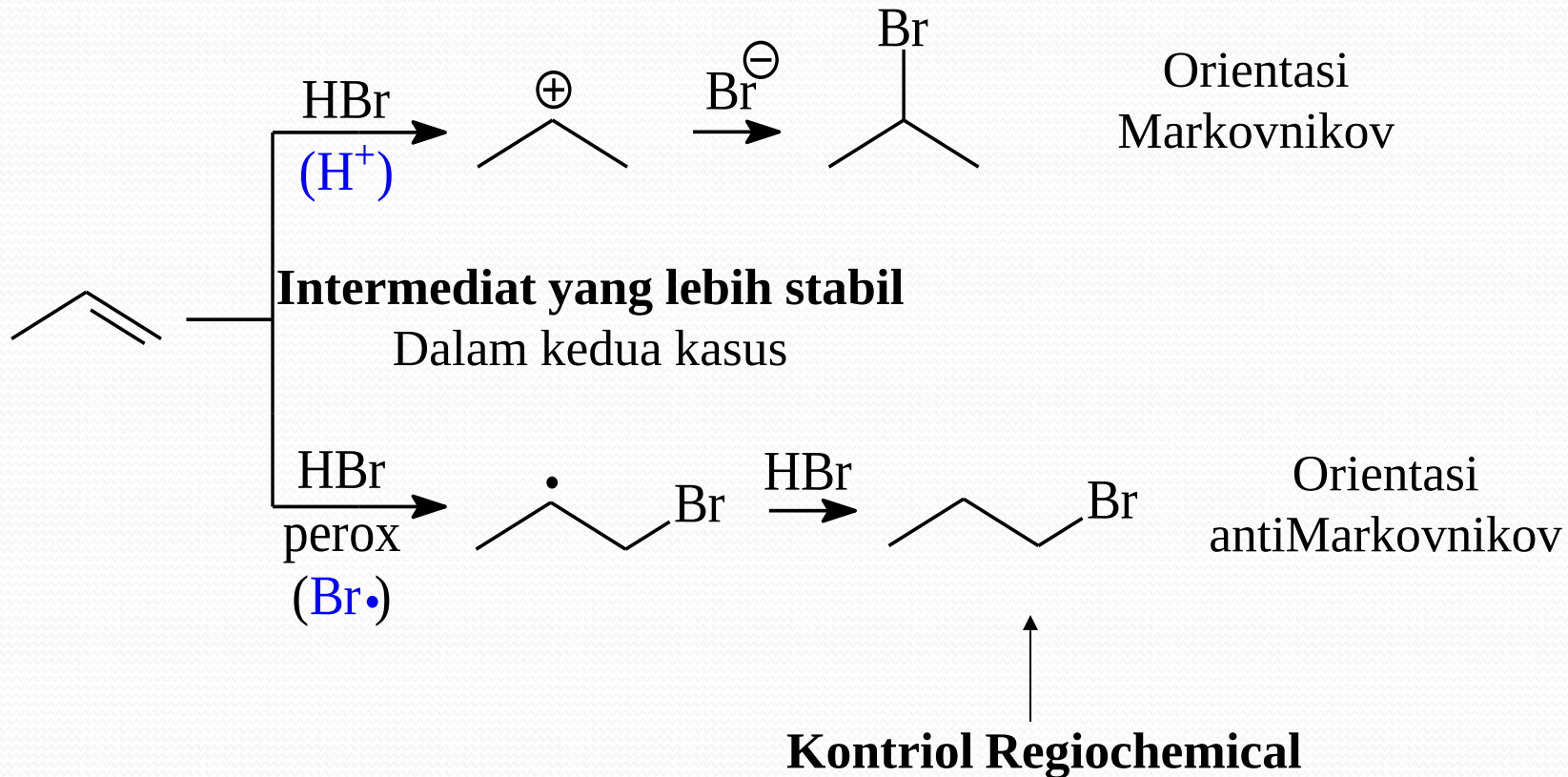
ANTI MARKOVNIKOV

- ❑ Anti markovnikov dari HBr terjadi karena terbentuk radikal bebas dari peroksida atau oksigen yang menyerang HBr.
- ❑ Selanjutnya terbentuk radikal bebas $\text{Br}^\bullet$ yang menyerang ikatan rangkap pada alkena dan terbentuk radikal bebas atom C (pada ikatan rangkap) yang lebih stabil.
- ❑ Kestabilan radikal bebas sesuai karbokation dengan urutan tersier > sekunder > primer

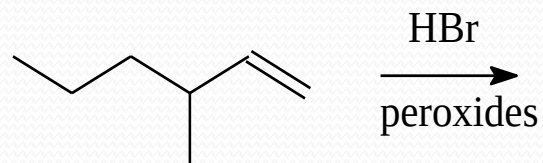
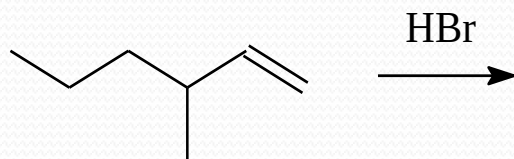
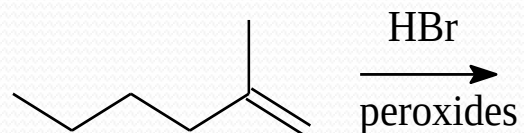
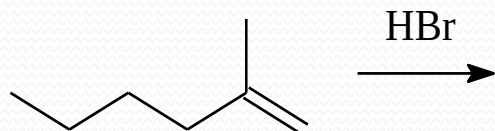


Reaksi berlangsung melalui
Intermediat radikal yang lebih stabil

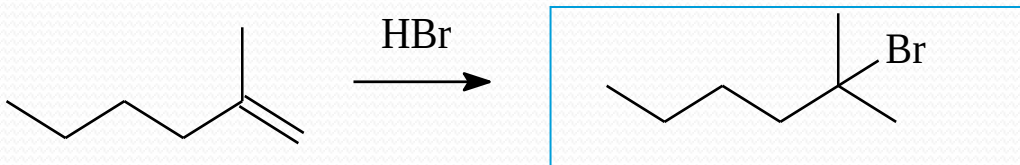
Bandingkan: adisi HBr dengan dan tanpa peroksida.



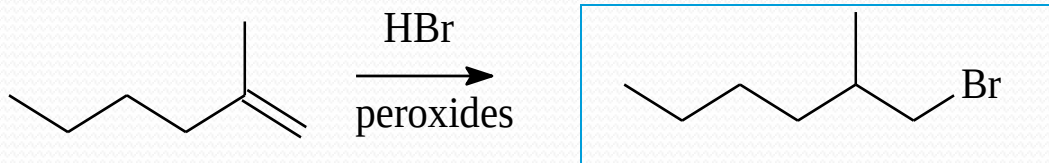
Pertanyaan. Berikan produk utama dari reaksi berikut.



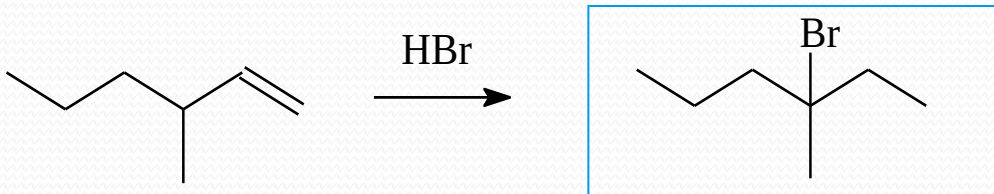
Jawaban. Berikan produk utama dari reaksi berikut.



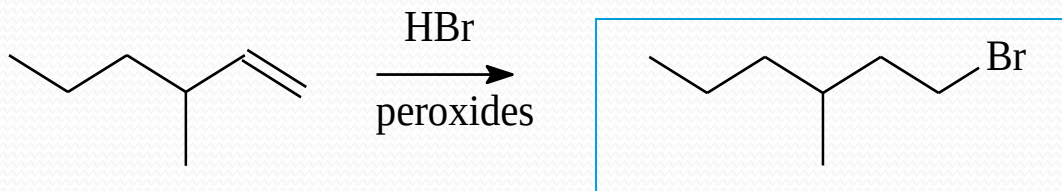
Orientasi Markovnikov
- reaksi elektrofilik



orientasi anti-Markovnikov
via reaksi radikal



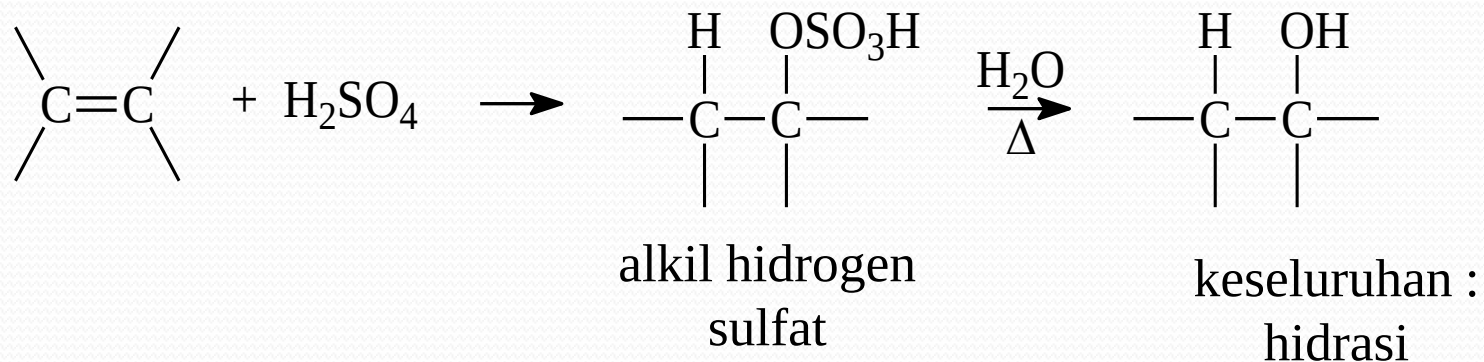
Penataan ulang ke
karbokation lebih stabil



Orientasi anti-Markovnikov
via radikal bebas, tanpa
penataan ulang

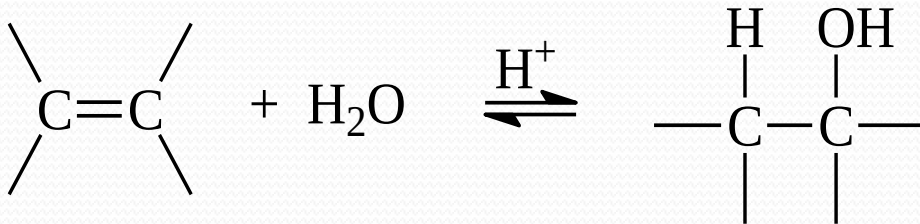
ADISI ELEKTROFILIK

B. Adisi asam sulfat

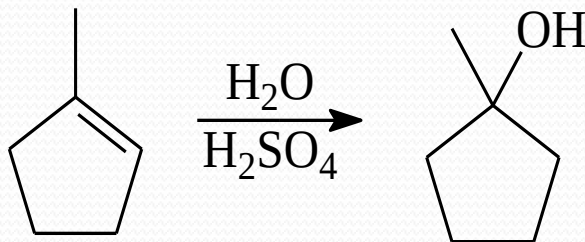


ADISI ELEKTROFILIK

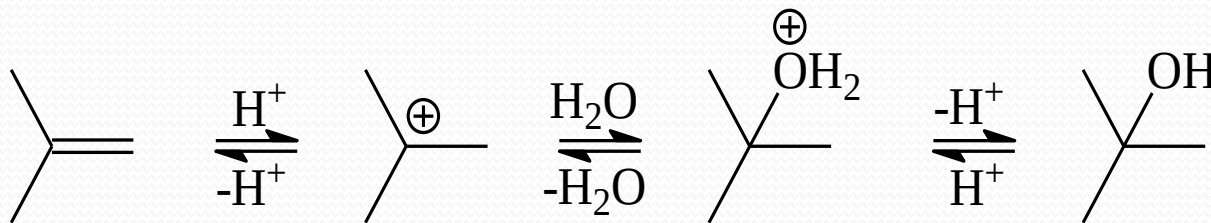
C. Hidrasi berkatalis asam



Kebalikan dehidrasi
(Le Châtelier)



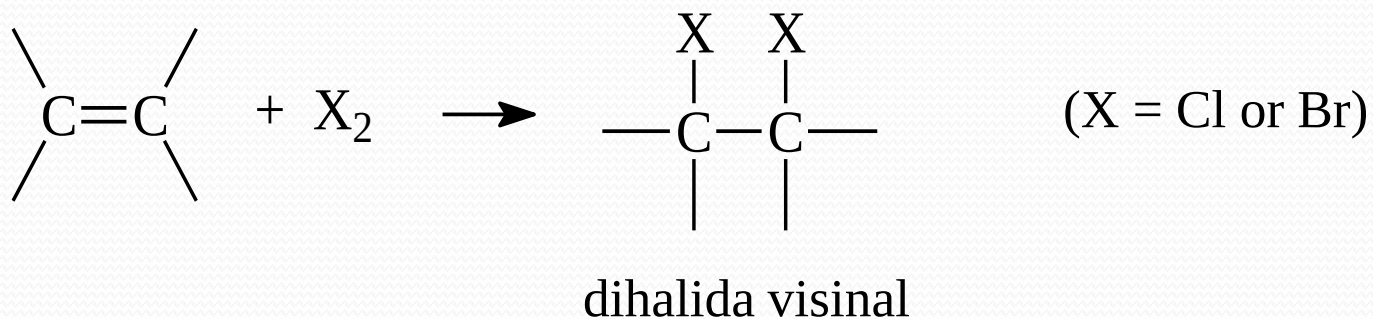
Orientasi
Markovnikov



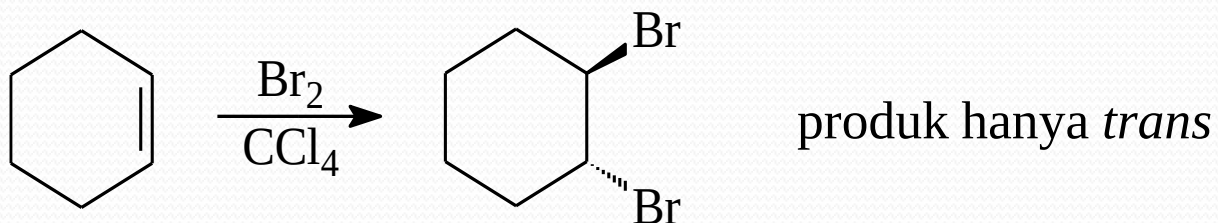
Reaksi reversibel

ADISI ELEKTROFILIK

D. Adisi halogen



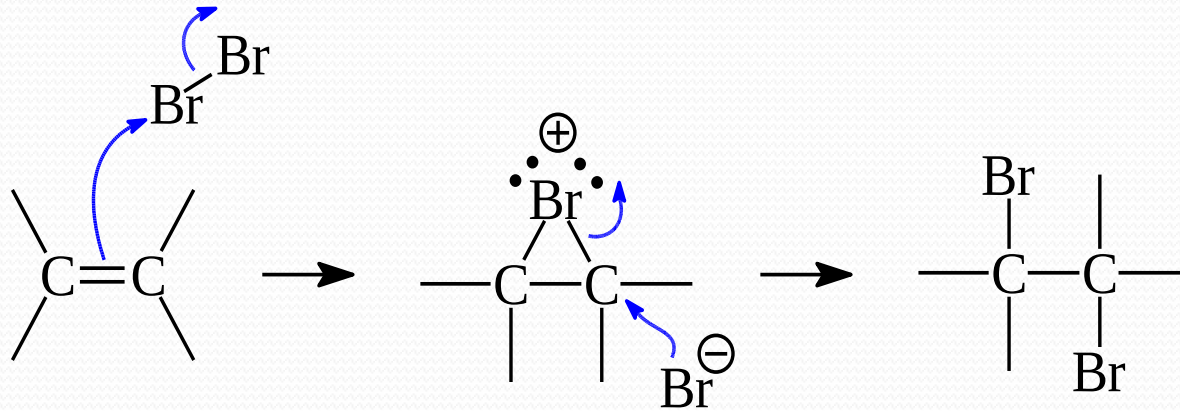
Stereoselektif: *anti* adisi:



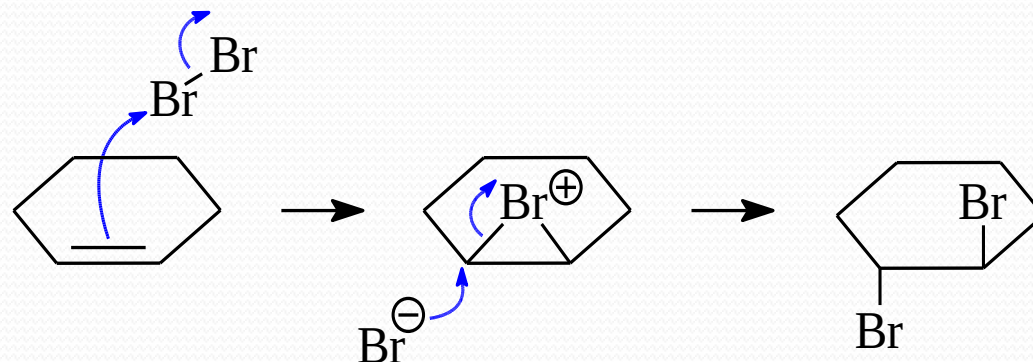
ADISI ELEKTROFILIK

D. Adisi halogen

Mekanisme: melalui pembentukan ion halonium



Ion bromonium siklis

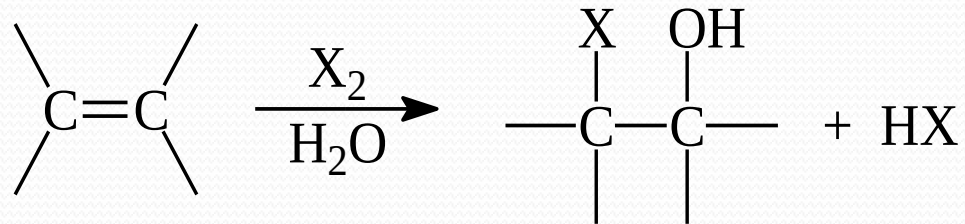


anti adisi

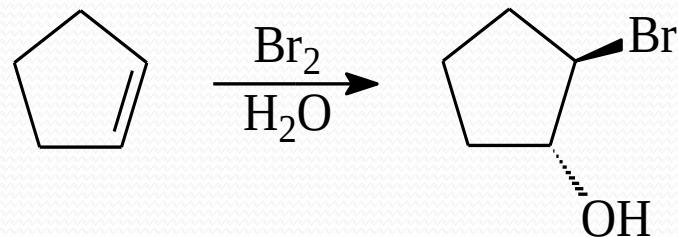
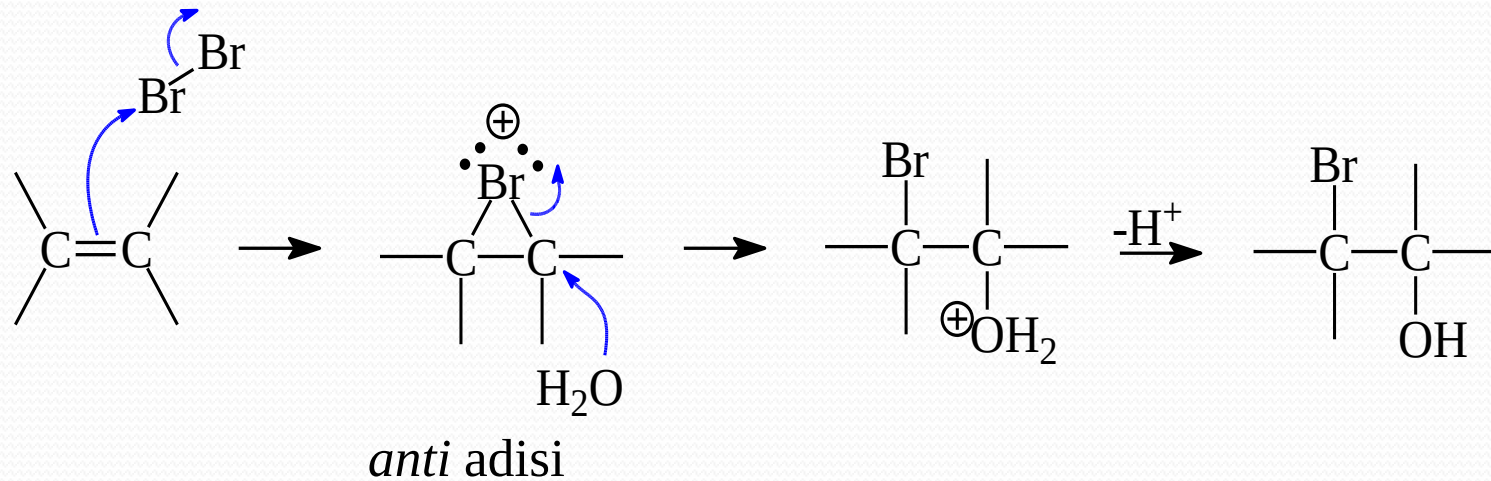
Produk *trans*

ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin



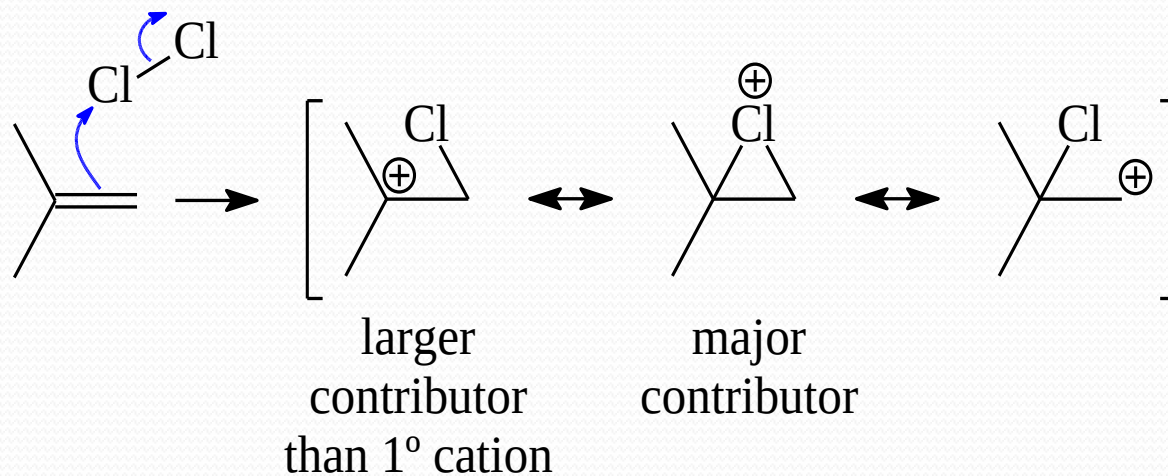
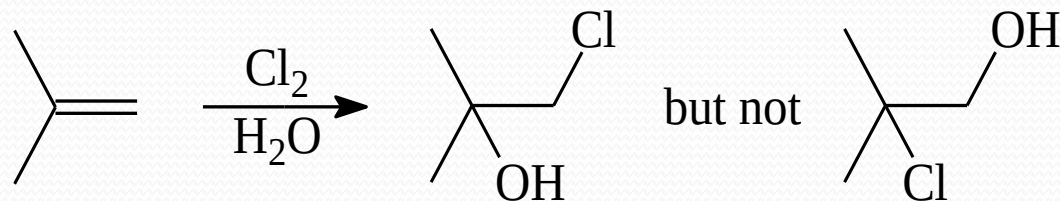
Halohidrin visinal



ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin

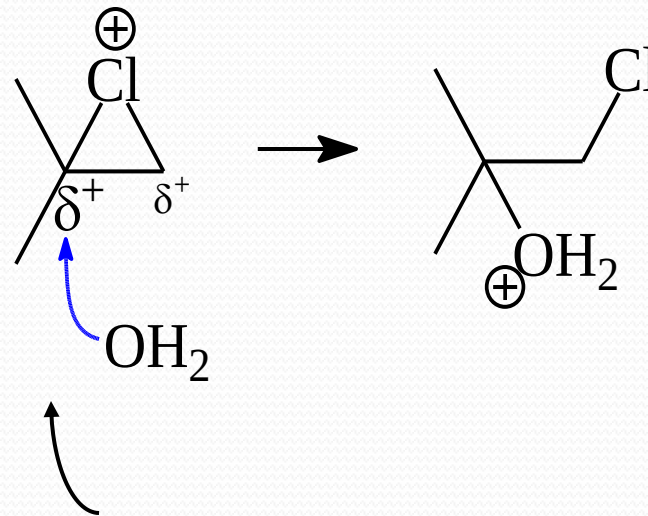
Regioselektif:



ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin

Hibrida resonansi:

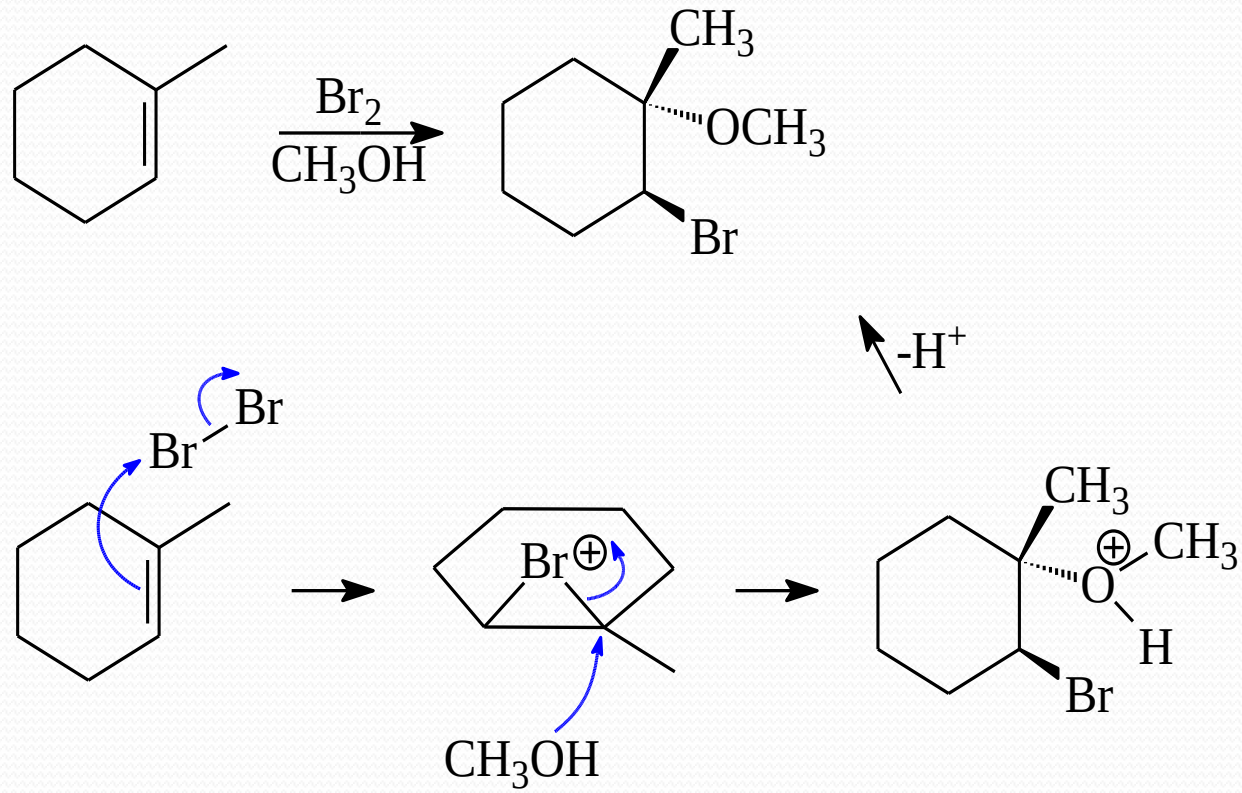


C yang lebih tersubstitusi mengemban δ^+ lebih besar, sehingga mempunyai kemampuan menarik nukleofil lebih kuat

ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin

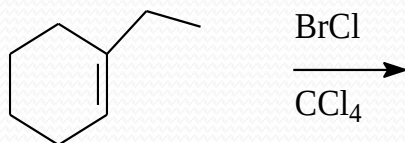
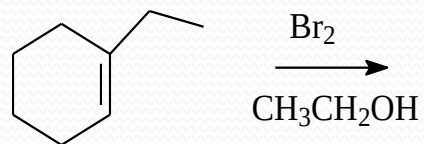
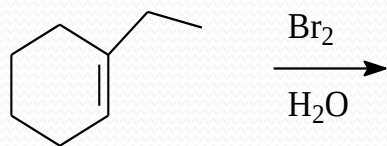
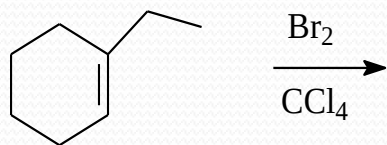
Bila terdapat nukleofil lain:



ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin

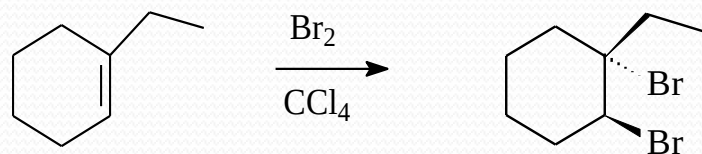
Latihan. Tunjukkan produk yang dihasilkan dengan mempertimbangkan aspek stereokimianya.



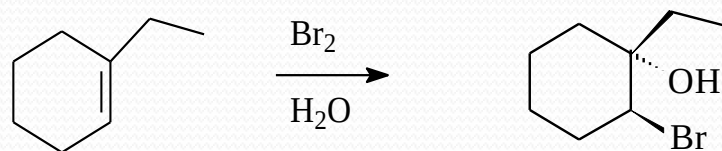
ADISI ELEKTROFILIK

E. Pembentukan halohidrin

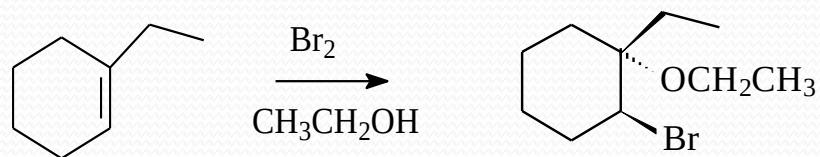
Jawaban.



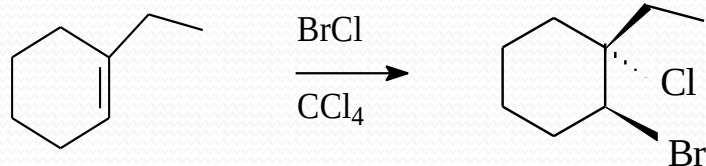
Br^- is nucleophile



H_2O is nucleophile



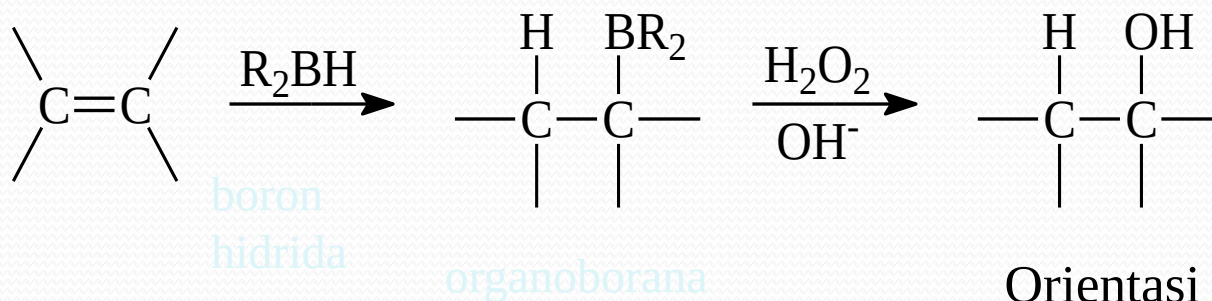
Ethanol is nucleophile



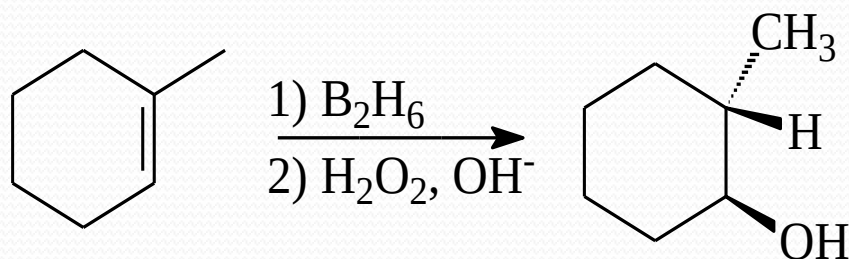
Interesting! Br^+ is electrophile, since it is less electronegative; Cl^- is nucleophile.

ADISI ELEKTROFILIK

F. Adisi Borona



Orientasi antiMarkovnikov
stereoselektif *syn* adisi
Tidak ada *rearrangements*

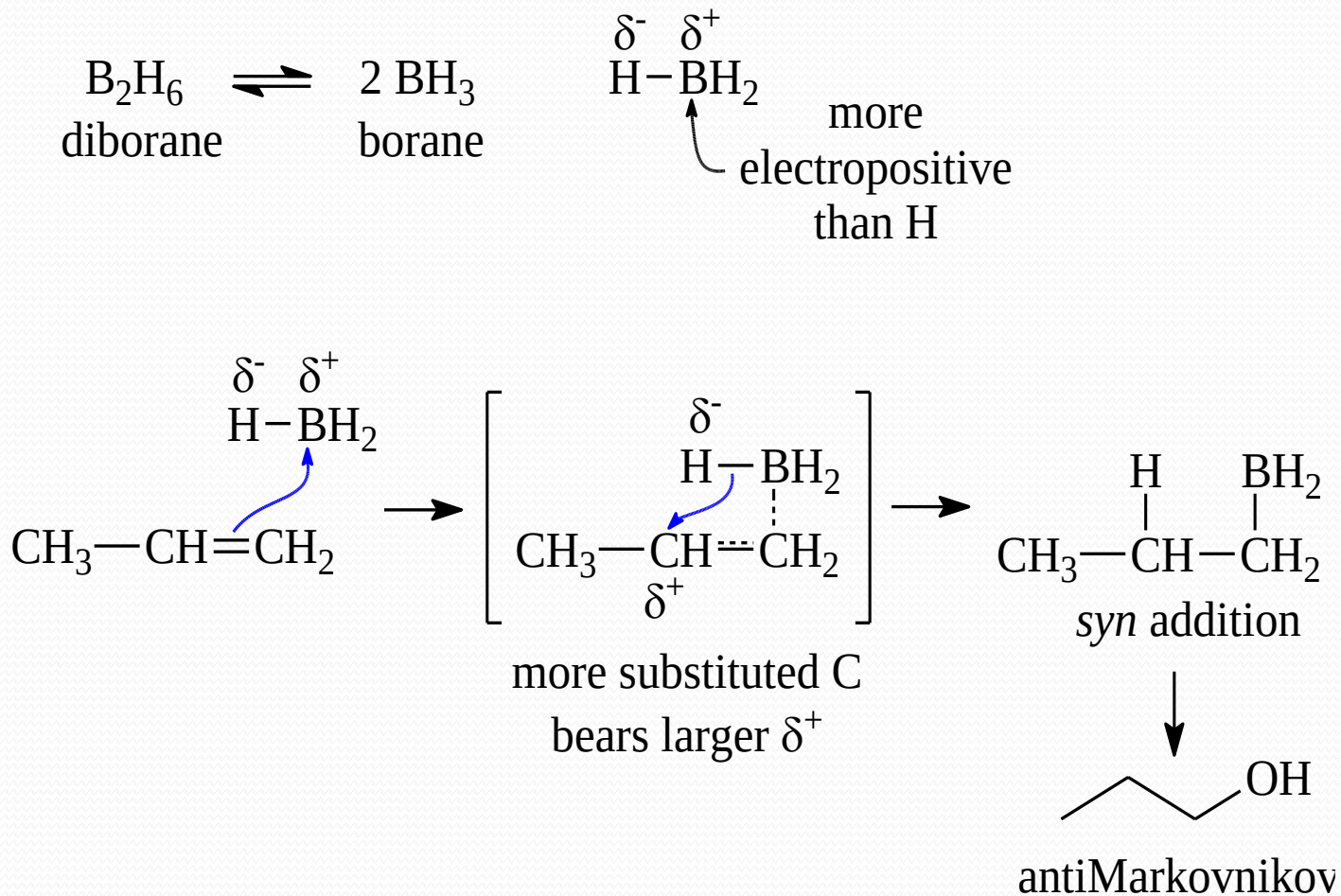


anti-Markovnikov
syn adisi

ADISI ELEKTROFILIK

F. Adisi Borana

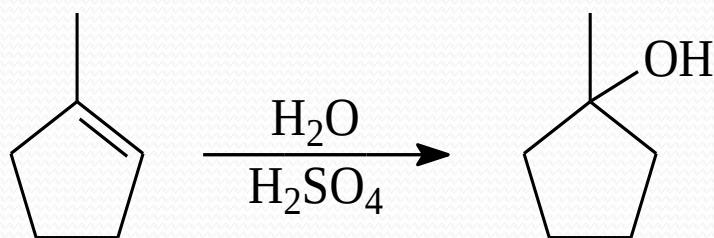
Mekanisme :



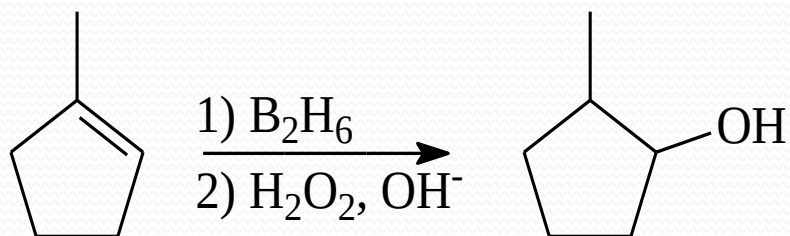
ADISI ELEKTROFILIK

Reaksi Hidrasi

Kendali regiokemikal dalam sintesis:



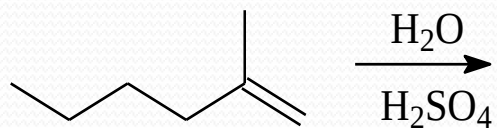
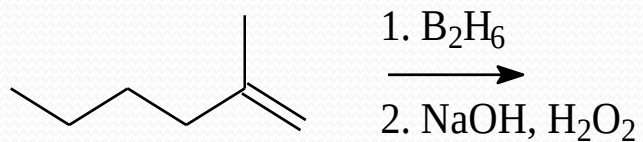
Markovnikov



antiMarkovnikov

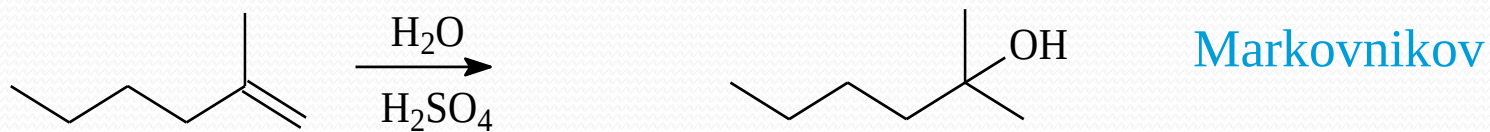
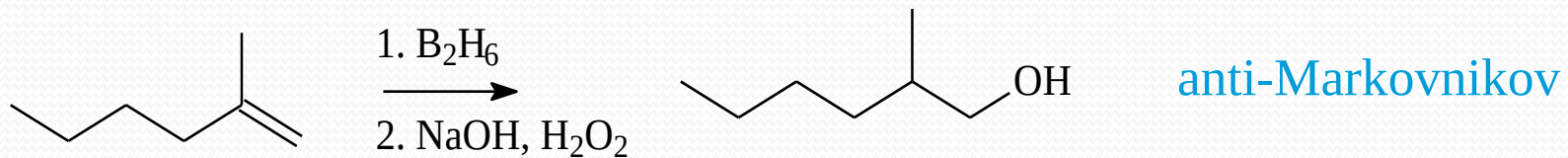
ADISI ELEKTROFILIK

Latihan. Tunjukkan produk reaksi berikut.



II. Adisi Elektrofilik

Jawaban.



➤ Jenis-jenis reaksi adisi pada alkena dan alkuna



Alkena

- Hidrogenasi
- Halogenasi
- Hidrohalogenasi
- Hidrasi
- **Hidroksilasi**
- **Adisi pembentukan halohidrin**
- **Adisi karben**

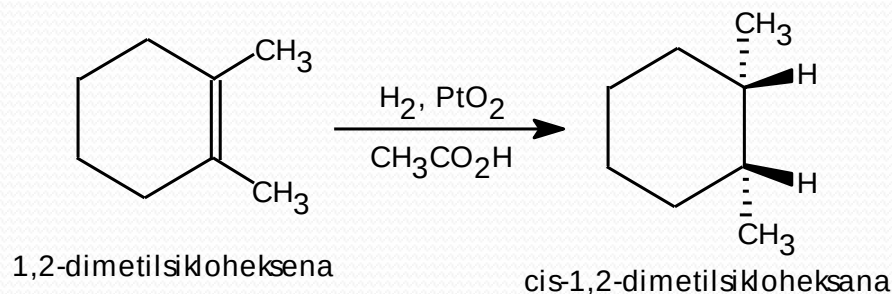
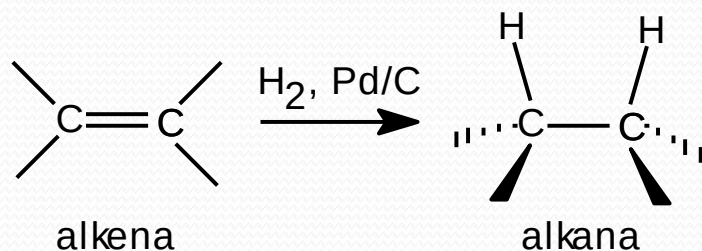


Alkuna

- Hidrogenasi
- Halogenasi
- Hidrohalogenasi
- Hidrasi

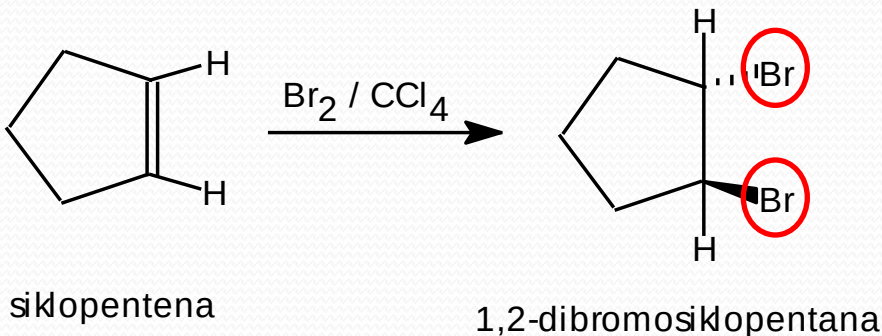
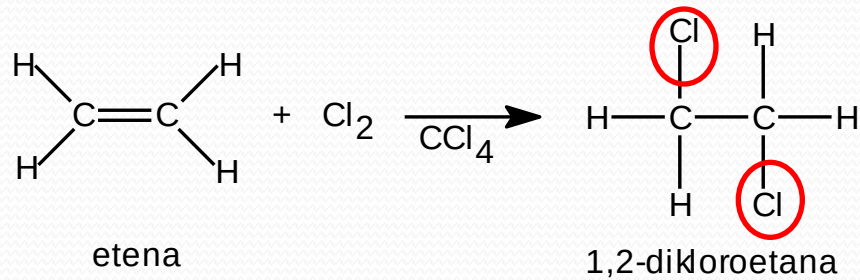
1. Reduksi Alkena (hidrogenasi)

- Alkena bereaksi dengan hidrogen terkatalisis logam tertentu menghasilkan suatu alkana sebagai produk adisi.
- Platinum dan paladium merupakan katalis paling umum dalam reaksi hidrogenasi alkena.

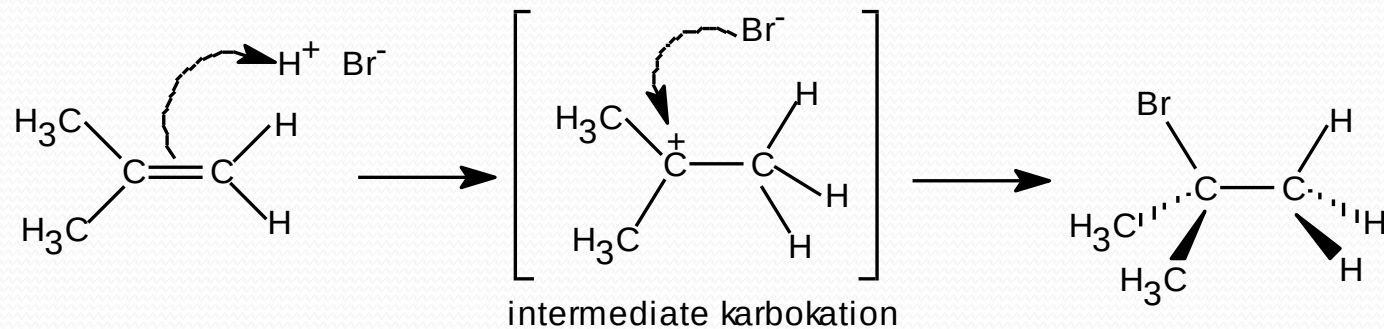


2. Adisi halogen (Halogenasi)

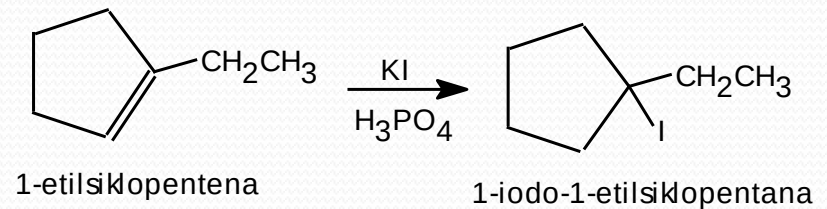
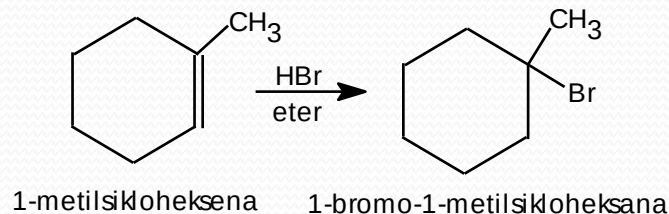
- Bromin (Br_2) dan klorin (Cl_2) mengadisi secara mudah alkena menghasilkan 1,2-dihaloalkana.
- Flourin (F_2) sangat reaktif sehingga sulit ditangani, sedangkan iodin (I_2) tidak bereaksi dengan kebanyakan alkena.



3. Adisi HX (hidrohalogenasi)



- Adisi HBr dan HCl dapat dilakukan secara langsung dalam pelarut eter, sedangkan adisi HI walaupun bisa secara langsung, akan lebih baik menggunakan campuran kalium iodida dengan asam phosfat.



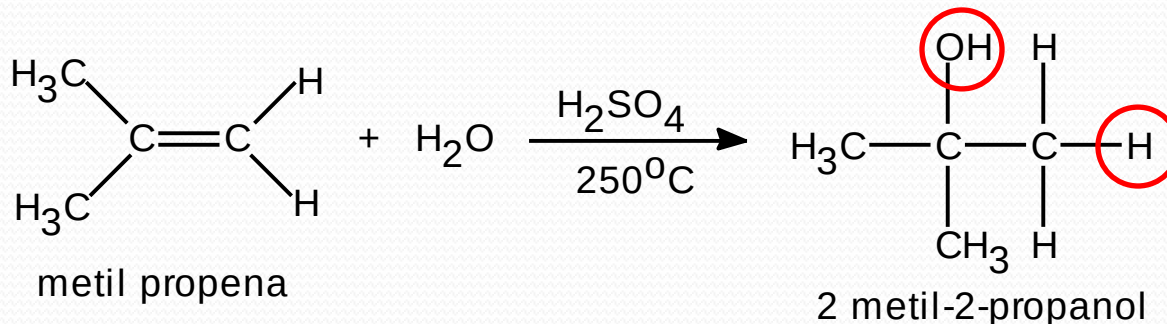
- Produk mengikuti aturan Markovnikov

4. Hidrasi alkena

- Hidrasi alkena dapat dilakukan dengan beberapa cara :
 - Hidrasi alkena menggunakan **air + katalis asam kuat**
 - Hidrasi alkena menggunakan prosedur **oksimerkurasi**
 - Hidrasi alkena menggunakan prosedur **hidroborasi**

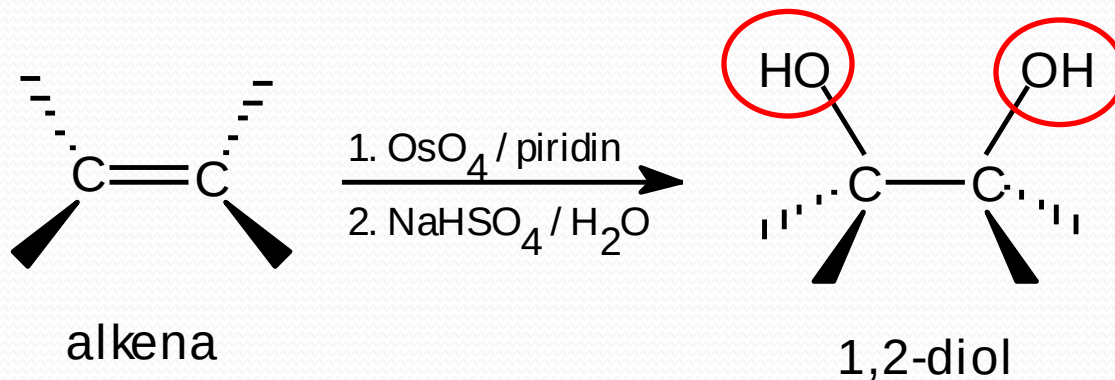
1. Hidrasi alkena menggunakan air terkatalisis asam kuat

- Penambahan air pada alkena sederhana seperti etilen dan 2-metilpropena akan menghasilkan suatu alkohol.



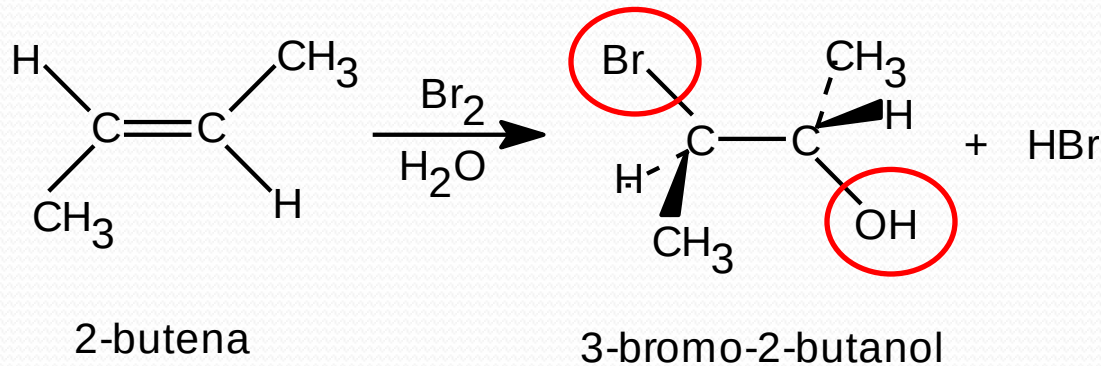
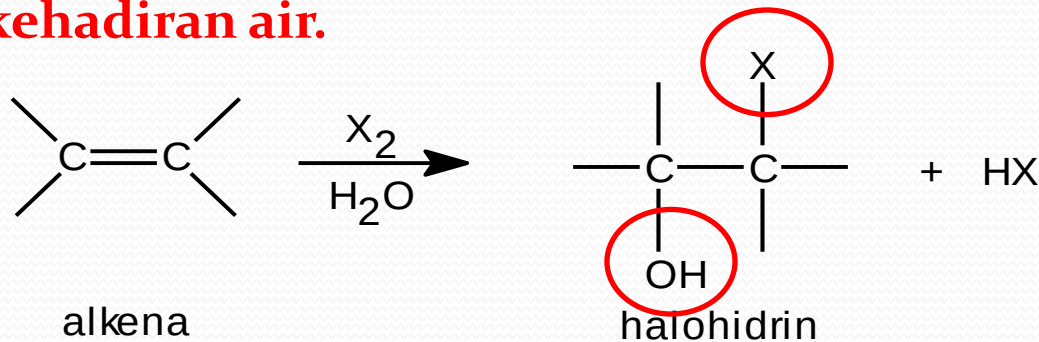
5. Hidroksilasi Alkena

- **Hidroksilasi** merupakan reaksi penambahan (**adisi**) gugus **-OH** pada kedua karbon yang **berikatan rangkap**.
- Hidroksilasi dapat dilangsungkan dengan mereaksikan alkena dengan **osmium tetroksida (OsO_4)** menghasilkan 1,2 diol atau glikol.



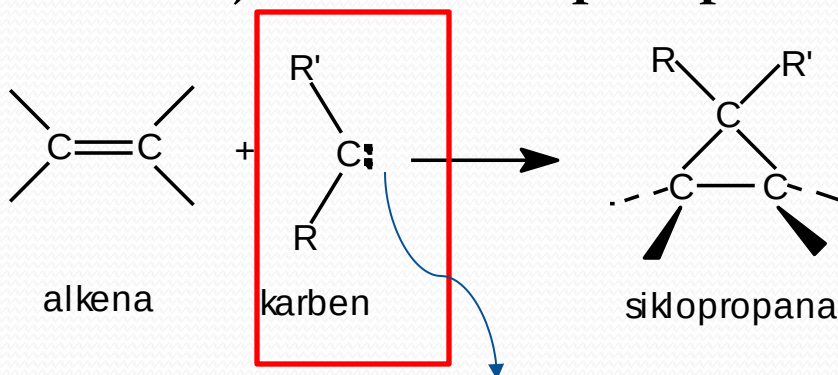
6. Adisi pembentukan **halohidrin**

- Adisi elektrofilik akan berlangsung pada suatu **alkena** apabila **ditambahkan HOCl atau HOBr** pada kondisi yang sangat tepat sehingga menghasilkan 1,2-haloalkohol atau halohidrin.
- Namun, pembentukan halohidrin akan lebih baik dilakukan dengan mereaksikan **alkena dengan Br₂ atau Cl₂ dengan kehadiran air.**



7. Adisi Karben pada alkena (sintesis siklopropana)

- Alkena bereaksi dengan suatu karben akan menghasilkan senyawa **siklopropana**.
- Karben ($R_2C:$) merupakan molekul netral yang mengandung **karbon divalen dan hanya mempunyai enam (6) elektron** pada kulit valensinya.
- Karena mempunyai 6 elektron (spesies yang kekurangan elektron), maka dia berperilaku seperti elektrofil yang akan bereaksi dengan ikatan rangkap karbon-karbon yang berperilaku sebagai nukleofilik.
- Reaksi terjadi satu tahap tanpa intermediate.



Digunakan untuk berikatan dengan 2 atom C lainnya

Reaksi oksidasi & reduksi

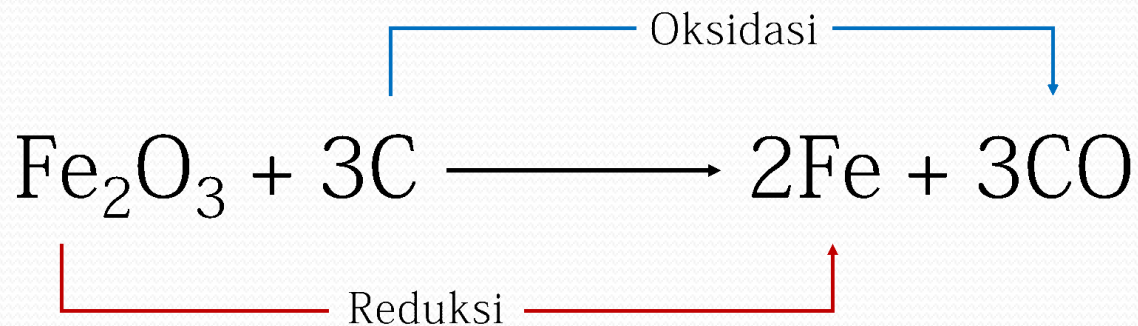
- **Oksidasi** menjelaskan **pelepasan elektron** oleh sebuah molekul, atom, atau ion dan terjadi peningkatan bilangan oksidasi
- **Reduksi** menjelaskan **penambahan elektron** oleh sebuah molekul, atom, atau ion dan terjadi penurunan bilangan oksidasi

Pengertian konsep reaksi reduksi-oksidasi telah mengalami tiga tahap perkembangan sebagai berikut:

- Konsep Reaksi Reduksi-Oksidasi Berdasarkan **Pengikatan dan Pelepasan Oksigen**
- Konsep Reaksi Reduksi-Oksidasi Berdasarkan **Pengikatan dan Pelepasan Elektron**
- Konsep Reaksi Reduksi-Oksidasi Berdasarkan **Pertambahan dan Penurunan Bilangan Oksidasi**

Redoks Berdasarkan Pengikatan dan Pelepasan Oksigen

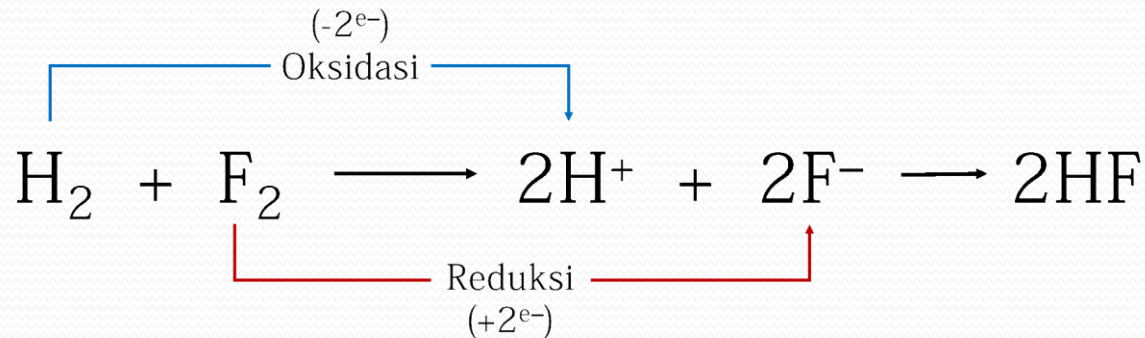
- **Reduksi** adalah reaksi pelepasan oksigen dari suatu senyawa. **Reduktor** adalah zat yang menarik/mengikat oksigen pada reaksi reduksi atau zat yang mengalami reaksi oksidasi.
- **Oksidasi** adalah reaksi pengikatan (penggabungan) oksigen oleh suatu zat. **Oksidator** adalah sumber oksigen pada reaksi oksidasi atau zat yang mengalami reduksi.



Fe₂O₃ melepaskan/memberikan oksigen kepada C dan membentuk Fe, sedangkan C mengikat/menangkap oksigen dari Fe₂O₃ dan membentuk CO. Dengan demikian, Fe₂O₃ mengalami reduksi atau sebagai oksidator, sedangkan C mengalami oksidasi atau sebagai reduktor.

Redoks Berdasarkan Pengikatan dan Pelepasan Elektron

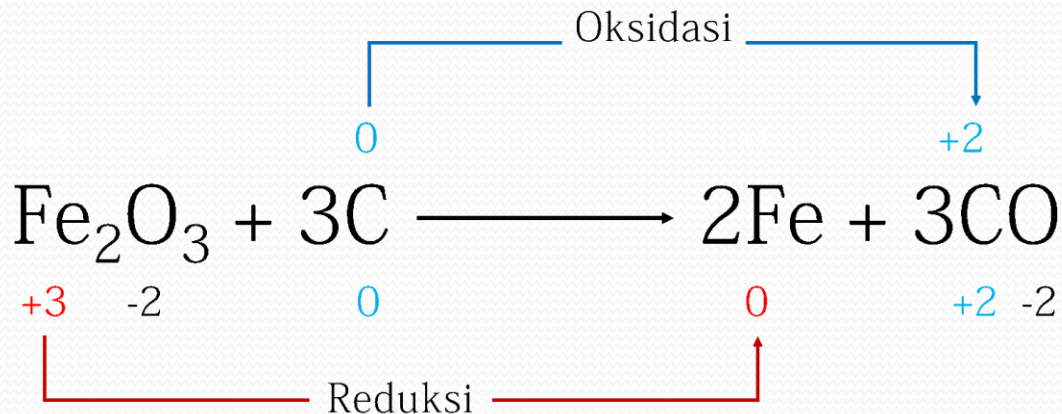
- **Reduksi** adalah reaksi pengikatan elektron. **Reduktor** adalah zat yang melepaskan electron atau zat yang mengalami oksidasi.
- **Oksidasi** adalah reaksi pelepasan elektron. **Oksidator** adalah Zat yang mengikat electron atau zat yang mengalami reduksi.



Untuk membentuk senyawa hidrogen fluorida, molekul H_2 melepaskan 2 elektron menjadi 2H^+ : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$, sedangkan molekul F_2 menangkap/mengikat 2 elektron menjadi 2F^- : $\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$. Dengan demikian: H_2 mengalami oksidasi atau sebagai reduktor, sedangkan F_2 mengalami reduksi atau sebagai oksidator.

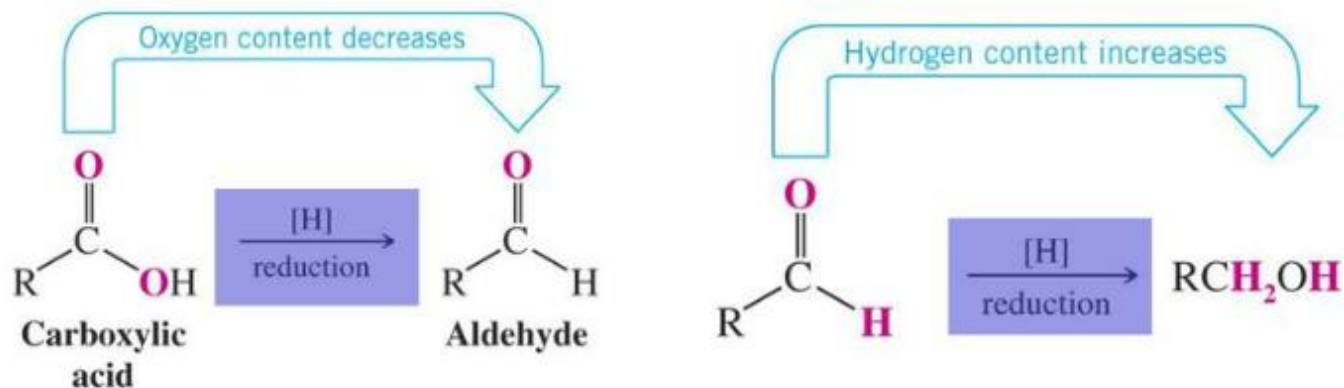
Redoks Berdasarkan Pertambahan dan Penurunan Bilangan Oksidasi

- **Reduksi** adalah reaksi yang mengalami penurunan bilangan oksidasi. **Reduktork** adalah zat yang mereduksi zat lain dalam reaksi redoks atau zat yang mengalami oksidasi.
- **Oksidasi** adalah reaksi yang mengalami kenaikan bilangan oksidasi. **Oksidator** adalah zat yang mengoksidasi zat lain dalam reaksi redoks atau zat yang mengalami reaksi reduksi.



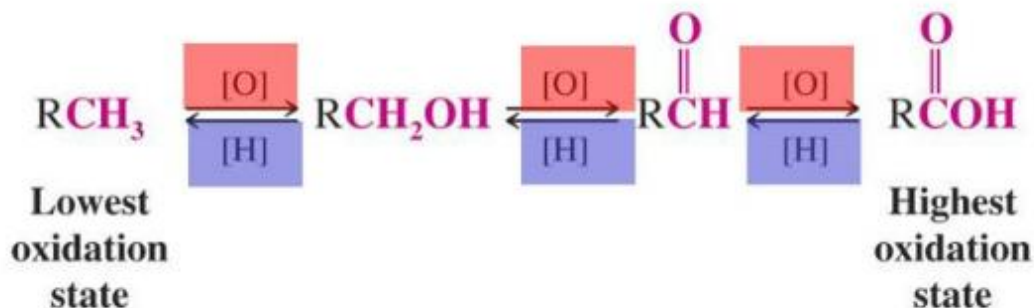
◆ Oxidation-Reduction Reactions in Organic Chemistry

→ **Reduction:** increasing the hydrogen content or decreasing the oxygen content of an organic molecule



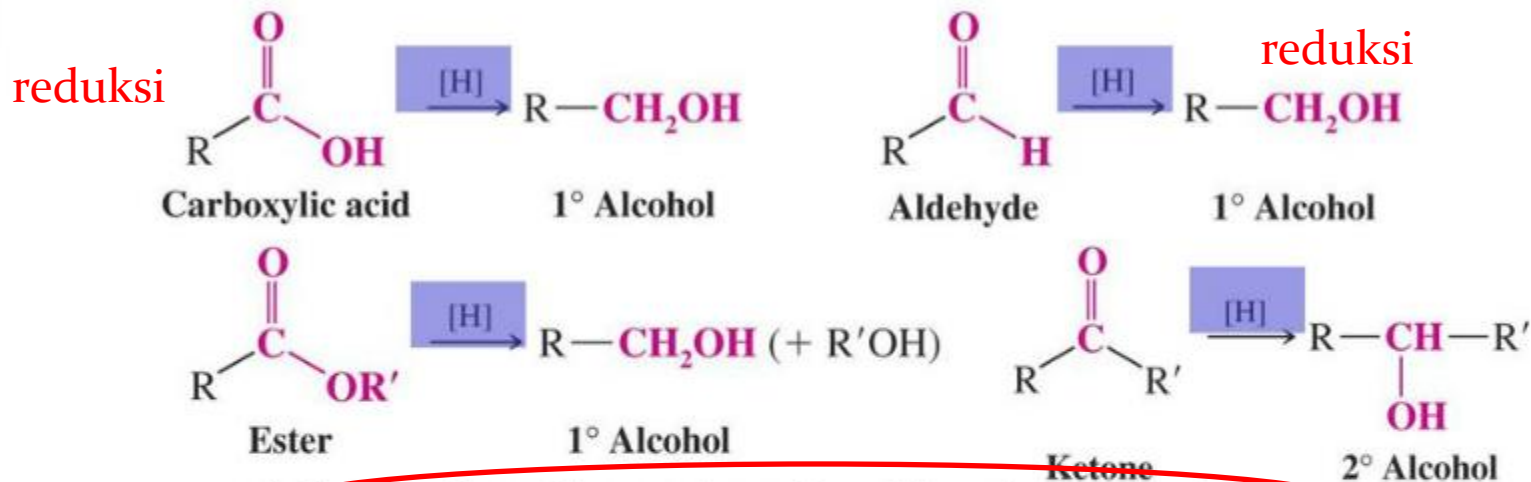
→ **Oxidation:** increasing the oxygen content or decreasing the hydrogen content of an organic molecule

- ⌚ A general symbol for oxidation is $[\text{O}]$
- ⌚ Oxidation can also be defined as a reaction that increases the content of any element more electronegative than carbon



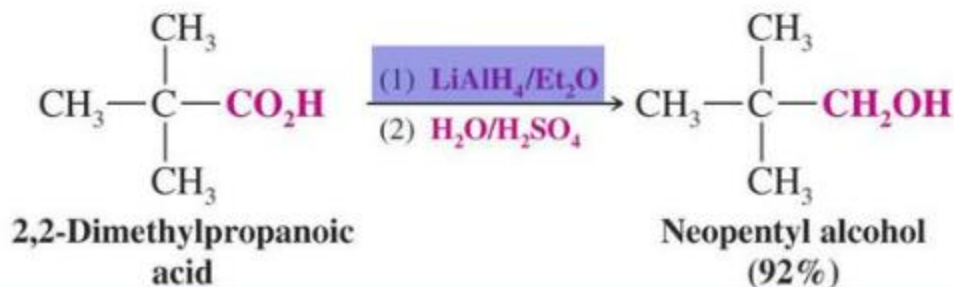
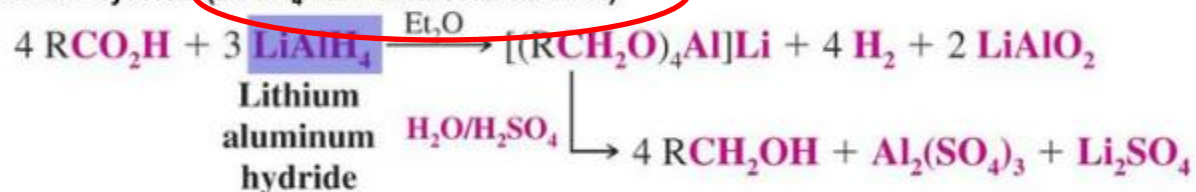
♦ Alcohols by Reduction of Carbonyl Compounds

→ A variety of carbonyl compounds can be reduced to alcohols



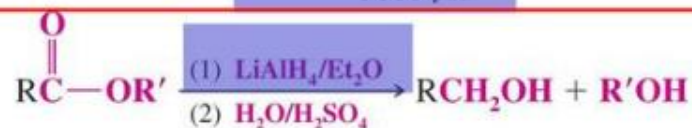
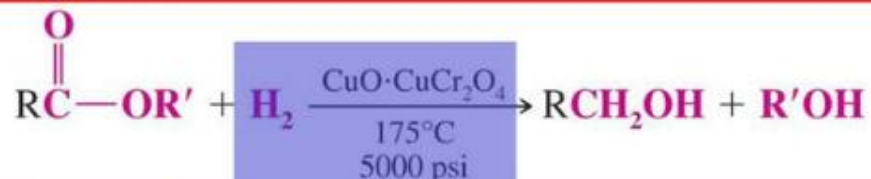
→ Carboxylic acids can be reduced to primary alcohols

These are difficult reductions and require the use of powerful reducing agents such as lithium aluminum hydride (LiAlH₄ also abbreviated LAH)



→ Esters are also reduced to primary alcohols

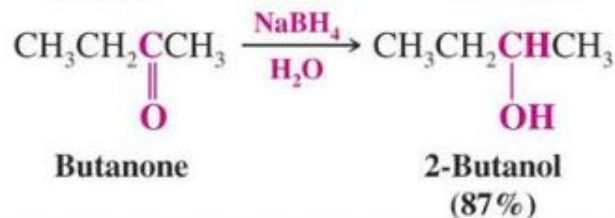
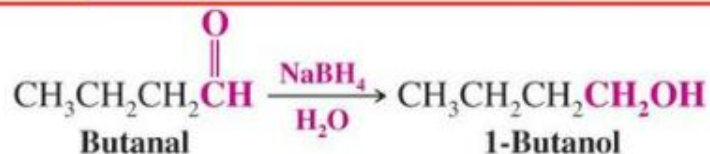
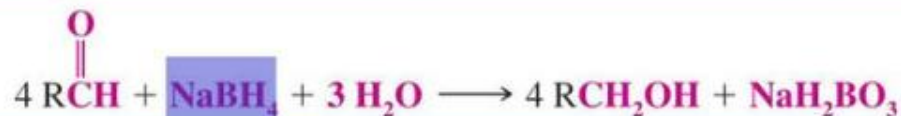
☞ LAH or high pressure hydrogenation can accomplish this transformation



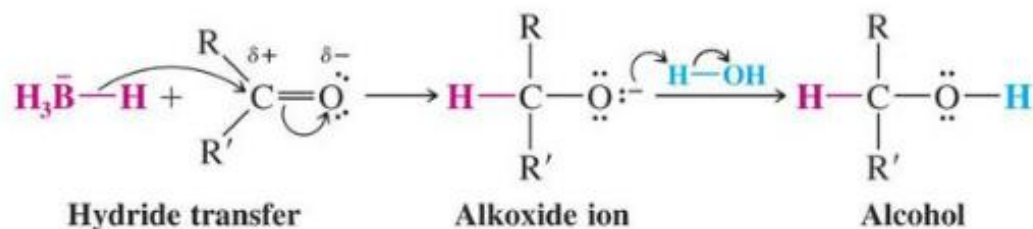
→ Aldehydes and ketones are reduced to 1° and 2° alcohols respectively

☞ Aldehydes and ketones are reduced relatively easily; the mild reducing agent sodium borohydride (NaBH_4) is typically used

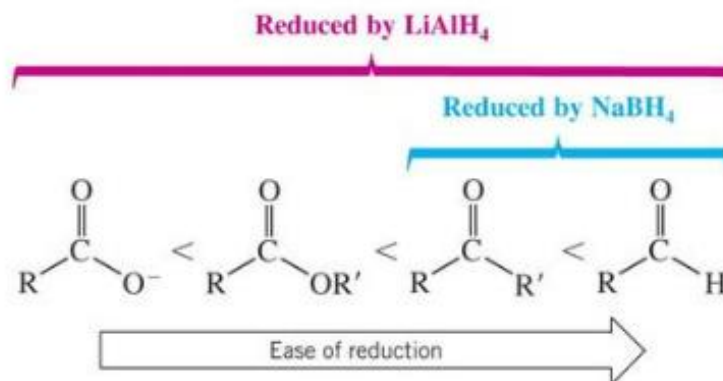
☞ LAH and hydrogenation with a metal catalyst can also be used



→ The key step in the reduction is reaction of hydride with the carbonyl carbon



→ Carboxylic acids and esters are considerably less reactive to reduction than aldehydes and ketones and require the use of LAH



→ Lithium aluminium hydride is very reactive with water and must be used in an anhydrous solvent such as ether

☞ Sodium borohydride is considerably less reactive and can be used in solvents such as water or an alcohol

◆ Oxidation of Alcohols

● Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes

→ A primary alcohol can be oxidized to an aldehyde or a carboxylic acid

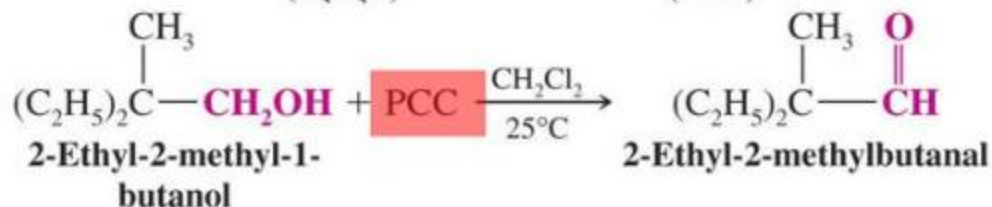
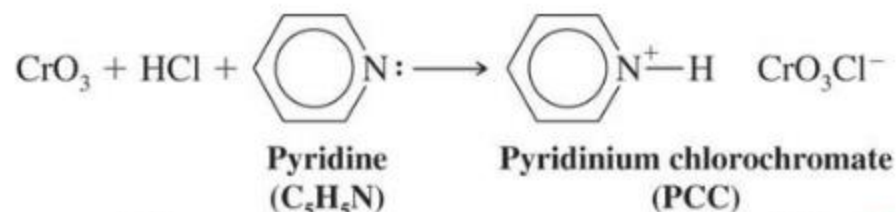
ⓘ The oxidation is difficult to stop at the aldehyde stage and usually proceeds to the carboxylic acid



→ A reagent which stops the oxidation at the aldehyde stage is pyridinium chlorochromate (PCC)

ⓘ PCC is made from chromium trioxide under acidic conditions

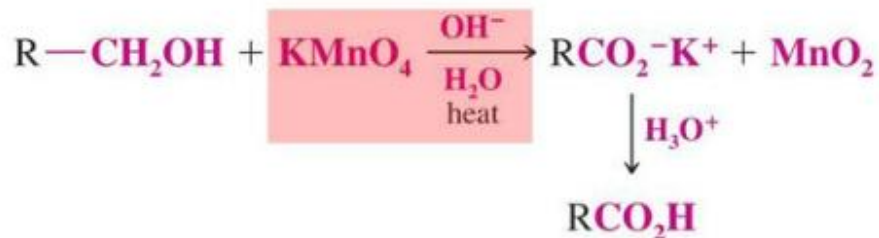
ⓘ It is used in organic solvents such as methylene chloride (CH_2Cl_2)



● Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids

→ Potassium permanganate (KMnO_4) is a typical reagent used for oxidation of a primary alcohol to a carboxylic acid

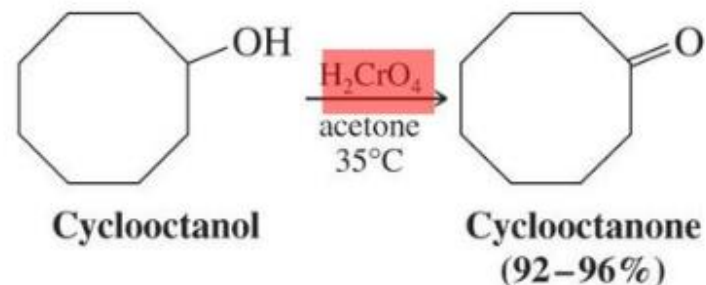
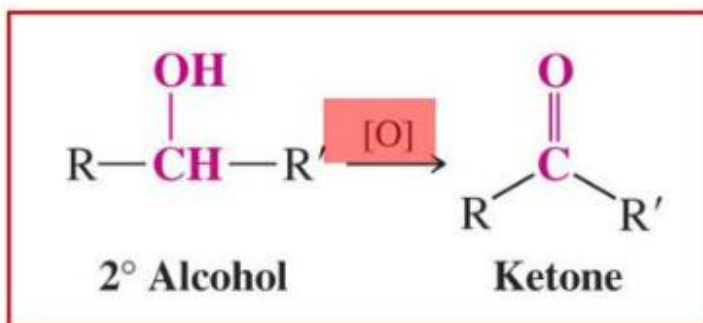
Ⓟ The reaction is generally carried out in aqueous solution; a brown precipitate of MnO_2 indicates that oxidation has taken place



● Oxidation of Secondary Alcohols to Ketones

→ Oxidation of a secondary alcohol stops at the ketone

Ⓟ Many oxidizing agents can be used, including chromic acid (H_2CrO_4) and Jones reagent (CrO_3 in acetone)



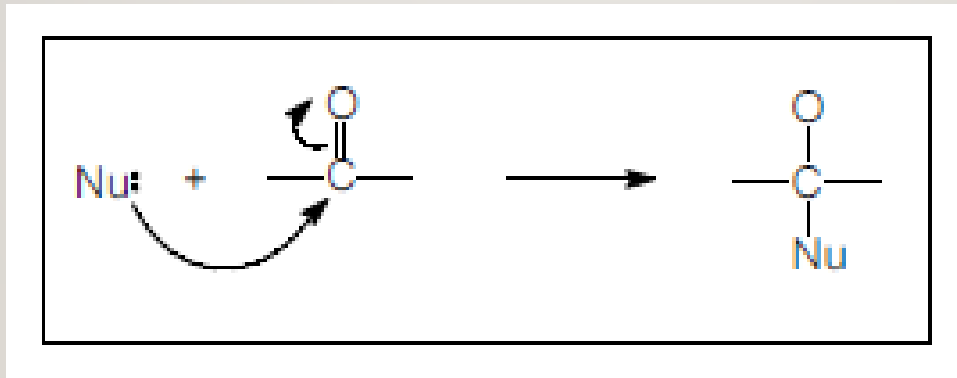
REAKSI KONDENSASI



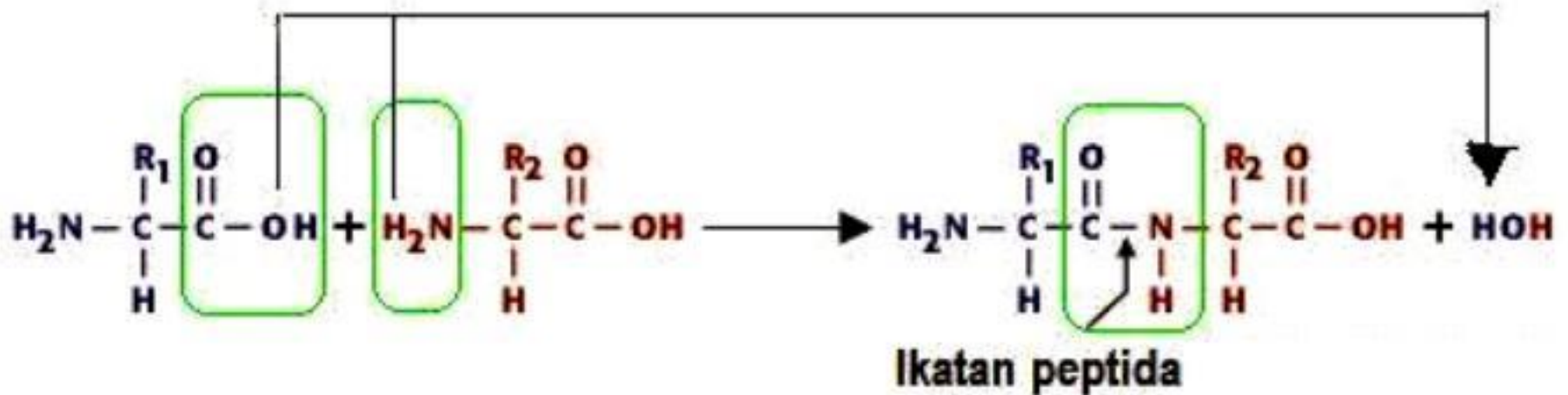
REAKSI KONDENSASI

Yaitu: reaksi dimana dua molekul atau lebih bergabung menjadi satu molekul yg lebih besar, dgn satu atau tanpa hilangnya suatu molekul kecil (seperti air).

Jika molekul kecil yang lepas itu adalah air, maka reaksinya disebut reaksi dehidrasi. Molekul lainnya yang mungkin menyertai reaksi kondensasi seperti asam klorida, methanol dan asam asetat.



Contoh sederhana dari reaksi kondensasi ialah reaksi yang terjadi pada dua molekul asam amino yang membentuk ikatan peptide, membentuk protein dan melepaskan molekul air.



MEKANISME REAKSI KONDENSASI



Alkohol primer,
alkohol dengan
rantai alkil lurus,
tidak bercabang

Di-alkil eter

Air

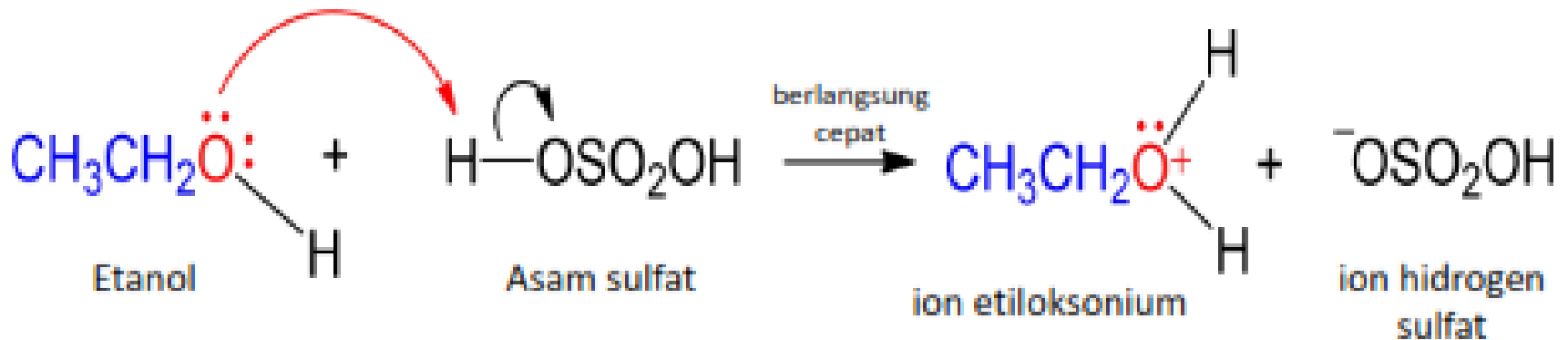
Mekanisme reaksi dalam 3 tahap:

1. Transfer proton dari katalis ke oksigen pada alkohol untuk membentuk ion alkiloksonium.
2. Serangan nukleofilik dari molekul alkohol ke ion alkiloksonium dari tahap pertama.
3. Deprotonasi produk yang dihasilkan pada tahap kedua untuk membentuk suatu eter, dan katalis akan terbentuk kembali

MEKANISME REAKSI KONDENSASI

Tahap I.

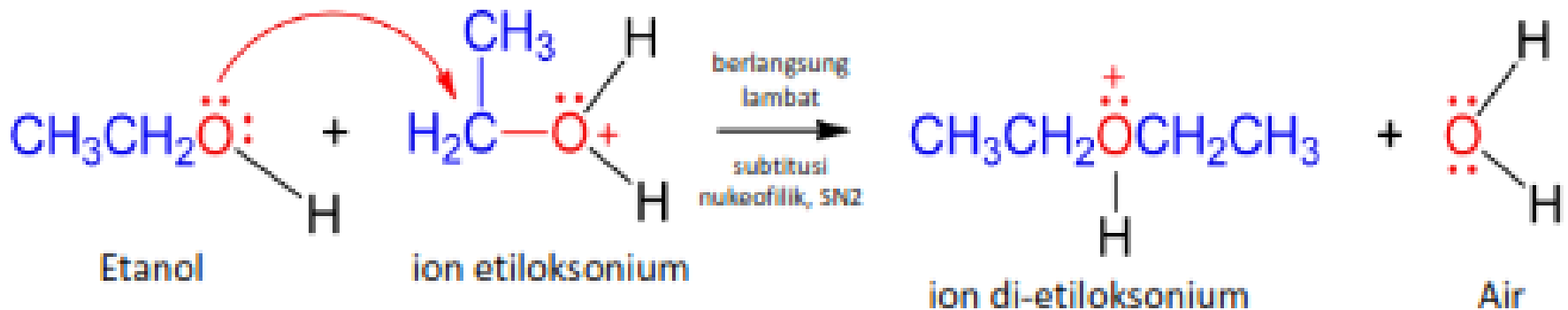
transfer proton dari katalis ke **oksigen pada alcohol** untuk membentuk **ion alkiloksonium**



MEKANISME REAKSI KONDENSASI

Tahap 2.

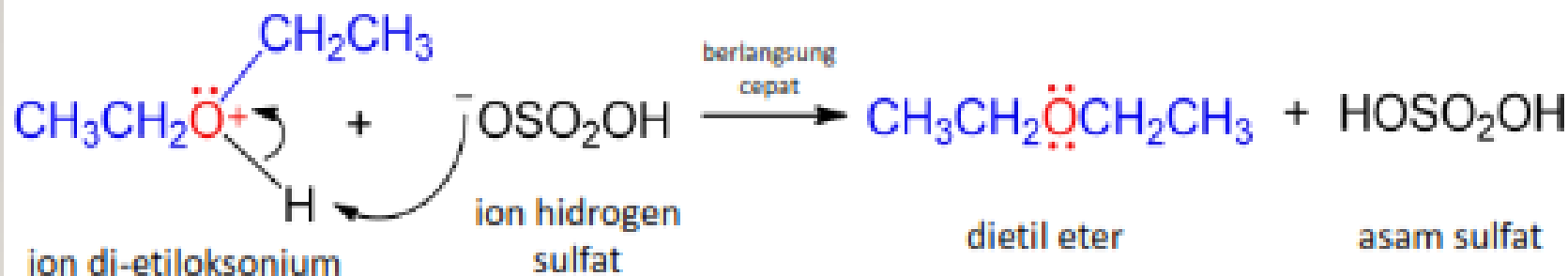
Tahap kedua ialah serangan nukleofilik dari molekul alkohol ke ion alkiloksonium dari tahap pertama.



MEKANISME REAKSI KONDENSASI

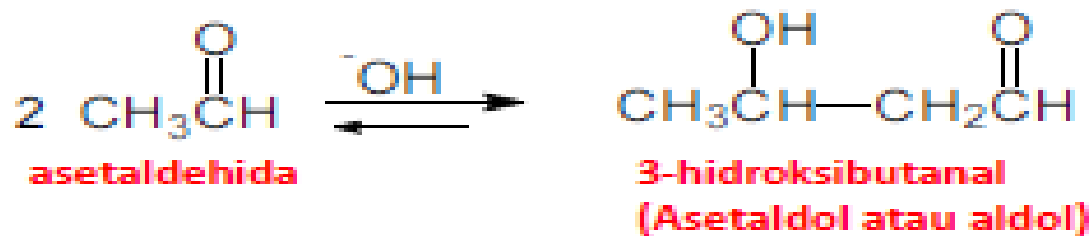
Tahap 3.

Tahap ketiga ialah deprotonasi produk yang dihasilkan pada tahap kedua untuk membentuk suatu eter, dan katalis akan terbentuk kembali.



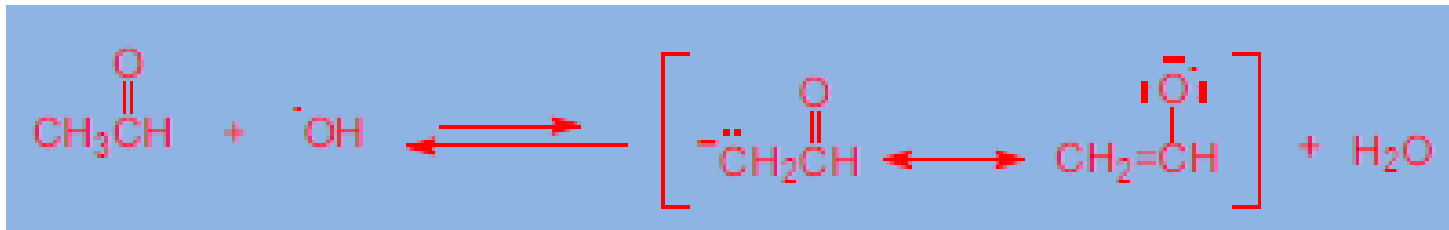
KONDENSASI ALDOL

- Bila suatu aldehida **diolah** dengan basa spt NaOH dalam air, ion enolat yg terjadi dpt bereaksi pd gugus karbonil dari molekul aldehida yg lain.
- Hasilnya adalah : adisi suatu molekul aldehida ke molekul aldehida yg lain
- Disebut reaksi kondensasi aldol (aldehida dan alkohol)



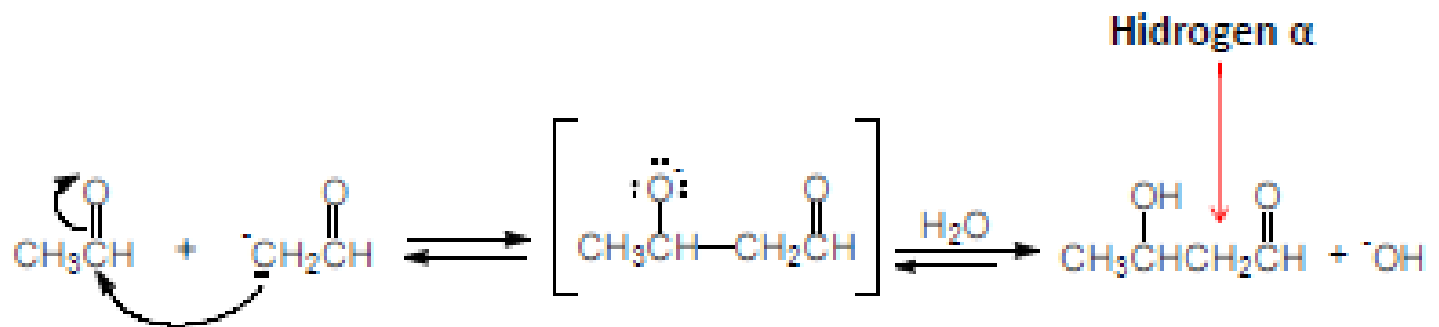
MEKANISME REAKSI DENGAN KATALIS BASA

1. Pembentukan ion enolat :



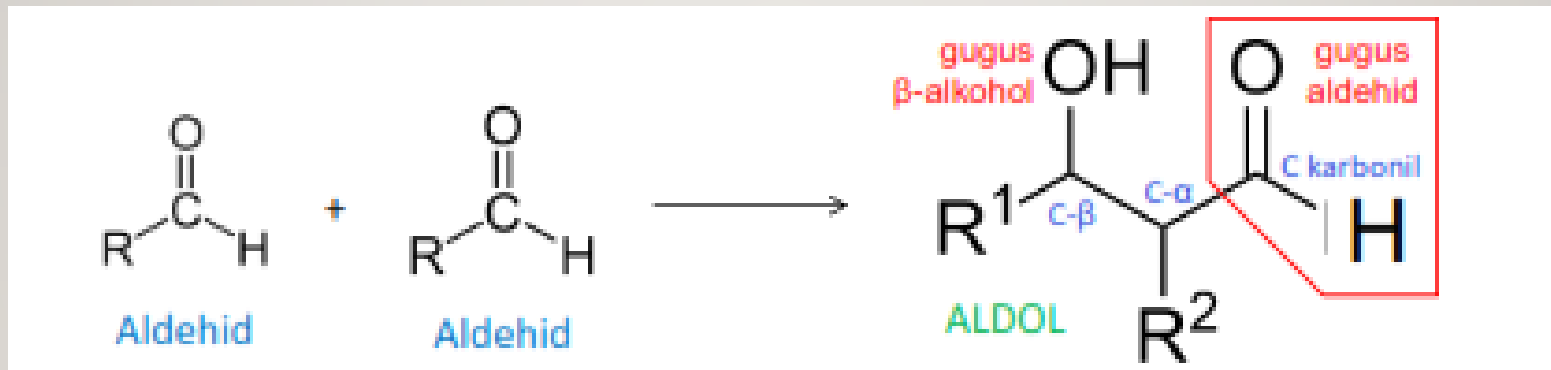
struktur resonansi ion enolat

2. Ion enolat bereaksi dengan molekul aldehida lain :



Kondensasi Aldol

- Reaksi kondensasi lainnya yang sering dibicarakan ialah mengenai reaksi kondensasi aldol.
- Kondensasi aldol ialah reaksi dimana suatu spesies enol atau ion enolat dari suatu aldehida bereaksi dengan gugus karbonil dari aldehid lainnya, membentuk senyawa β hidroksialdehida, yaitu aldehida-alcohol atau aldol.

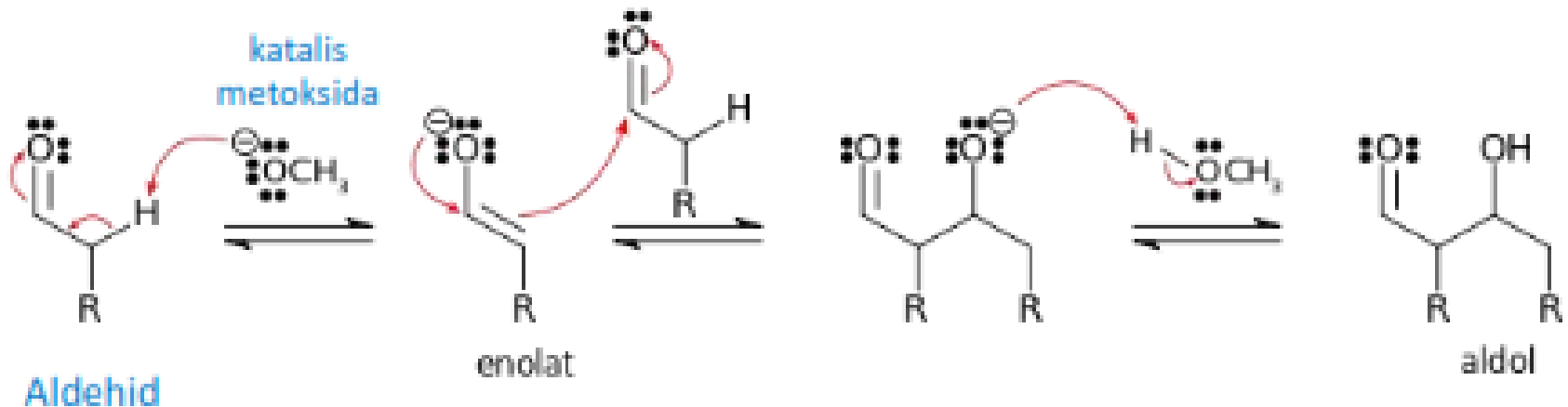


- Reaksi kondensasi aldol dapat menggunakan katalis asam maupun basa.

Mekanisme untuk kondensasi aldol dengan katalis basa, menghasilkan intermediat (senyawa antara) enolat.

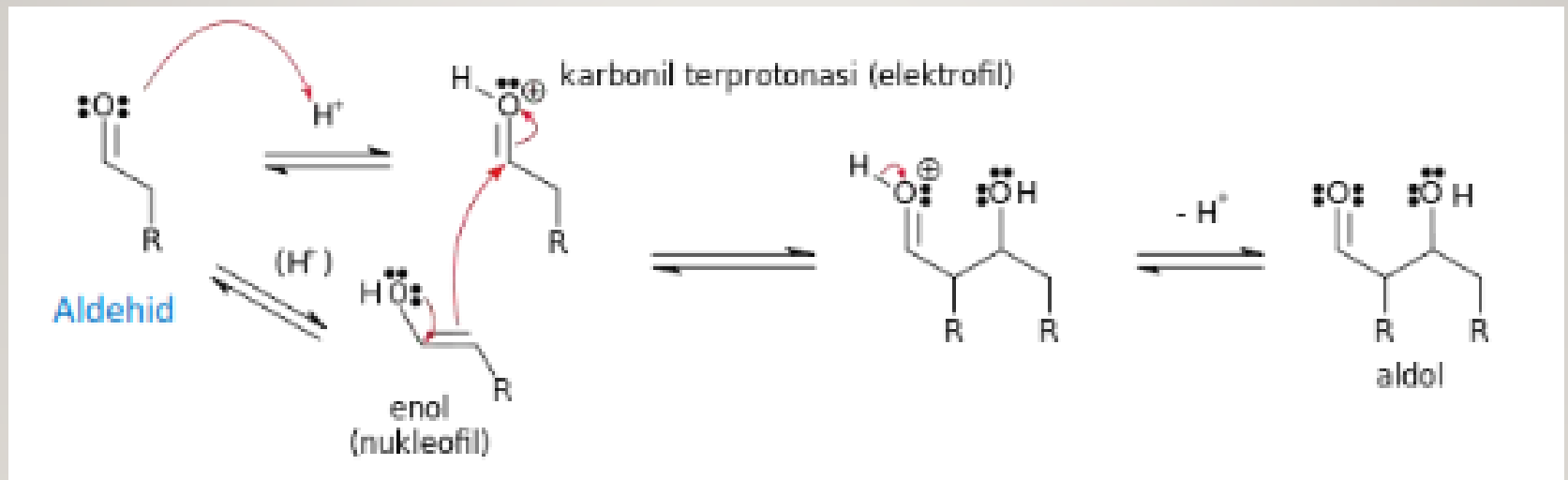
Contoh katalis basa:

- OCH_3 (metoksida)



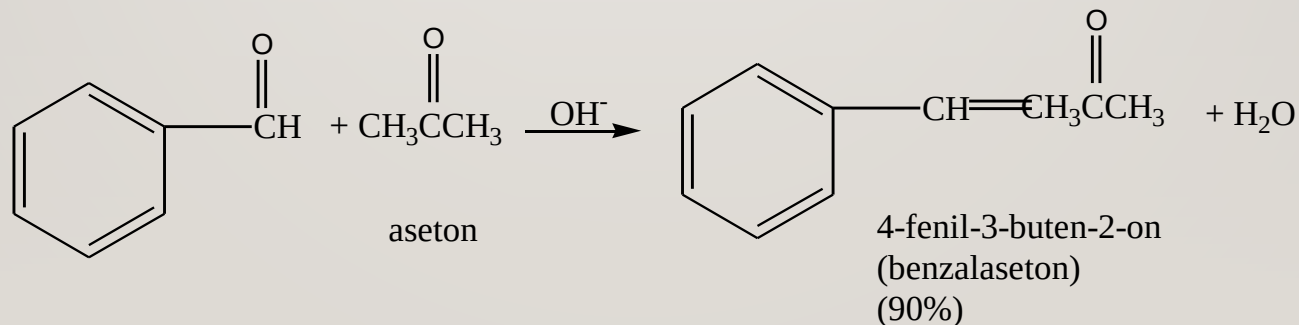
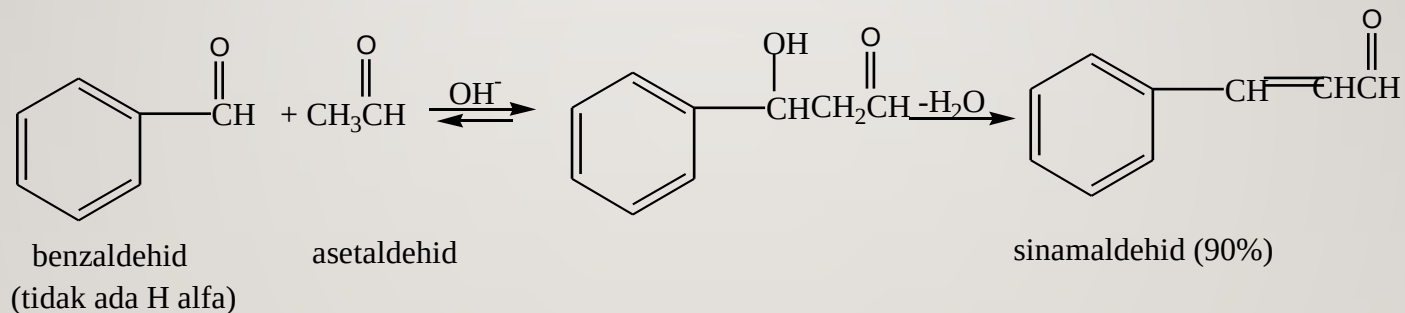
Mekanisme untuk kondensasi aldol dengan katalis asam, menghasilkan intermediat (senyawa antara) enol.

Katalis asam: H^+



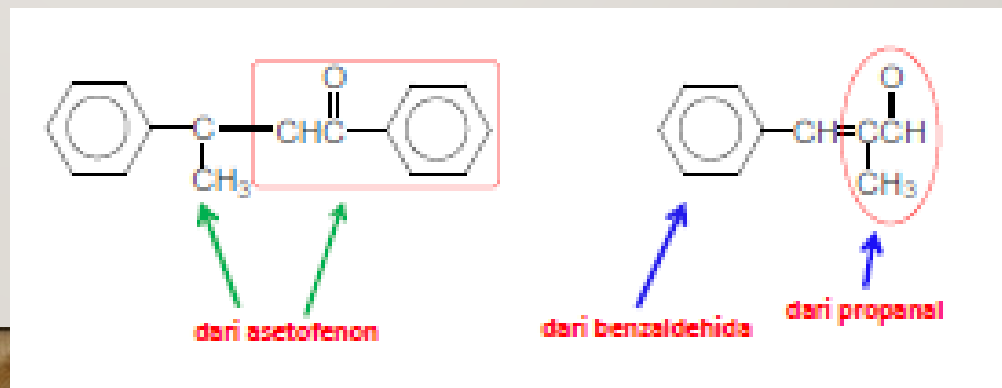
KONDENSASI ALDOL SILANG/CAMPURAN

- Kondensasi yang terjadi pada dua senyawa yang HANYA salah satu senyawa memiliki hidrogen alfa



SINTESIS DENGAN MENGGUNAKAN KONDENSASI ALDOL

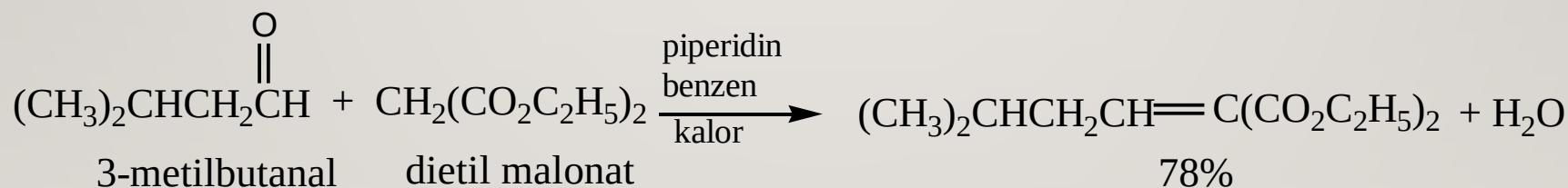
- Dalam kondensasi aldol dihasilkan 2 tipe produk, yaitu aldehida atau keton β -hidroksi serta aldehida atau keton tak jenuh- α,β
- Pemilihan bahan awal (aldehid atau keton) difungsikan untuk menentukan bahan mana yang akan disintesis.



REAKSI-REAKSI YANG BERHUBUNGAN DENGAN KONDENSASI ALDOL

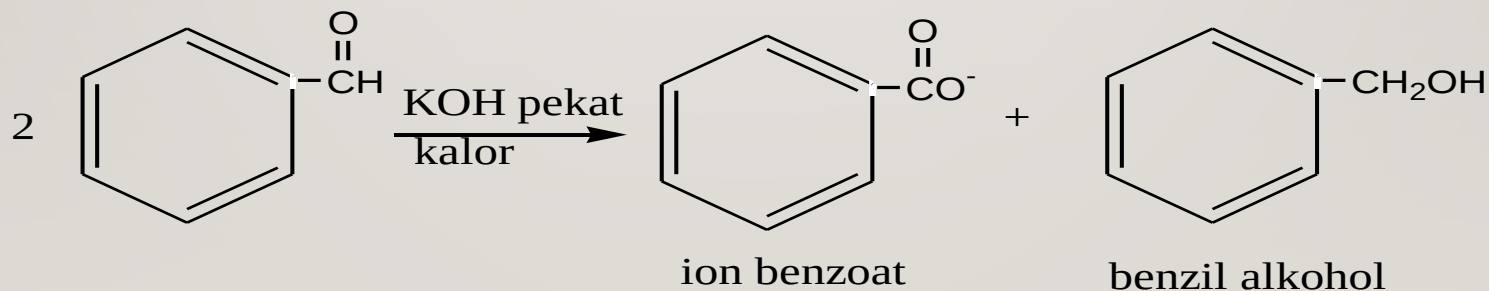
Kondensasi Knoevenagel:

Reaksi antara sebuah aldehida dan suatu senyawa yang mempunyai H_α terhadap 2 gugus pengaktif (seperti $C=O$ atau $C\equiv N$) dengan menggunakan amonia atau suatu amina sebagai katalis.



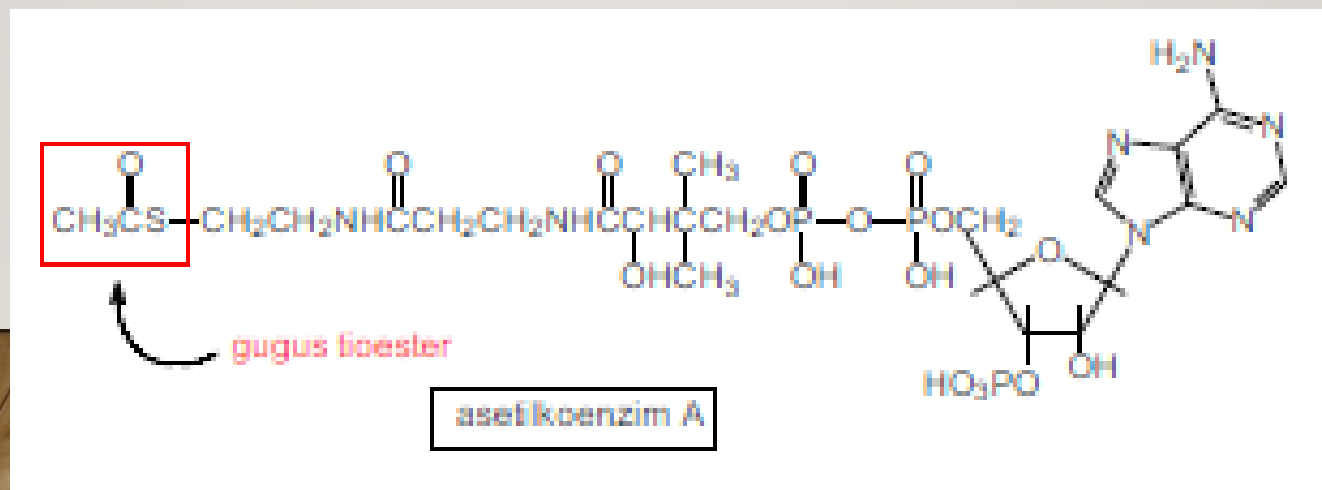
REAKSI CANNIZARO

- Reaksi diri yang terjadi pada aldehid yang tidak memiliki H alfa, tidak dapat membentuk produk aldol.
- Tetapi reaksi dapat berlangsung jika senyawa aldehid yang tidak memiliki H alfa tersebut dipanasi dengan larutan hidroksida pekat. Produk berupa asam karboksilat dan alkohol.



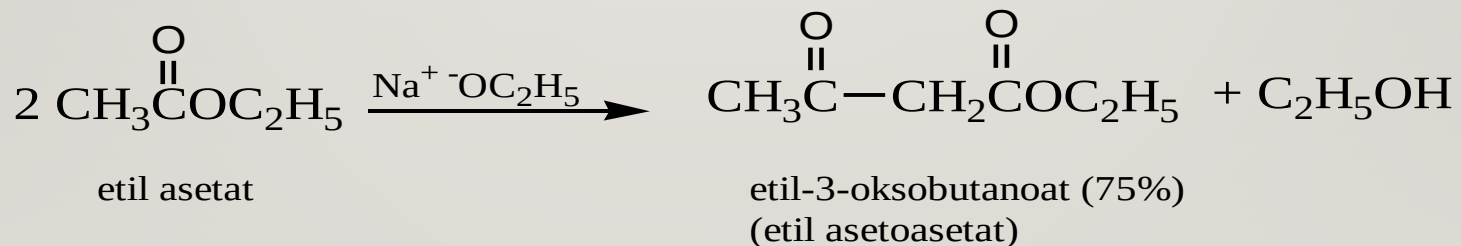
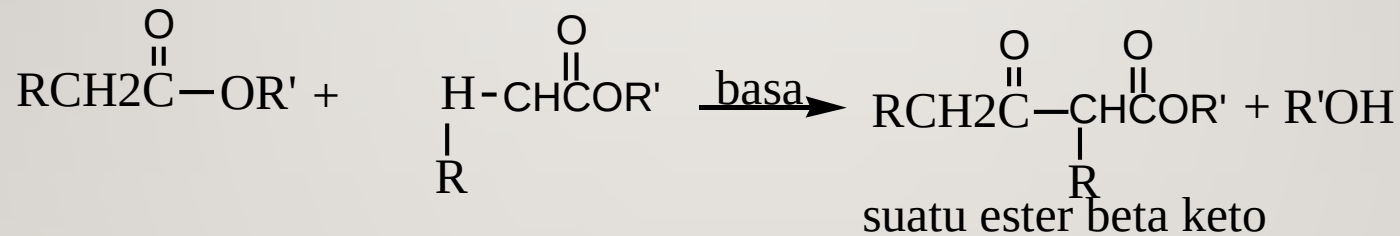
SUATU KONDENSASI TIPE ALDOL BIOLOGIS

Ester dengan satuan disebut tioester. Tioester bereaksi, spt hidrolisis, serupa dgn ester biasa. Asetil koenzim A, yg penting dlm reaksi biologis, adalah suatu tioester



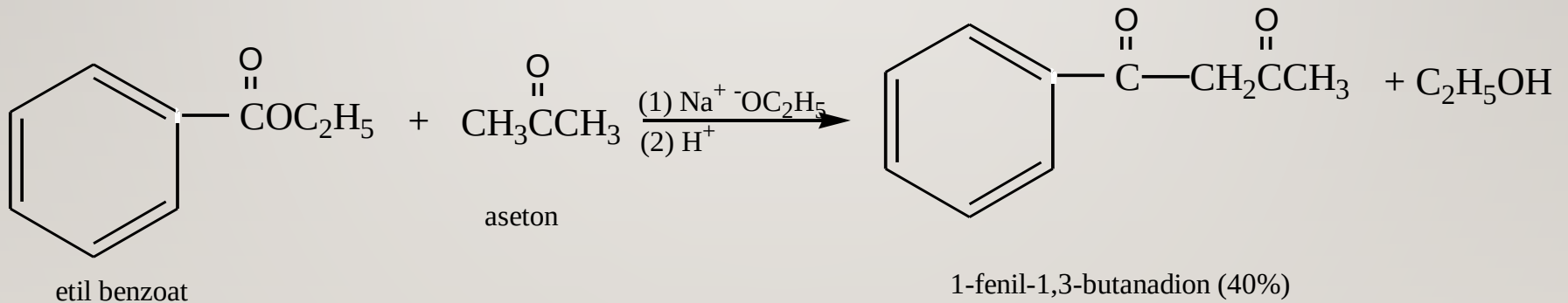
KONDENSASI ESTER

Ester dgn H α dpt bereaksi kondensasi diri menghasilkan ester β -keto $\rightarrow$ kondensasi Claisen (-OR pada ester merupakan gugus pergi, sehingga hasil reaksi merupakan produk substitusi BUKAN eliminasi seperti kondensasi aldol)



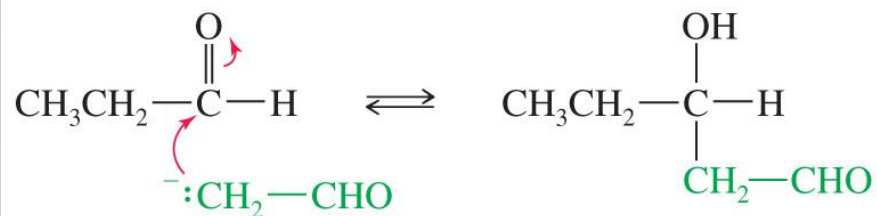
KONDENSASI CLAISEN SILANG

- Terjadi antara ester berlainan
- Untuk mendapatkan hasil terbaik, salah satu ester yang digunakan tidak memiliki H alfa

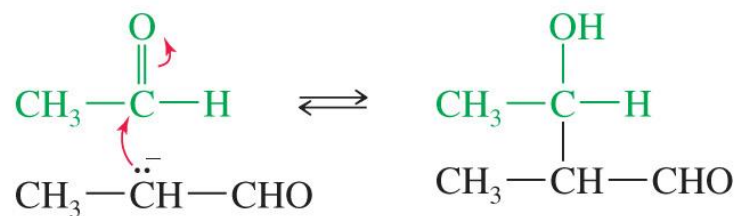


KONDENSASI ALDOL SILANG

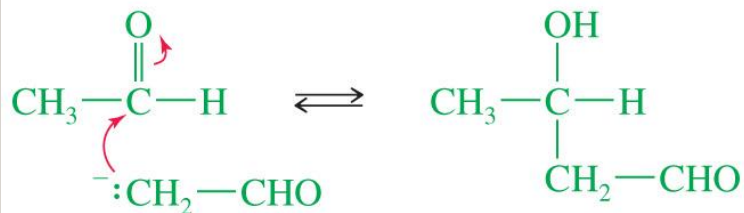
Enolate of ethanal adds to propanal



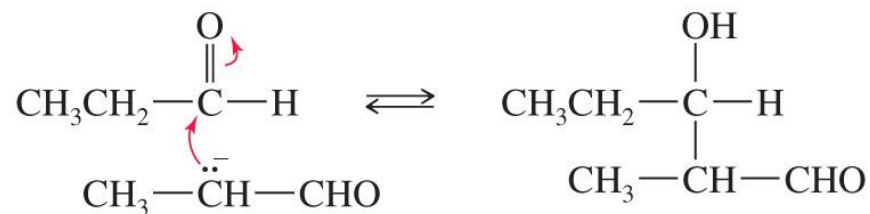
Enolate of propanal adds to ethanal



Self-condensation of ethanal



Self-condensation of propanal



SINTESIS MENGGUNAKAN KONDENSASI ESTER

- Karena produk kondensasi ester antara dua ester adalah suatu beta keto, maka tidaklah sukar untuk memutuskan mana bahan awal yang akan digunakan. Gugus keto berasal dari suatu ester awal, gugus ester dengan lekatannya berasal dari ester awal yang lain.

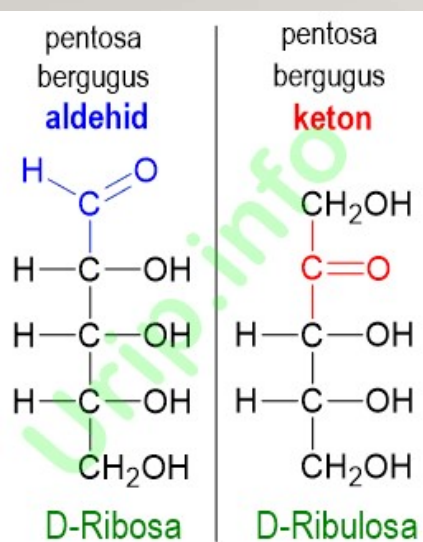
Selamat belajar

REAKSI SAKARIDA/KARBOHIDRAT, ASAM AMINO, DAN PROTEIN

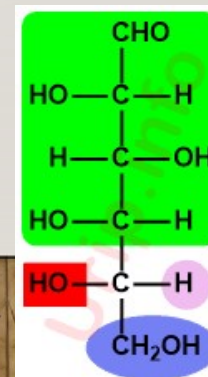
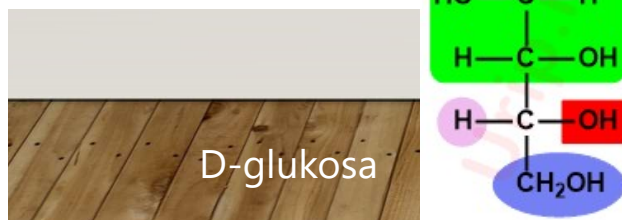
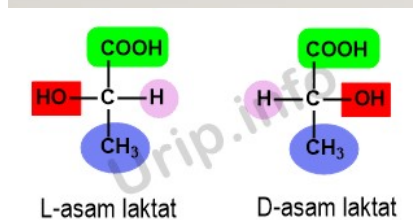


PROYEKSI FISHER

- Dalam molekul organik yang memiliki C kiral di kenal jenis isomer dekstro **D** (*dextorotary* = memutar cahaya terpolarisasi ke arah kanan) dan levo **L** (*levorotary* = memutar cahaya terpolarisasi ke arah kiri)
- Perlu pemahaman aturan penggambaran molekul menurut **proyeksi Fischer**. Pada molekul karbohidrat gugus fungsi (**gugus aldehid atau keton**) selalu ditempatkan di bagian atas dengan kerangka atom C diposisikan secara vertikal.



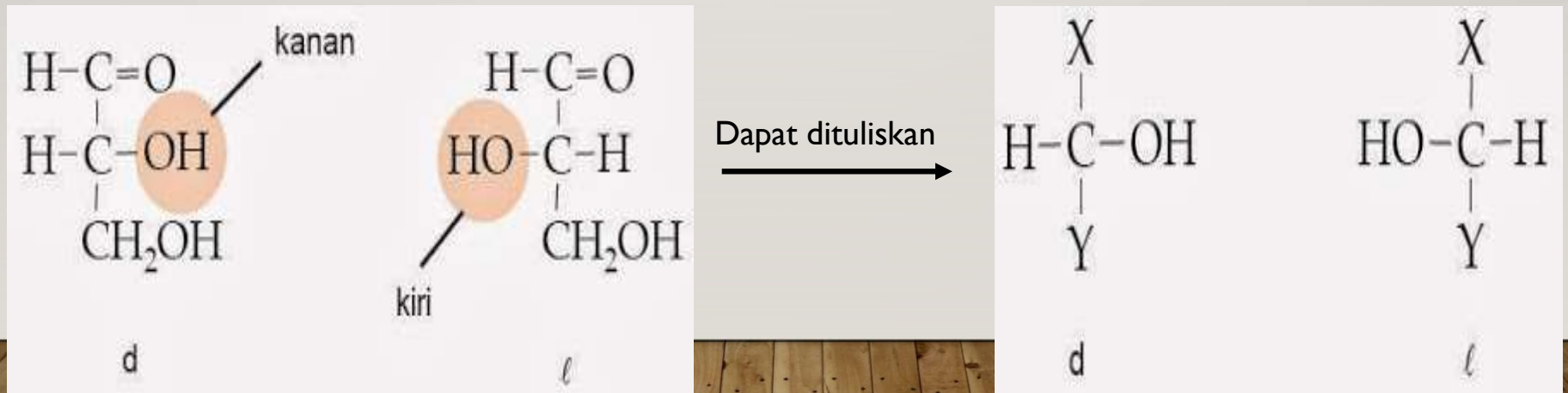
Atom C kiral adalah atom C yang mengikat 4 gugus yang berlainan



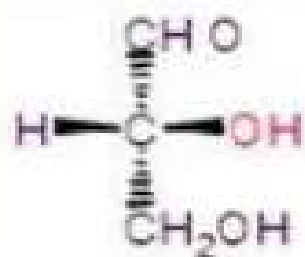
Proyeksi Fischer bila gugus -OH (pada contoh Gambar-1 -OH diberi warna latar merah) terletak di sisi kanan dari kerangka C vertikal maka isomernya di **beri awalan D. Sebaliknya diberi awalan L**

PROYEKSI FISCHER

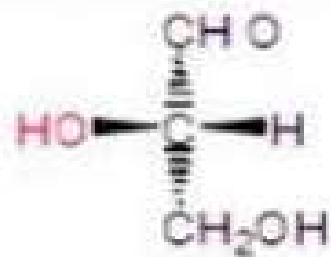
- Di dalam fischer digunakan istilah dekstro (d) dan levo (l).
- Biasanya dituliskan huruf d atau l ditulis di depan nama gula sederhana.
- Bentuk l merupakan bayangan cermin dari bentuk d.
- Contoh Fischer :



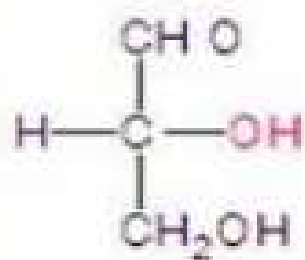
-
- Meskipun terdapat dalam bentuk *d* dan *l*, tetapi monosakarida yang terdapat di alam pada umumnya **berbentuk *d***, dan jarang sekali dalam bentuk *l*, kecuali *l*-fruktosa yang terdapat dalam bentuk mukopolisakarida dan mukoprotein.
 - Fischer menggunakan **(*d*)** untuk menyatakan konfigurasi **(+)** **gliseraldehida**, dengan gugus hidroksil di sebelah kanan, enantiomernya dengan gugus hidroksil di sebelah kiri, ditetapkan sebagai *l* (-) gliseraldehida.



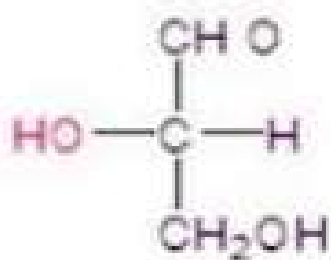
D-gliseraldehida



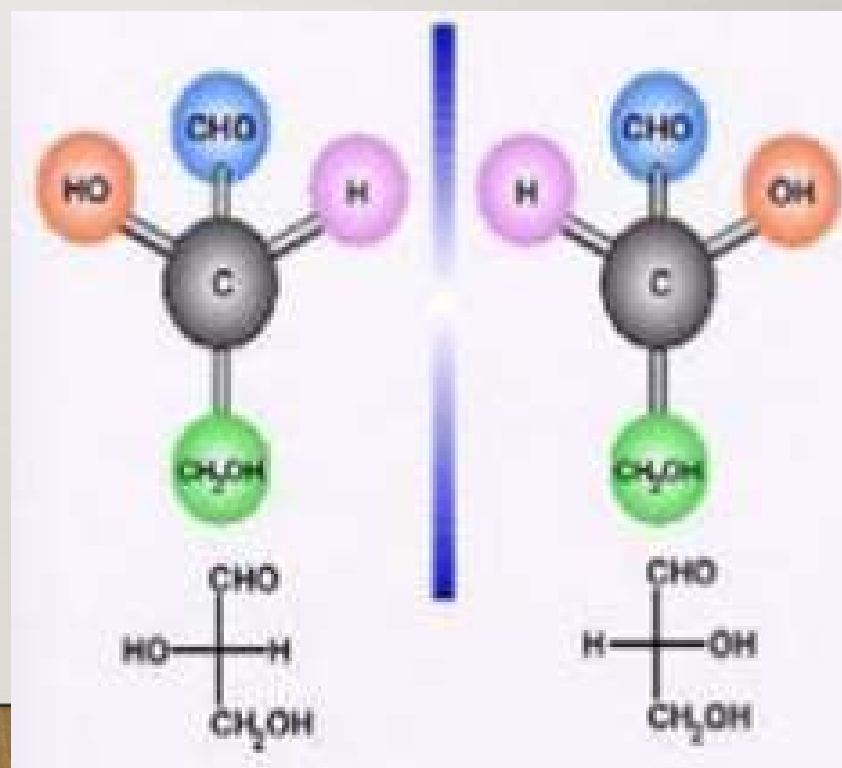
L-gliseraldehida



D-glyceraldehyde

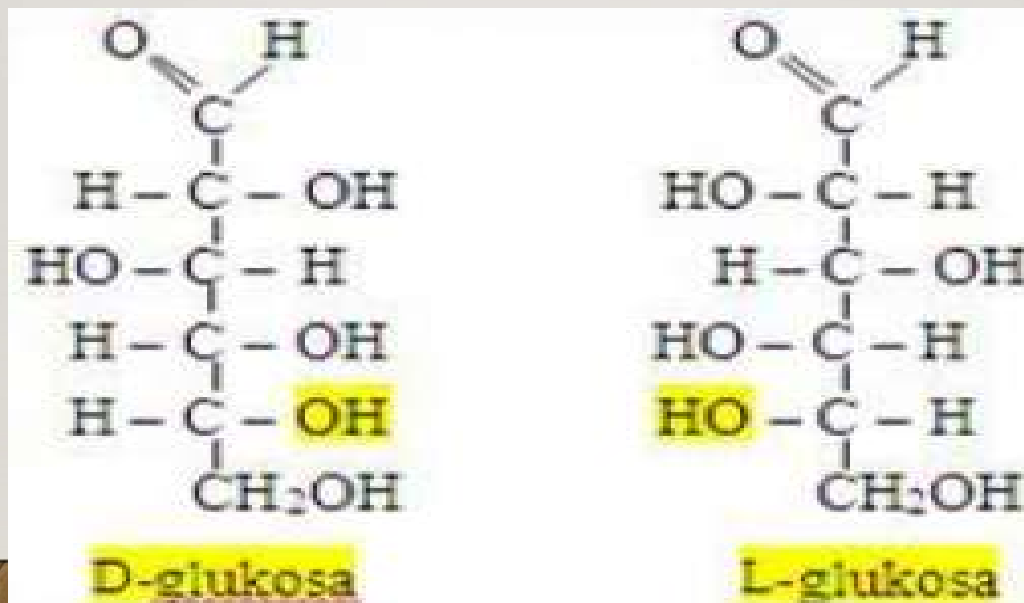


L-gliseraldehida

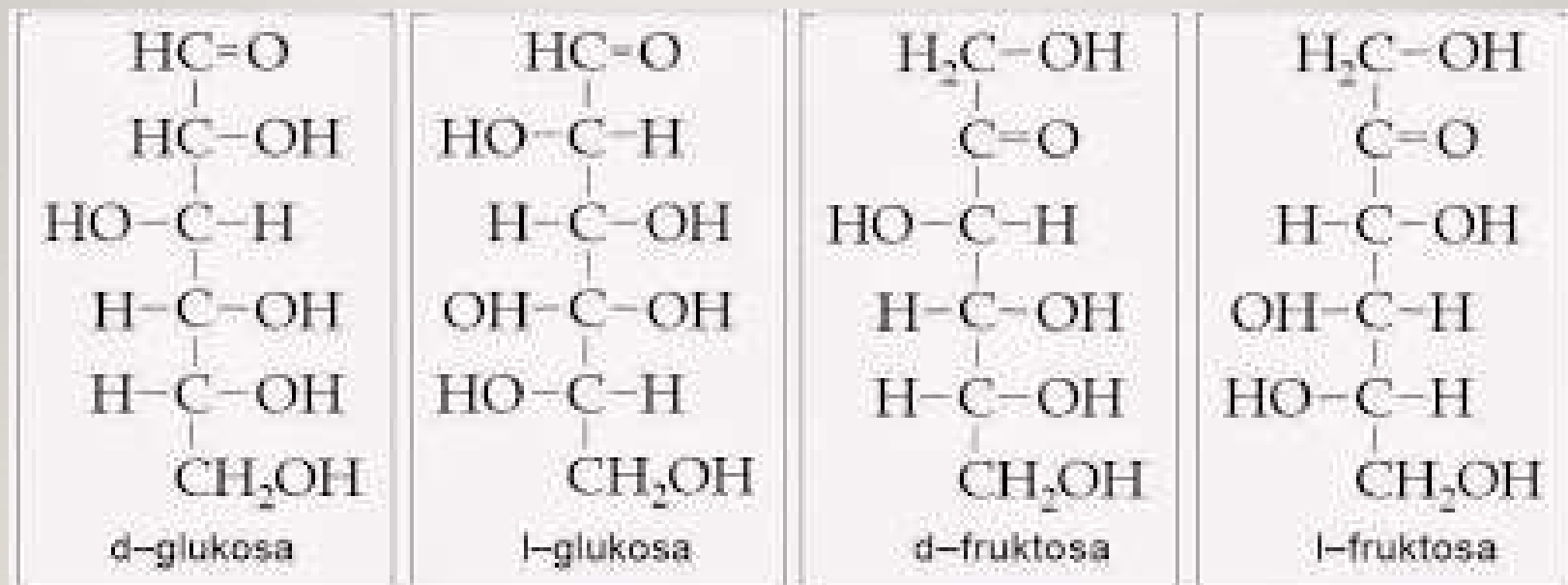


-
- Dekstrosa terbentuk akibat larutan D-glukosa berotasi terpolarisasi cahaya ke kanan. Dalam kasus yang sama D-fruktosa disebut “levulosa” karena larutan levulosa berotasi terpolarisasi cahaya ke kiri.
 - Faktor yang menjadi penentu dari bentuk glukosa ini adalah posisi gugus hydrogen (-H) dan alkohol (-OH) dalam struktur molekulnya.

-
- Untuk gula dengan atom C asimetrik lebih dari 1, notasi D atau L ditentukan oleh atom C asimetrik terjauh dari gugus aldehid atau keton.



CONTOH FISCHER :

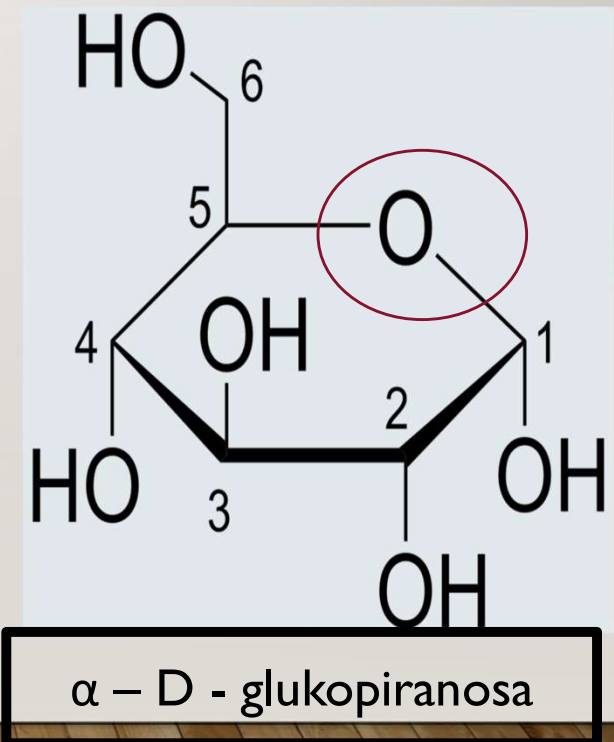


PROYEKSI HAWORTH

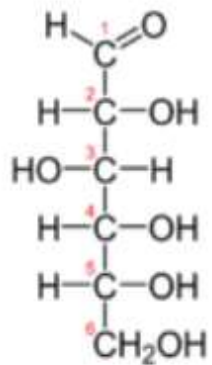
- Proyeksi Haworth dinamai oleh kimiawan Inggris : Sir Walter N. Haworth.
- Proyeksi Haworth : cara umum menggambarkan struktur lingkaran monosakarida dengan perspektif tiga dimensi sederhana.

CIRI-CIRI PROYEKSI HAWORTH

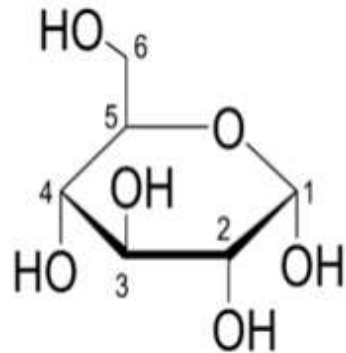
- a. Karbon ialah jenis implisit atom. Dalam contoh di sebelah kanan, atom-atom diberi angka 1 sampai 6, semuanya atom karbon. Karbon 1 dikenal sebagai **karbon anomer**
- b. Atom hidrogen pada karbon itu implisit. Dalam contoh ini, atom 1-6 memiliki atom hydrogen ekstra yang tak digambarkan
- c. **Garis yang dipertebal** menandai atom yang lebih dekat ke pengamat. Dalam contoh ini di kanan, atom 2 dan 3 (dan grup OH yang berhubungan) paling dekat ke pengamat, atom 1 dan 4 lebih jauh dari pengamat dan akhirnya atom sisanya (5, dsb) ialah yang terjauh



PROYEKSI FISCHER DAN HAWORTH

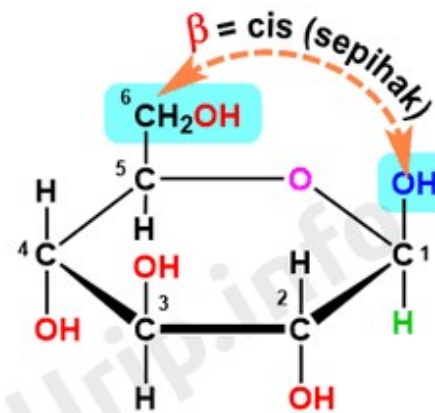


proyeksi fischer



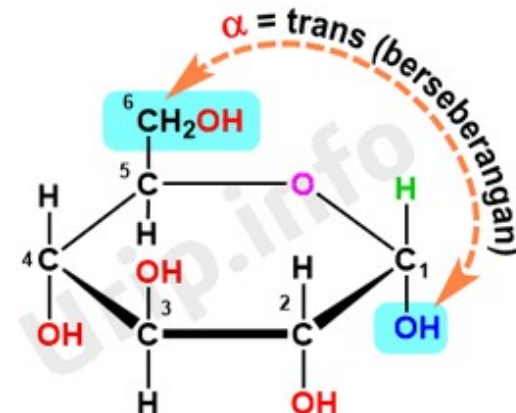
proyeksi haworth

Piranosa merupakan struktur cincin yang terdiri dari 6 atom yang terbentuk karena ada reaksi gugus fungsi hidroksil alkoholik pada atom C 5 dengan aldehyd pada atom C 1.



β -D-glukopiranos

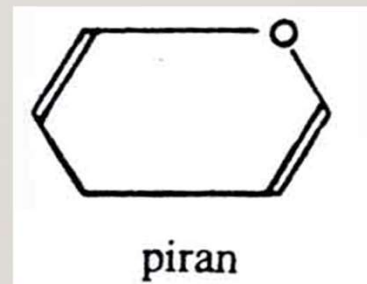
β = posisi **cis(sepihak)** gugus **OH** dengan gugus **CH₂OH**

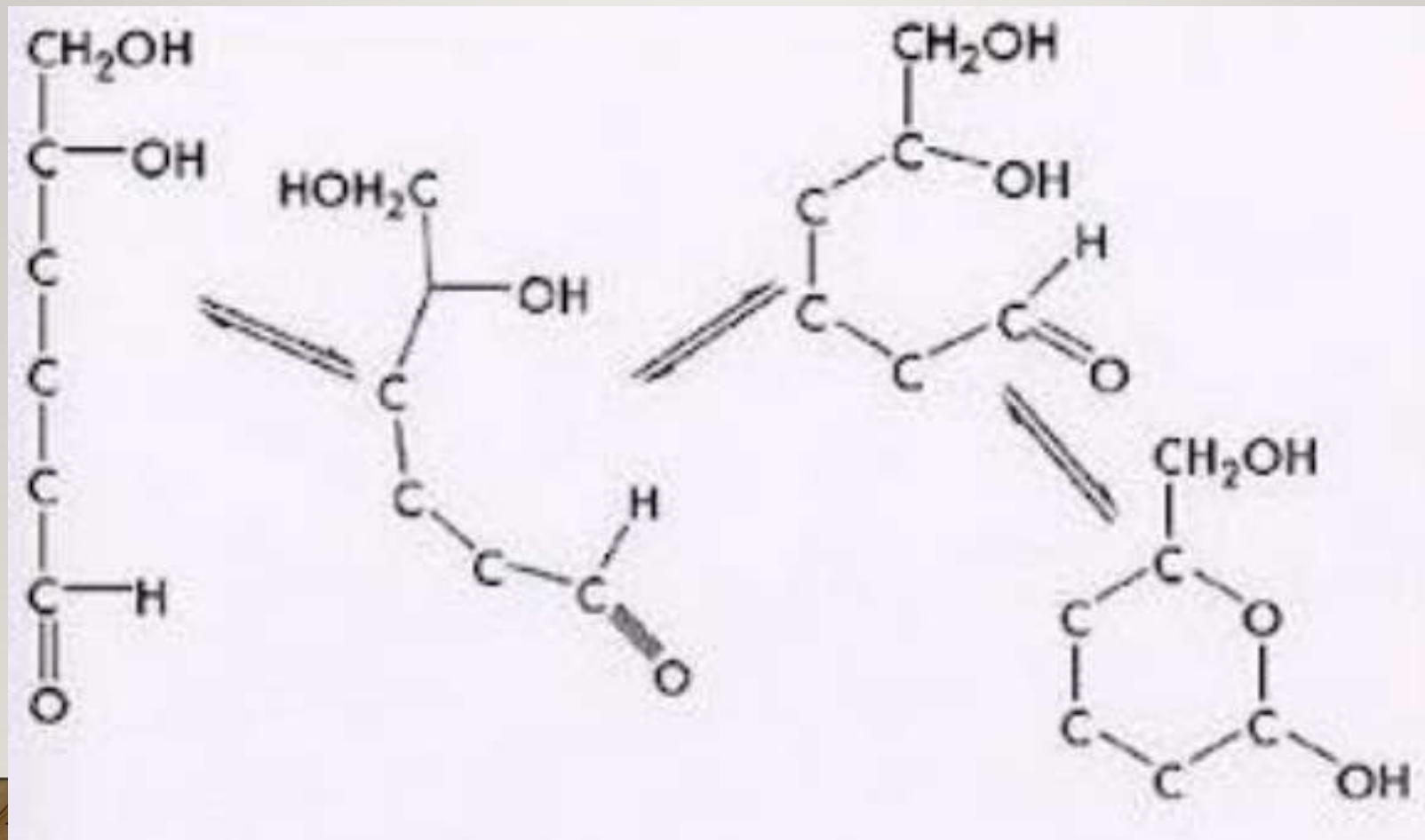


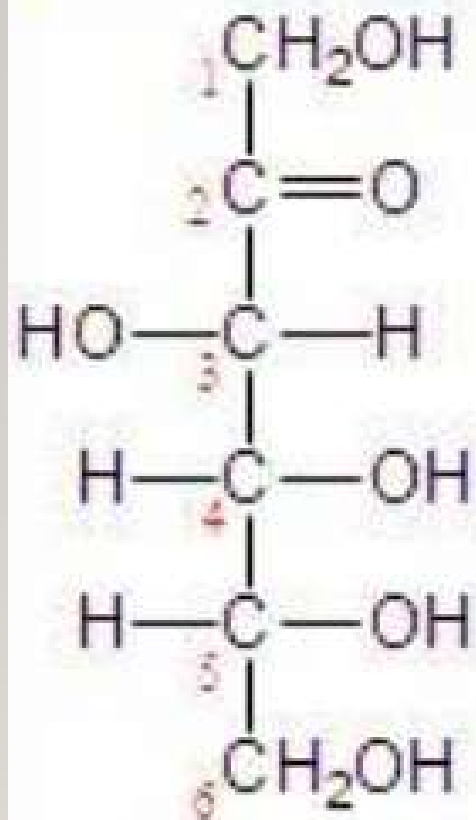
α -D-glukopiranos

α = posisi **trans(berseberangan)** gugus **OH** dengan gugus **CH₂OH**

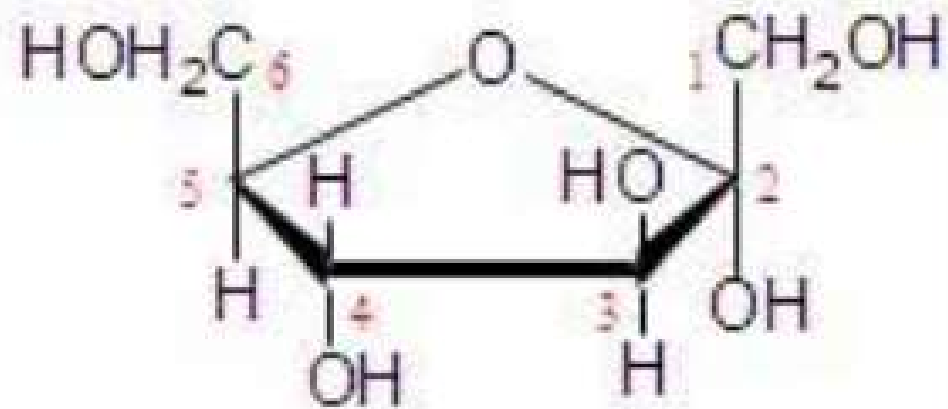
-
- Reaksi antara C-1 dan C-5 menciptakan sebuah molekul dengan cincin beranggota enam, disebut pyranose
 - Reaksi antara C-1 dan C-4 menciptakan sebuah molekul dengan cincin beranggota lima, yang disebut furanose





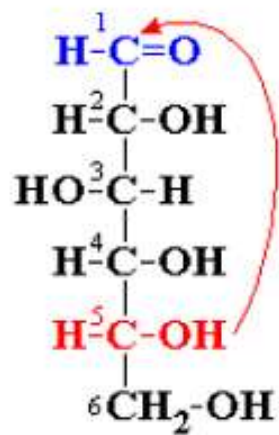


D-fruktosa(linear)

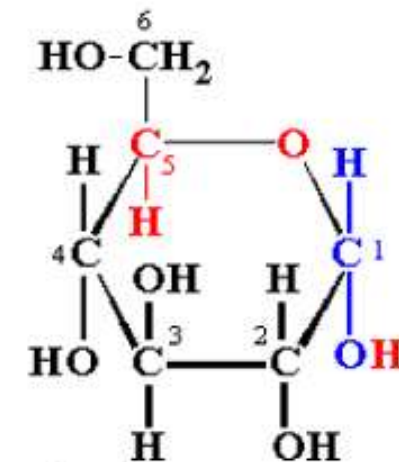
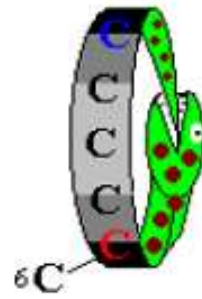


α -D-fruktofuranosa

PEMBENTUKKAN CINCIN PIRANOSA DARI HEKSOSA

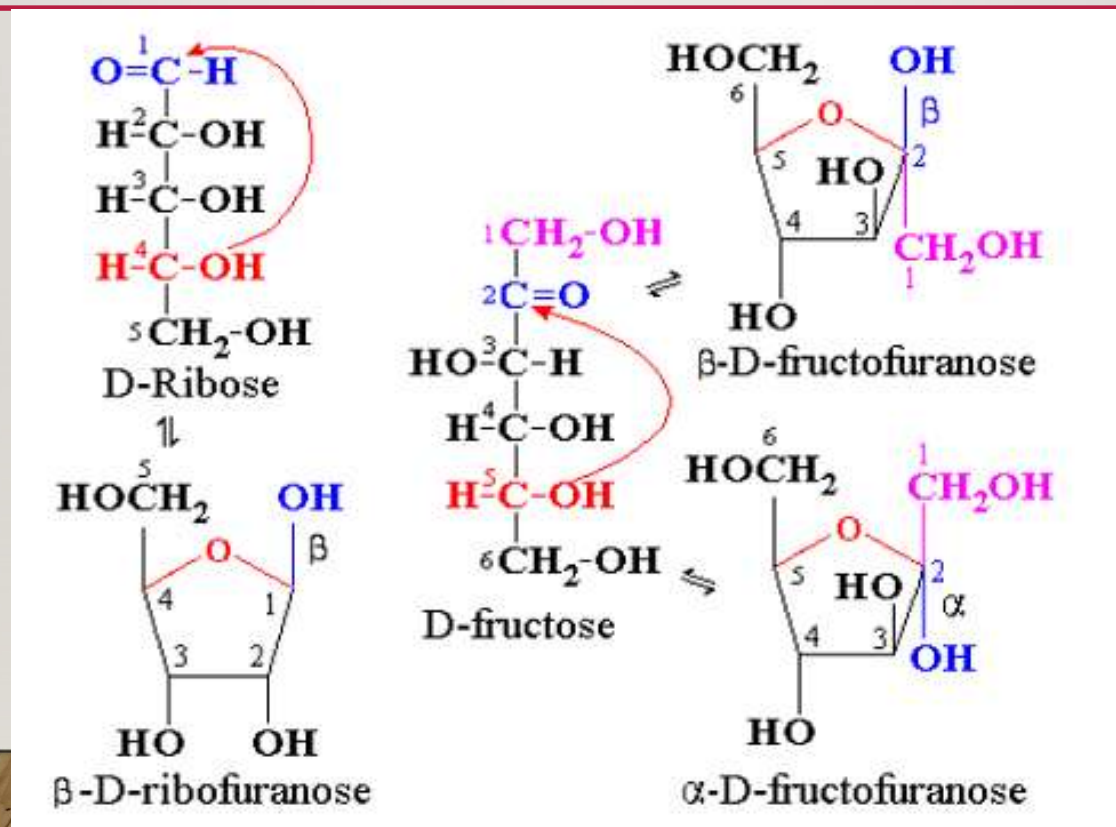


D-glucose
Fischer projection



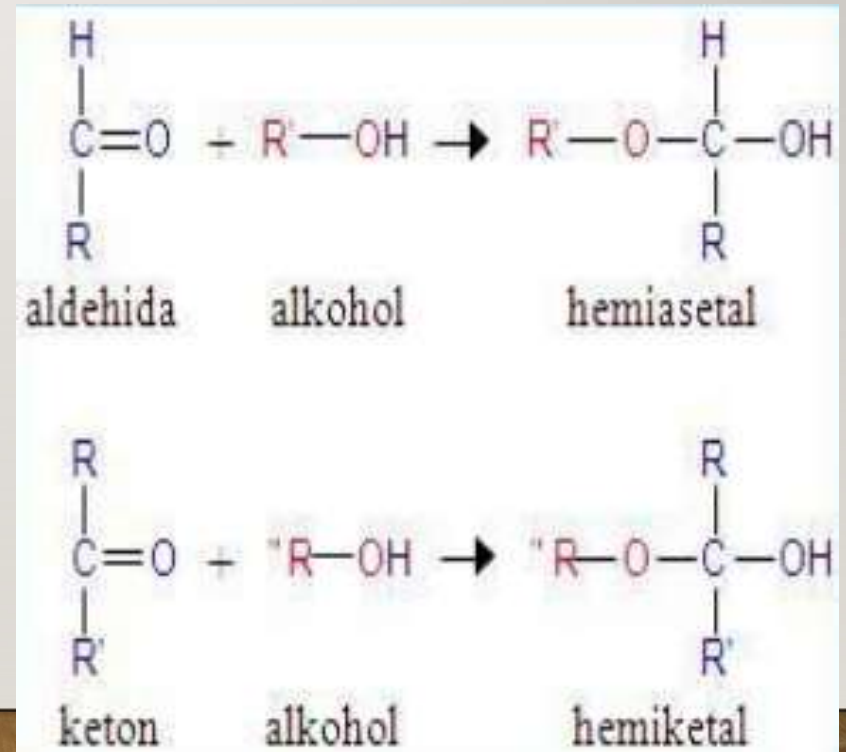
α-D-glucopyranose
Haworth projection

PEMBENTUKKAN CINCIN FURANOSA

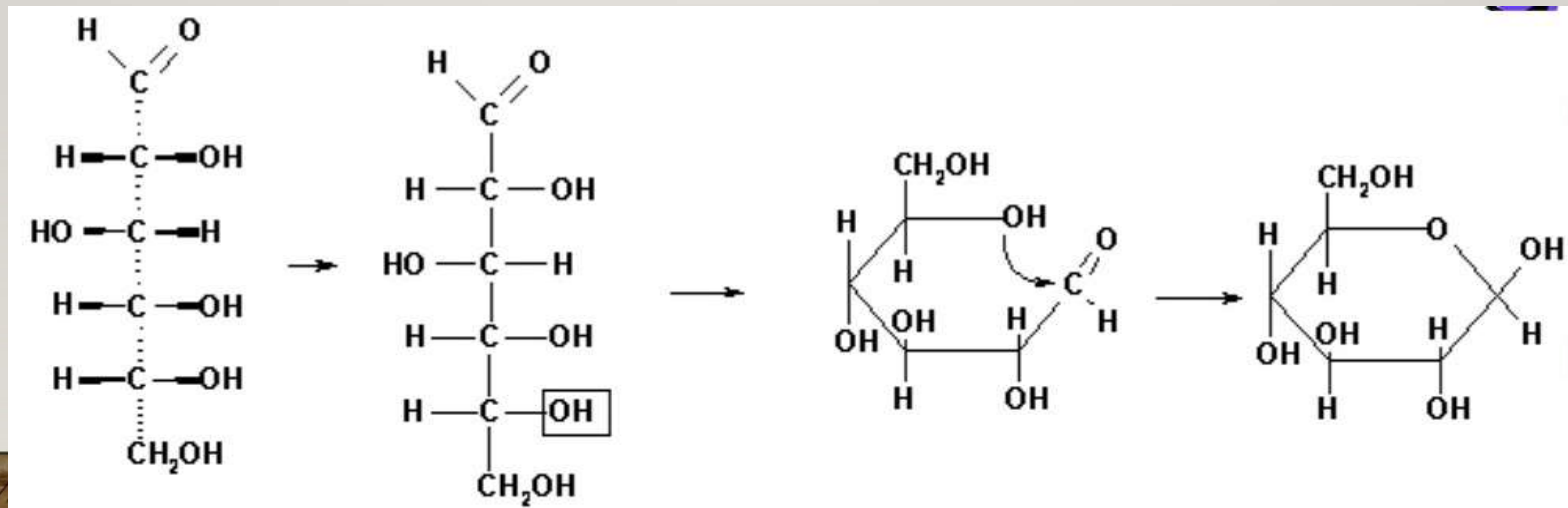


PEMBENTUKKAN HEMIASETAL DAN HEMIKETAL

- Aldehid dapat bereaksi dengan alkohol membentuk **hemiasetal**
- Keton dapat bereaksi dengan alkohol membentuk **hemiketal**

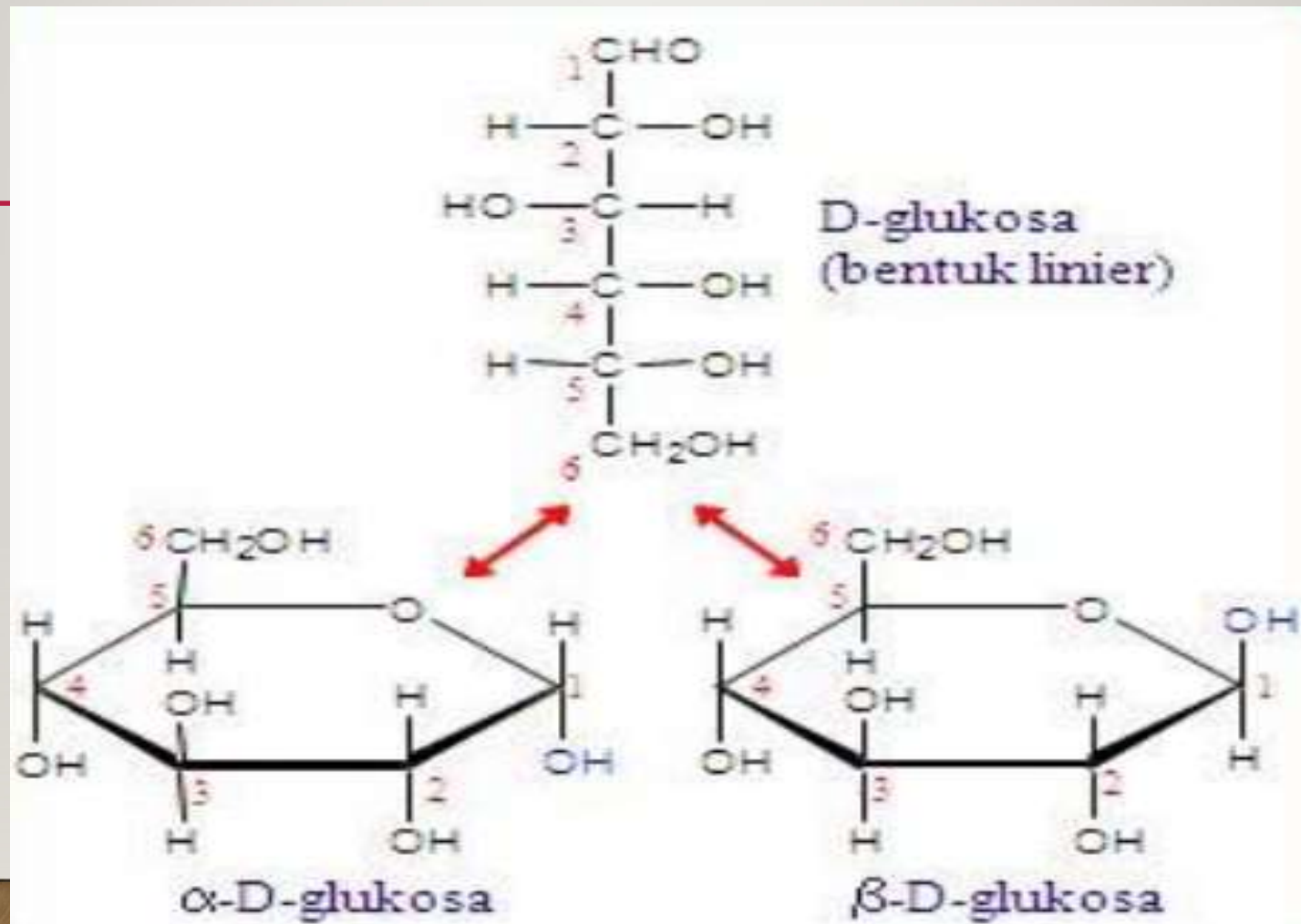


- Hemiasetal siklik yang paling stabil adalah cincin yang beranggotakan 6 (untuk aldohexosa)
- Contoh : hemiasetal siklik D-glukosa



BENTUK SIKLIK

- Pentosa dan heksosa dapat membentuk struktur siklik melalui reaksi gugus keton atau aldehida dengan gugus OH dari atom C asimetrik terjauh.
- Glukosa membentuk intra-molekular sebagai hasil reaksi aldehida dari C1 & OH dari atom C5, dinamakan **cincin piranosa**.

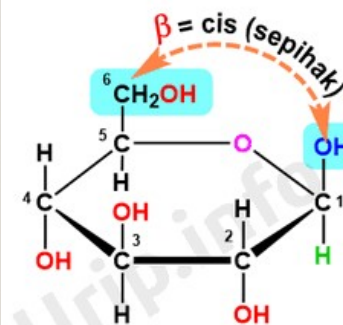


- Posisi **Alpha** didefinisikan sebagai-OH berada di sisi berlawanan dari cincin sebagai # C 6. Dalam struktur kursi ini menghasilkan proyeksi ke **bawah**

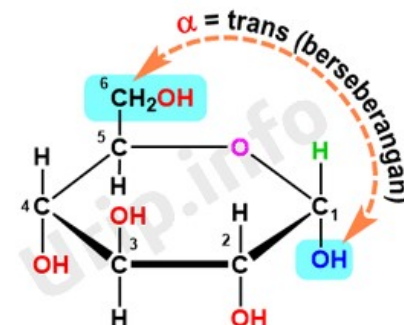
α (OH di bawah struktur cincin)

- Posisi **Beta** didefinisikan sebagai-OH berada di sisi yang sama dari cincin sebagai # C 6. Dalam struktur kursi ini menghasilkan proyeksi **atas**.

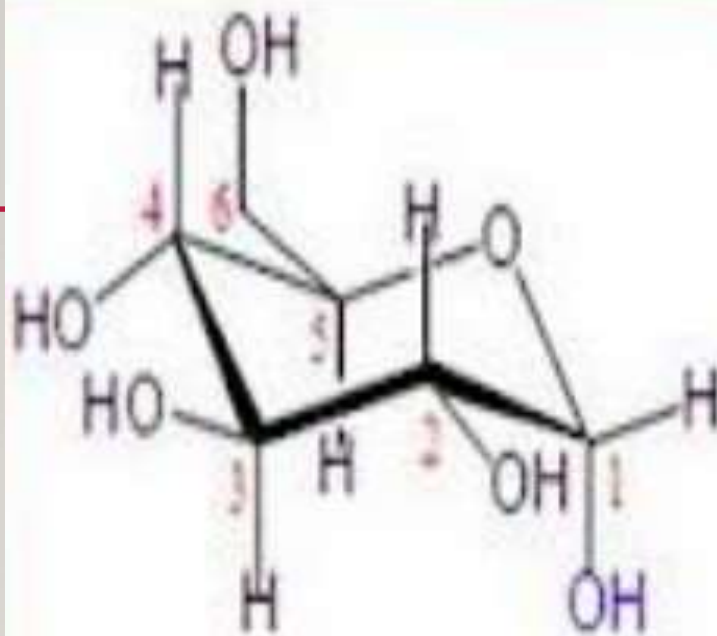
β (OH di atas struktur cincin)



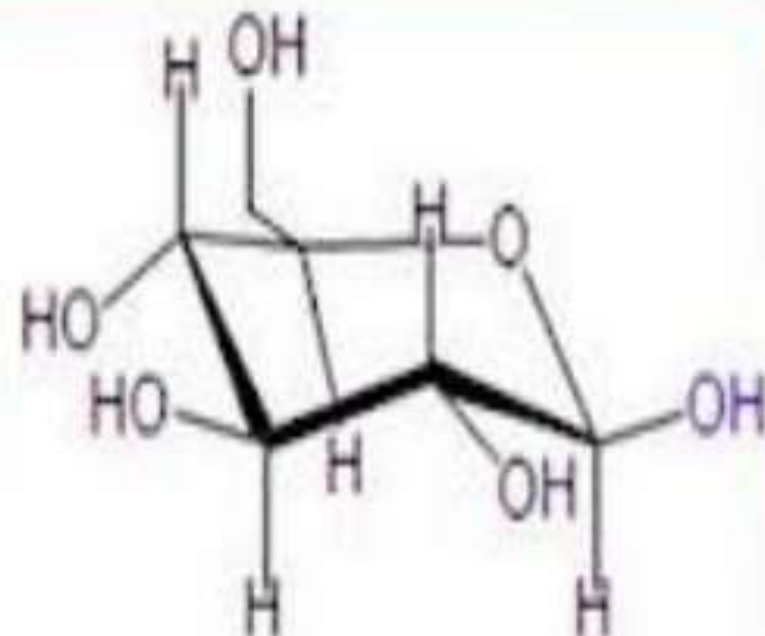
β -D-glukopiranos
 β = posisi **cis(sepihak)** gugus OH dengan gugus **CH₂OH**



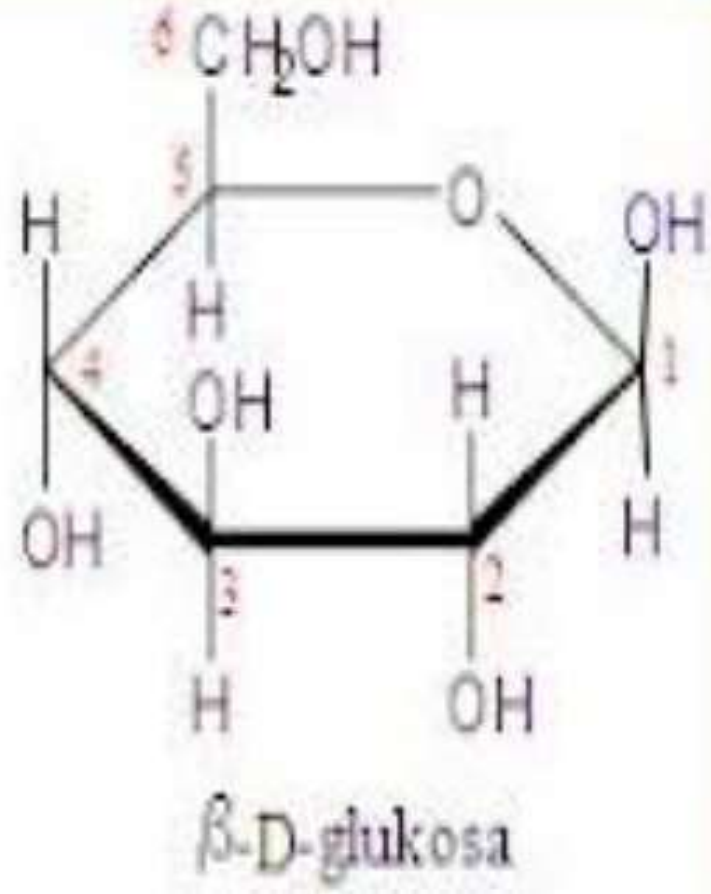
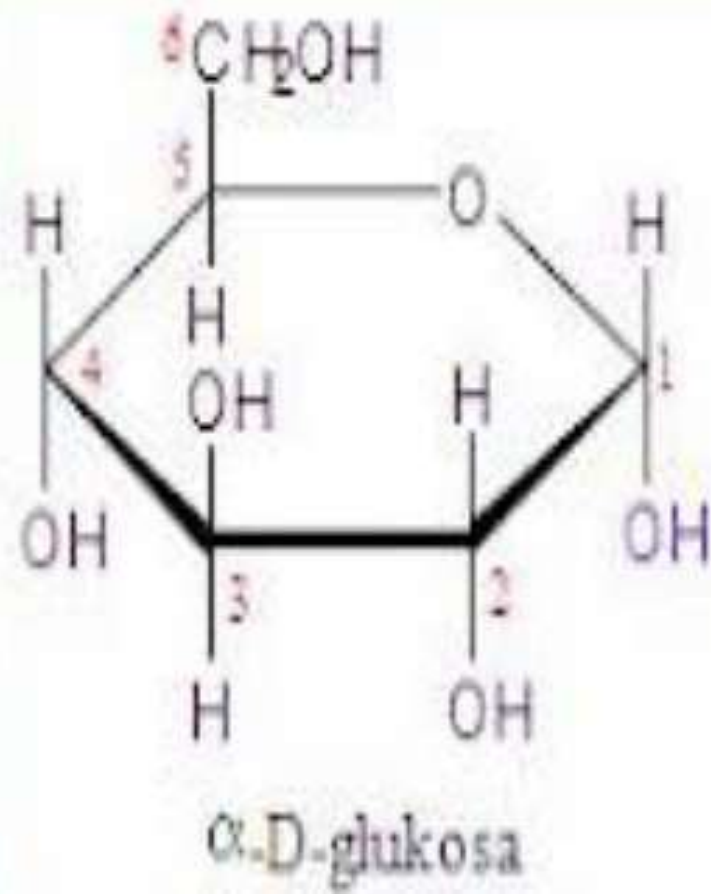
α -D-glukopiranos
 α = posisi **trans(berseberangan)** gugus OH dengan gugus **CH₂OH**



α -D-glukopiranososa

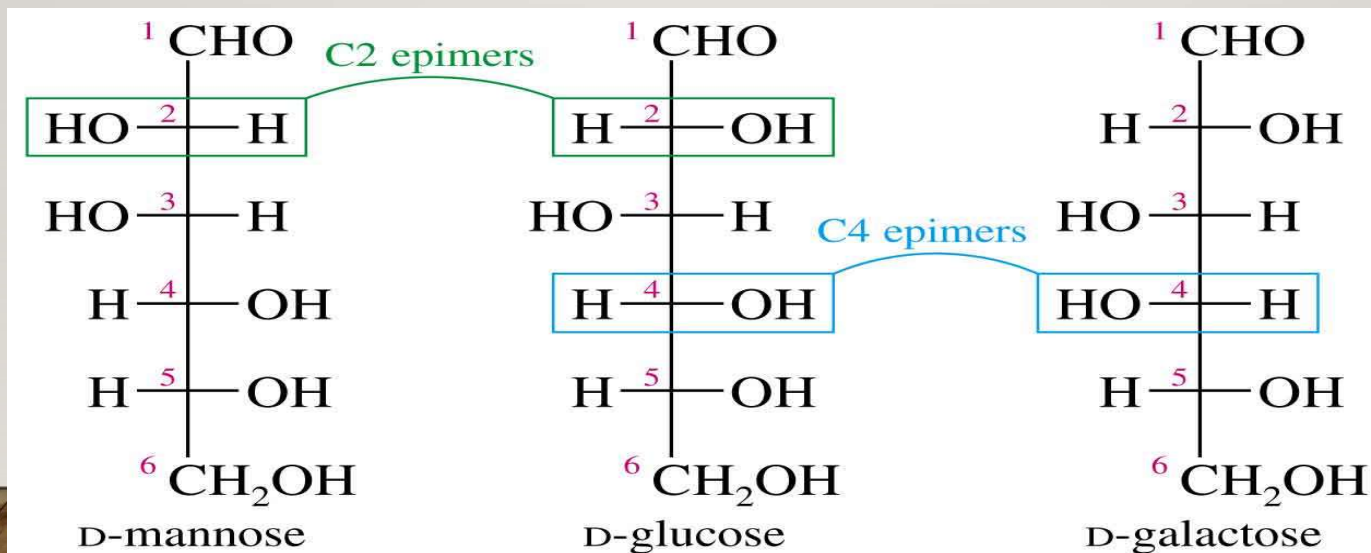


β -D-glukopiranososa



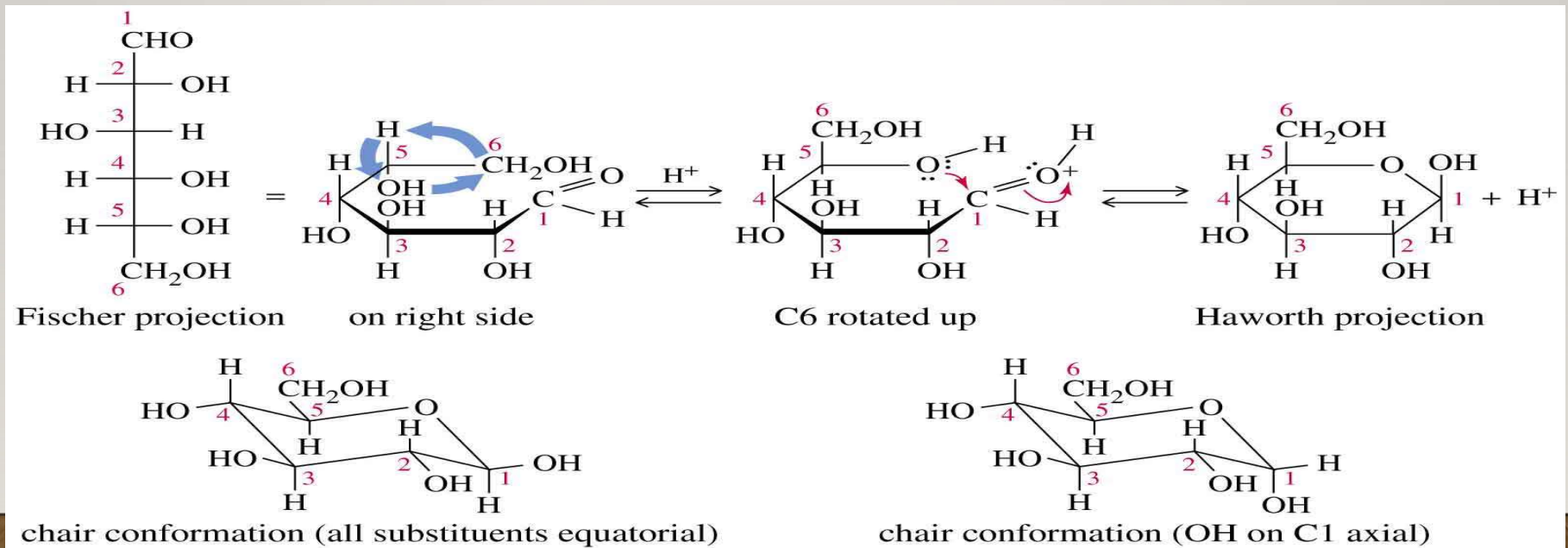
EPIMER

- Gula yang berbeda hanya pada stereokimia pada sebuah karbon.
- Stereokimia : struktur yang memiliki rumus molekul yang sama, hanya karena susunannya berbeda akan mengakibatkan fungsi yang berbeda pula



STRUKTUR SIKLIS GLUKOSA

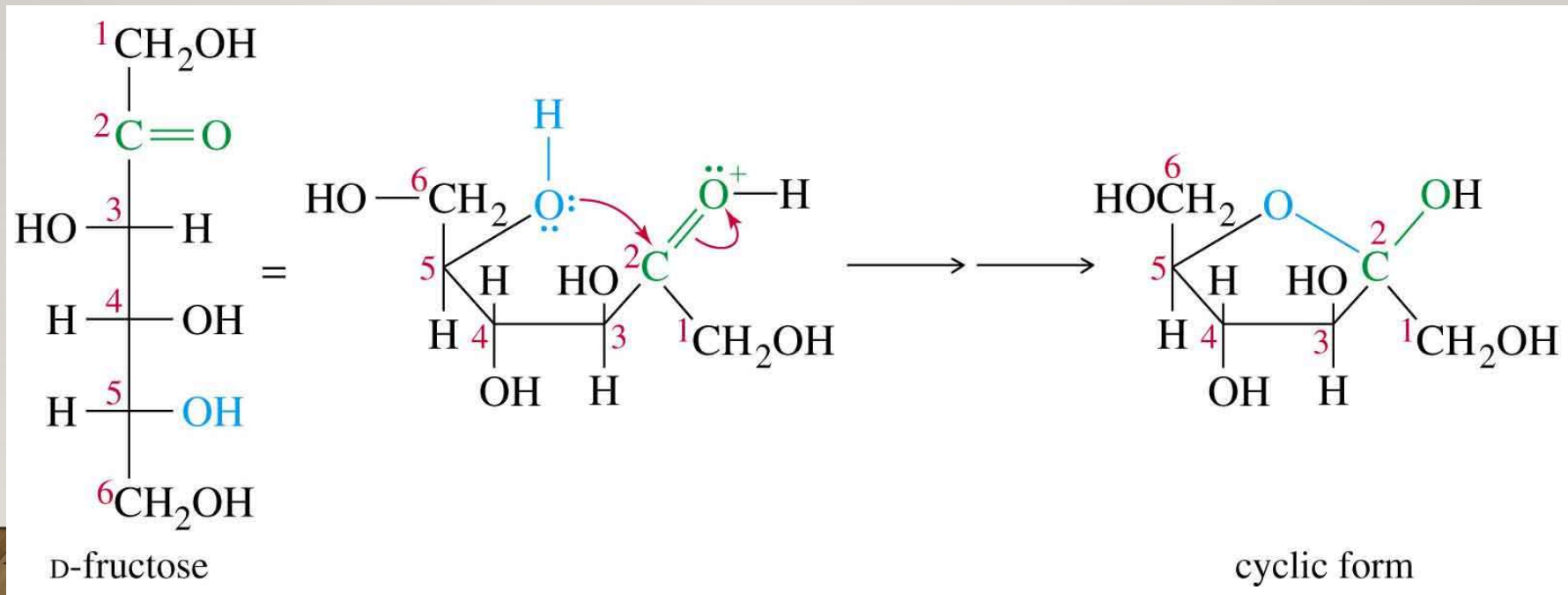
- Glukosa siklis adalah hemiasetal yang terbentuk dari reaksi -CHO dengan -OH pada C5.



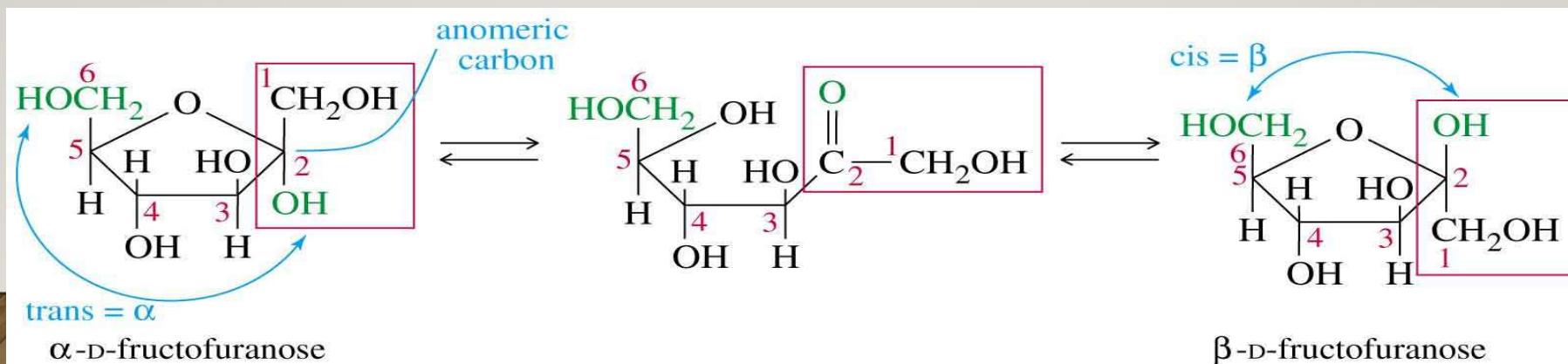
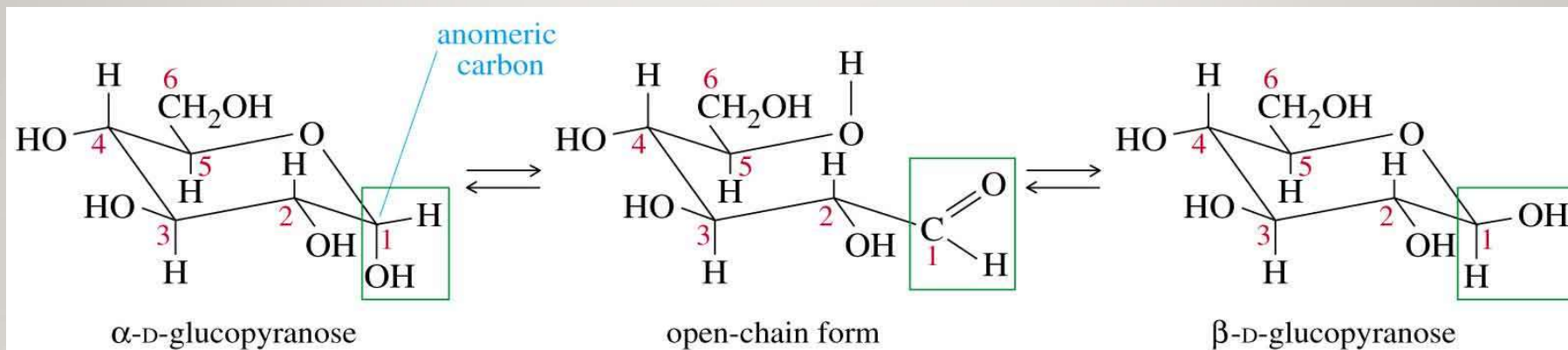
D-glukopiranos

STRUKTUR SIKLIS FRUKTOSA

- Hemiasetal siklis yang terbentuk melalui reaksi C=O pada C2 dengan -OH pada C5.



ANOMER

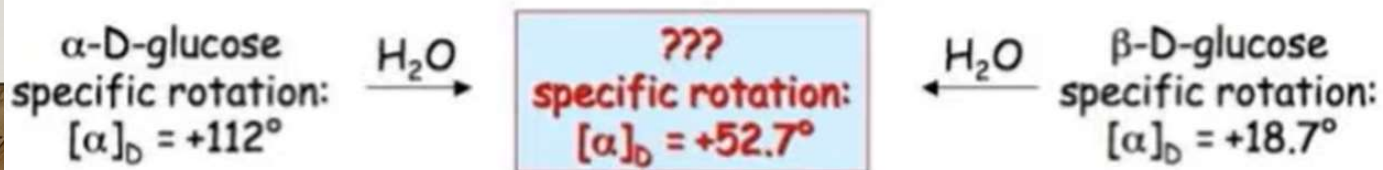


MUTAROTASI DAN REAKSI-REAKSI MONOSAKARIDA

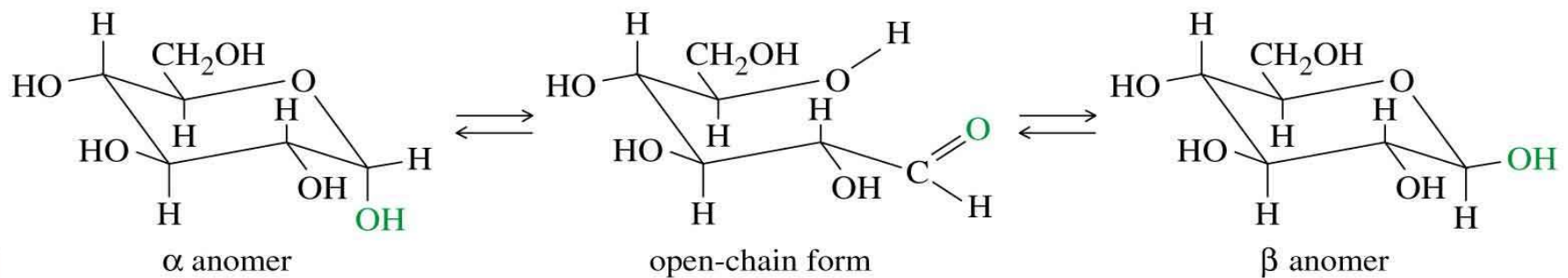


MUTAROTASI

- Masukkan 100 % α -glukosa (padat) ke dalam air, **daya putar optiknya** mulai berubah ketika bentuk α , rantai terbuka, dan β menuju keadaan setimbang (dari $+112^\circ \longrightarrow +52,6^\circ$).
- Efek ini disebut sebagai **mutarotasi**



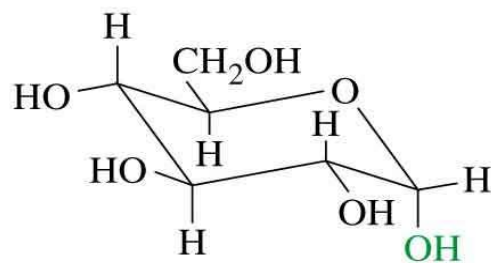
MUTAROTASI



crystallize $\downarrow$ below 98°C

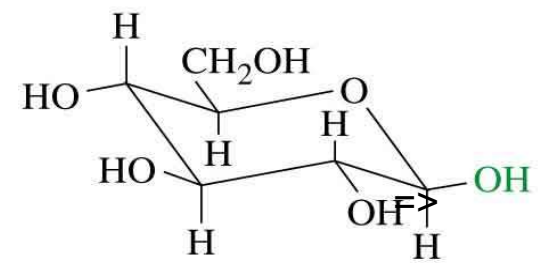
equilibrium in solution

crystallize $\downarrow$ above 98°C



mp 146°C , $[\alpha] = +112.2^{\circ}$

$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ equilibrium mixture of α and β $\xleftarrow{\text{H}_2\text{O}}$
 $[\alpha] = +52.6^{\circ}$



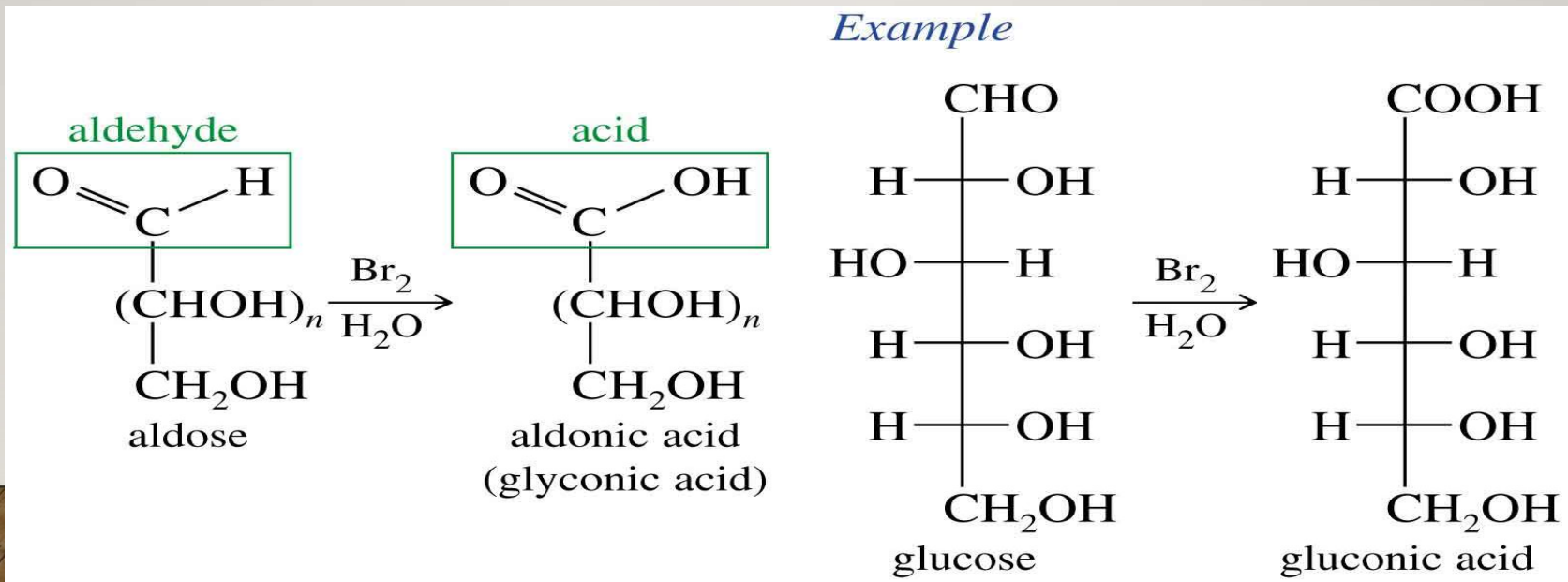
mp 150°C , $[\alpha] = +18.7^{\circ}$

REDUKSI GULA SEDERHANA

- Gugus **C=O** aldosa atau ketosa dapat direduksi menjadi **C-OH** oleh NaBH_4 atau H_2/Ni .
- Penamaan gula bentuk alkohol adalah dengan menambahkan akhiran-**itol** pada nama dasar gula.
- Reduksi **D-glukosa** menghasilkan **D-glusitol**, dikenal juga dengan nama D-sorbitol.
- Reduksi **D-fruktosa** menghasilkan campuran **D-glusitol** dan **D-mannitol**.

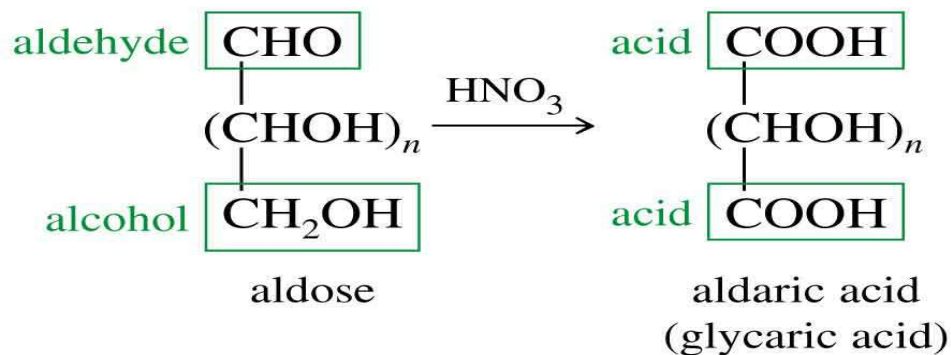
OKSIDASI OLEH BROMIN

- Air Brom** mengoksidasi aldehida, tetapi tidak keton atau alkohol; membentuk asam aldonat.

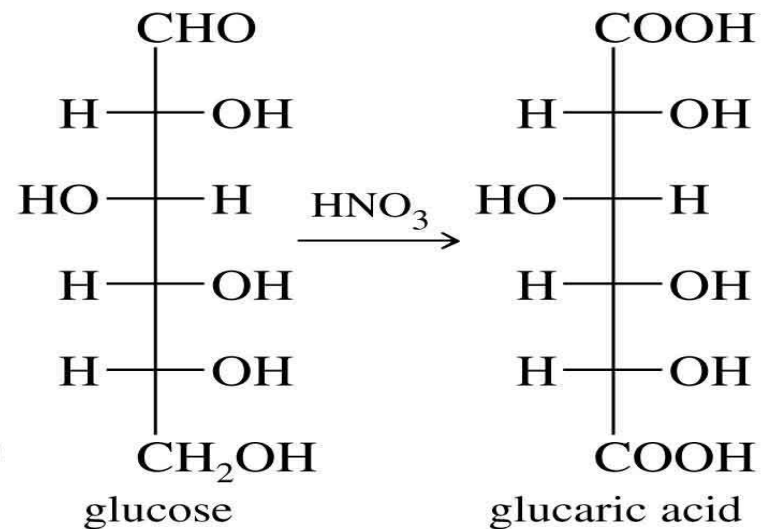


OKSIDASI ASAM NITRAT

- Asam nitrat mengoksidasi aldehida dan alkohol terminal; membentuk asam aldarat

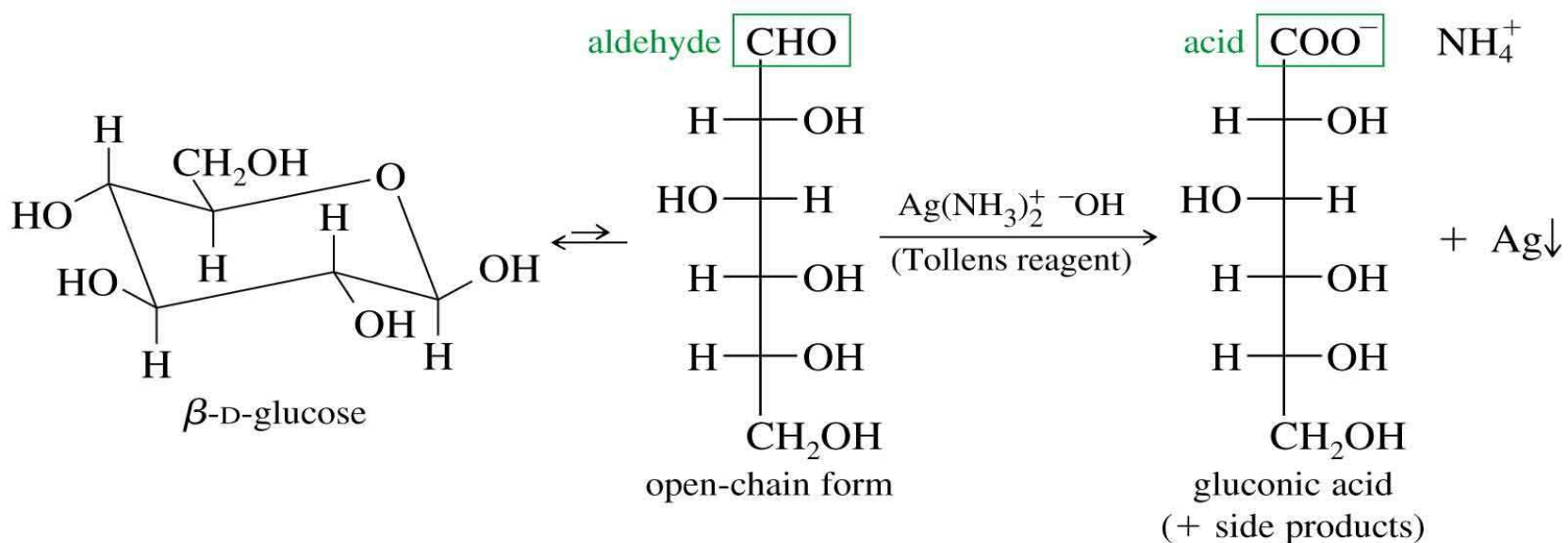


Example



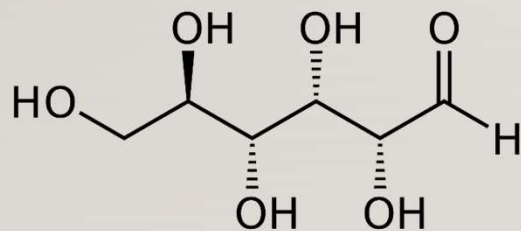
OKSIDASI OLEH PEREAKSI TOLLENS

- Pereaksi **Tollens bereaksi dengan aldehida**, tetapi keberadaan basa mempromosikan rearrangement enediol, sehingga keton bereaksi juga.
- Gula yang menghasilkan cermin perak dengan pereaksi Tollens disebut **gula pereduksi**.

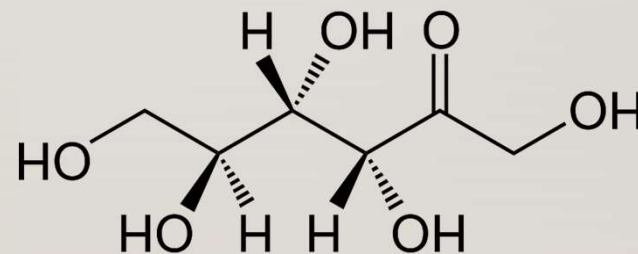


GULA PEREDUKSI

Gula pereduksi merupakan golongan gula (karbohidrat) yang dapat mereduksi senyawa-senyawa penerima elektron, contohnya adalah glukosa dan fruktosa. Ujung dari suatu gula pereduksi adalah ujung yang mengandung gugus aldehida atau keto bebas. Semua monosakarida (glukosa, fruktosa, galaktosa) dan disakarida (laktosa, maltosa), **kecuali sukrosa dan pati (polisakarida)**, termasuk sebagai gula pereduksi.



Glukosa

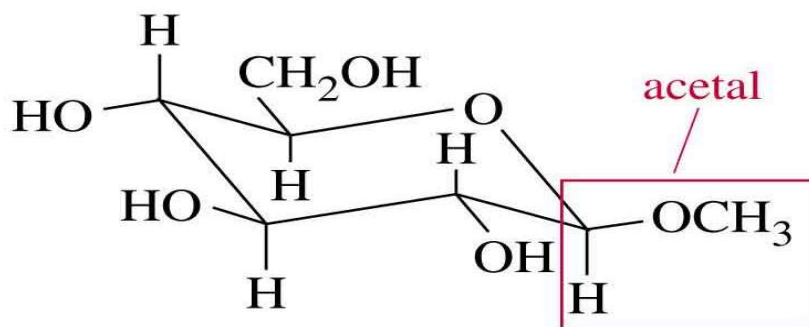


Fruktosa

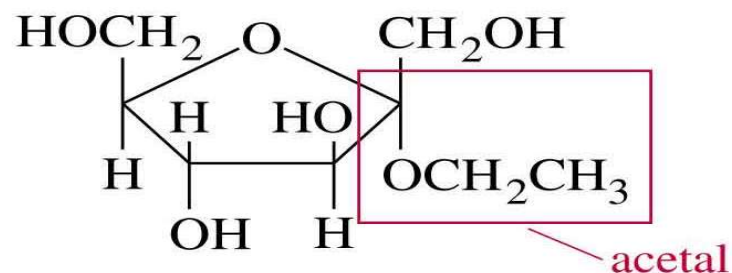
GULA NON PEREDUKSI

- Glikosida adalah asetal, stabil dalam basa, sehingga tidak bereaksi dengan pereaksi Tollens.
- Disakarida dan polisakarida adalah asetal juga, jadi gula non pereduksi.

Examples of nonreducing sugars



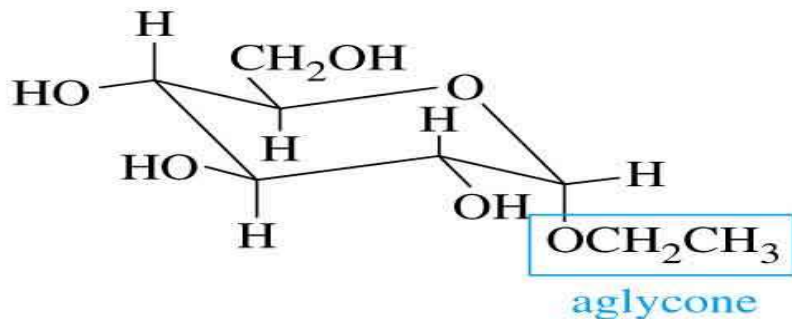
methyl β-D-glucopyranoside
(or methyl β-D-glucoside)



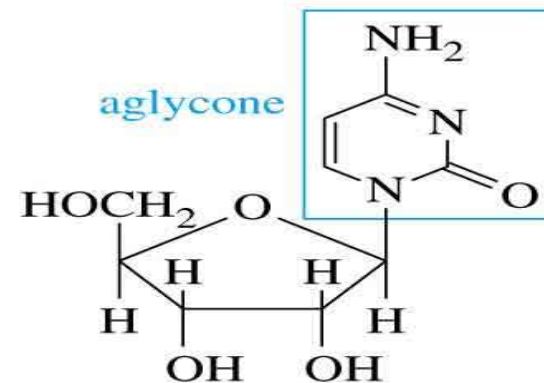
ethyl α-D-fructofuranoside
(or ethyl α-D-fructoside)

PEMBENTUKAN GLIKOSIDA

- Merupakan hasil **reaksi gula dengan alkohol** dalam asam.
- Karena gula rantai terbuka berada dalam kesetimbangan dengan hemiasetal α - dan β -, maka kedua anomer asetal terbentuk juga.
- Aglikon adalah batasan yang digunakan untuk **gugus yang berikatan dengan karbon anomerik**.



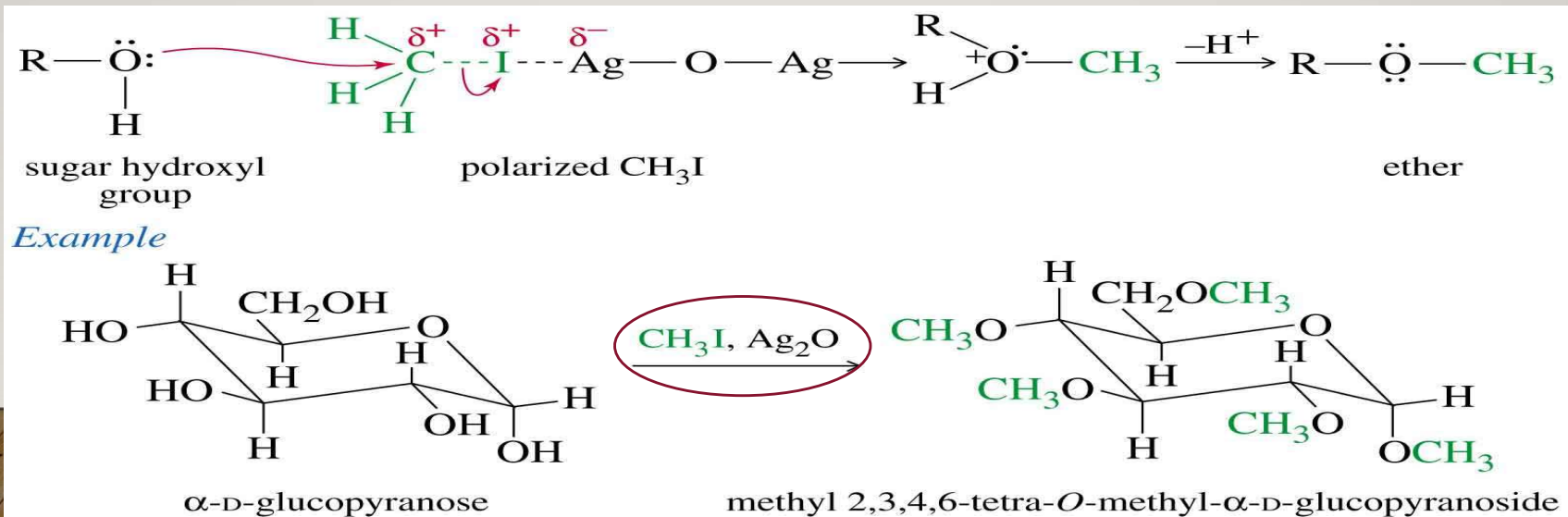
ethyl α -D-glucopyranoside



cytidine, a nucleoside (Section 23-21)

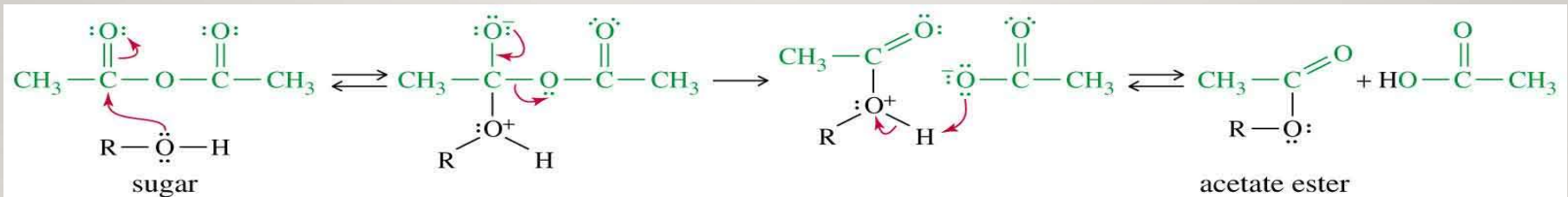
PEMBENTUKAN ETER

- Gula sulit direkristalisasi dari air karena kelarutannya yang tinggi.
- Mengubah semua gugus -OH menjadi -OR, menggunakan sintesis **Williamson termodifikasi**.

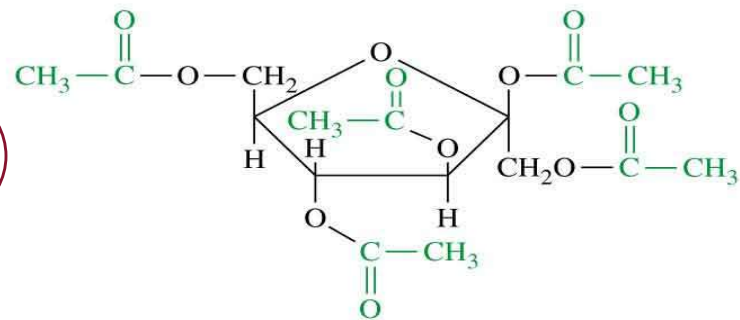
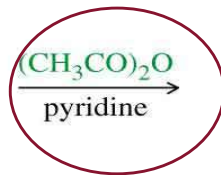
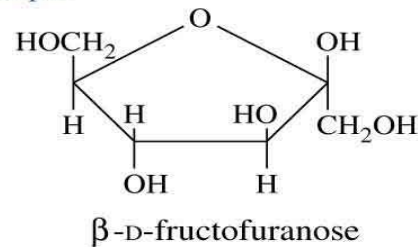


PEMBENTUKAN ESTER

- Asetat anhidrida dengan katalis piridina mengubah semua oksigen menjadi ester asetat



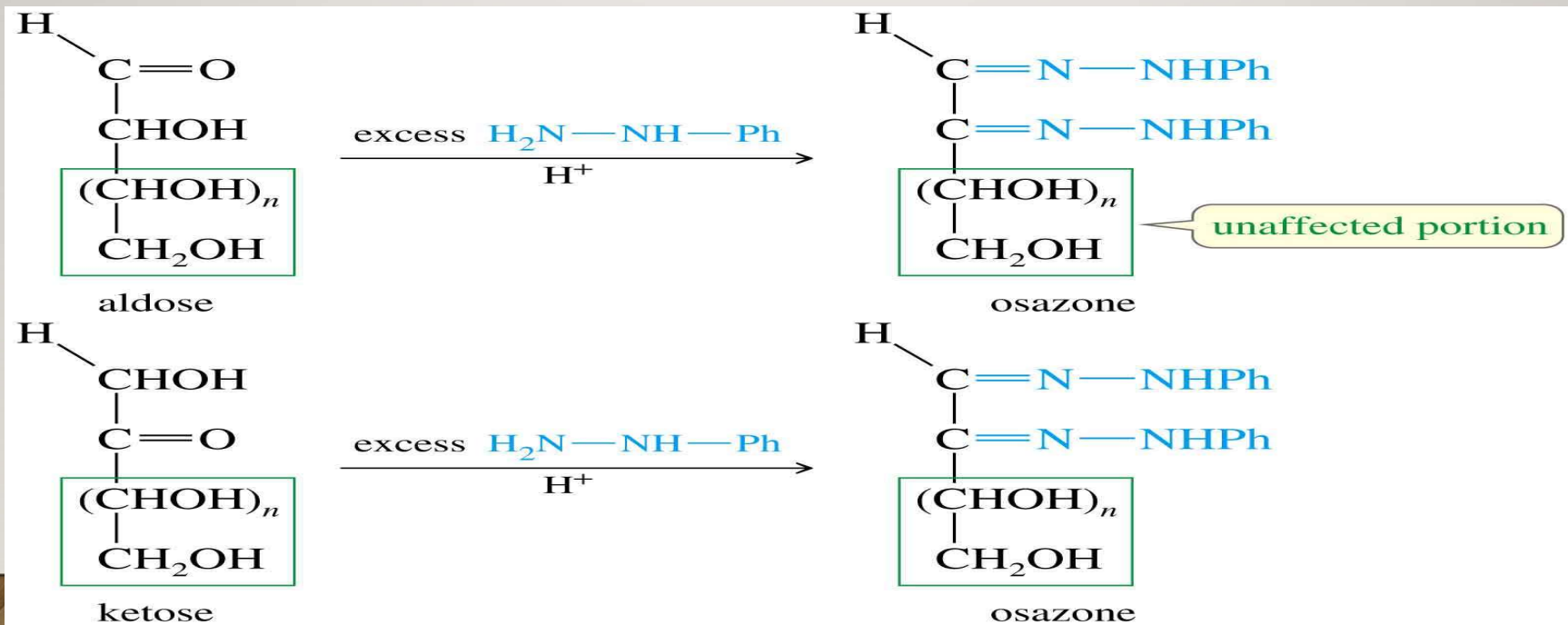
Example



penta-O-acetyl- β -D-fructofuranoside

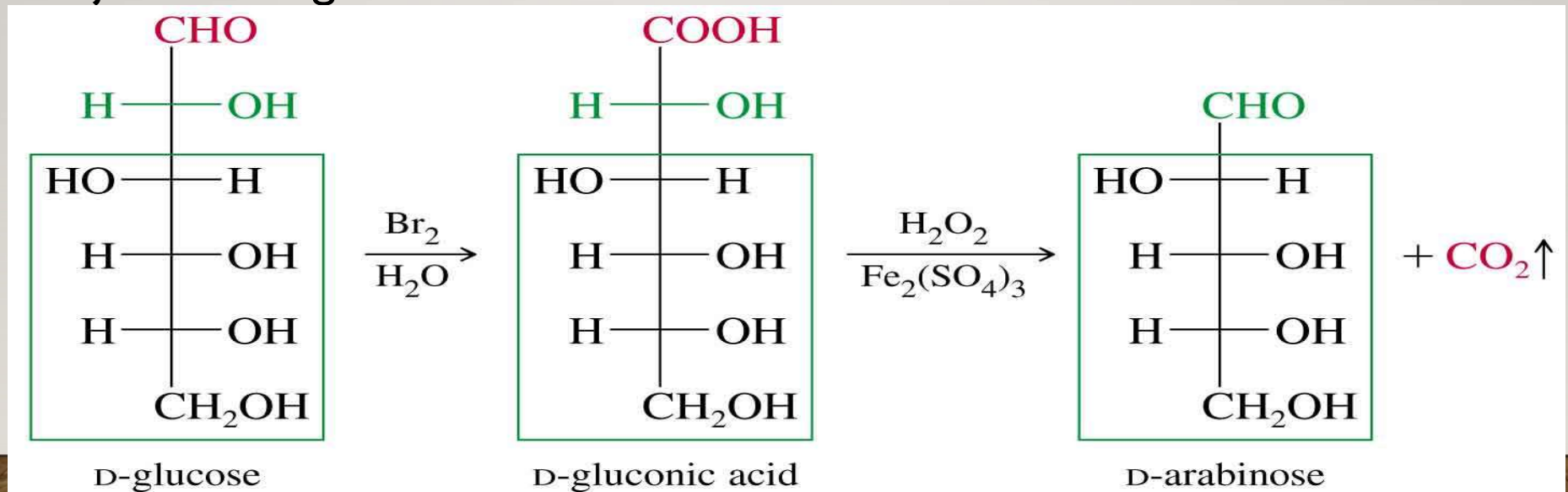
PEMBENTUKAN OSAZON

- Kedua C1 dan C2 bereaksi dengan **fenilhidrazina**.



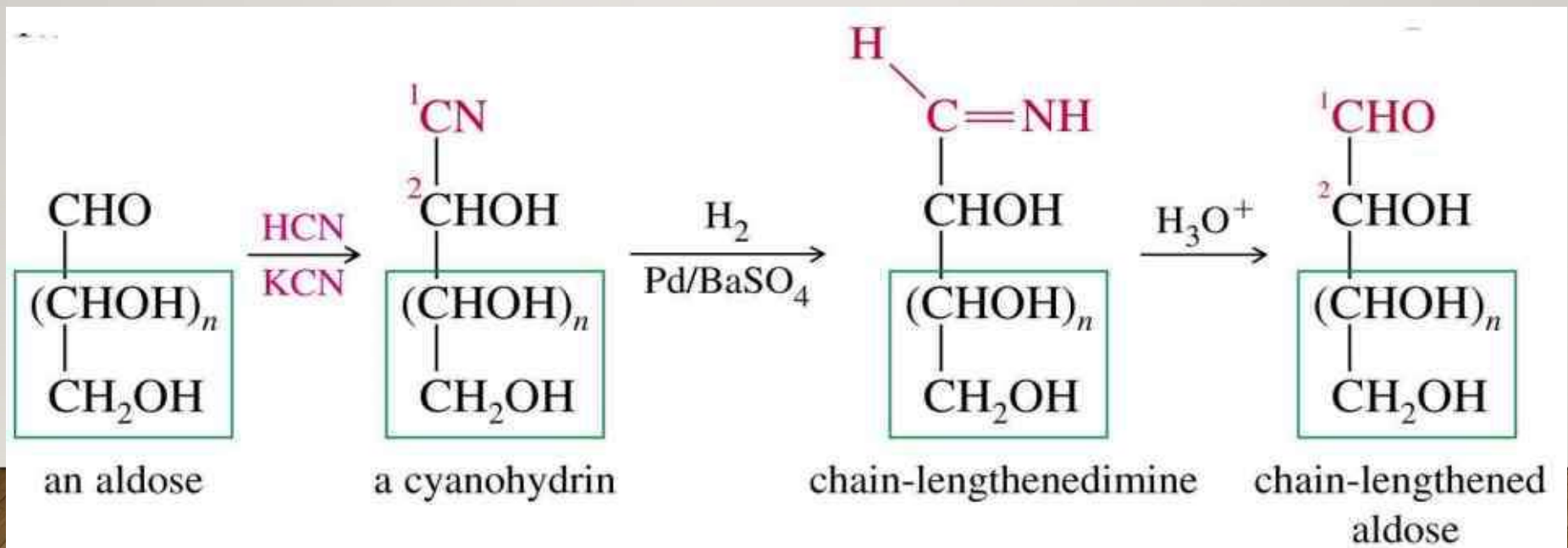
DEGRADASI RUFF

- Rantai aldosa diperpendek melalui oksidasi aldehida menjadi -COOH, dan dilanjutkan dengan dekarboksilasi.



SINTESIS KILIANI-FISCHER

- Proses ini **memperpanjang rantai aldosa**.
- Suatu campuran dari **epimer C2** terbentuk.



PEMBUKTIAN FISCHER

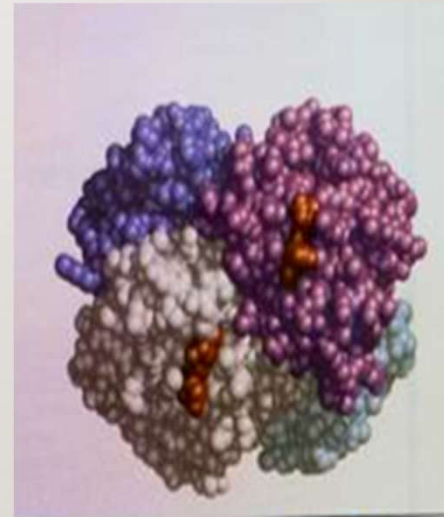
- Emil Fischer menentukan konfigurasi di setiap karbon kiral dalam D-glukosa pada tahun 1891, menggunakan degradasi **Ruff dan reaksi oksidasi**.
- Dia menganggap bahwa -OH berada di kanan pada proyeksi Fischer untuk **D-gliseraldehida**.
- Dugaannya ternyata benar !

PROTEIN DAN ASAM AMINO

- 45 • **Protein** (akar kata *protos* dari bahasa Yunani yang berarti "yang paling utama") adalah senyawa organik kompleks berbobot molekul tinggi yang merupakan polimer dari monomer-monomer asam amino yang dihubungkan satu sama lain dengan ikatan peptida. Molekul protein mengandung karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen dan kadang kala sulfur serta fosfor. Protein berperan penting dalam struktur dan fungsi semua sel makhluk hidup dan virus.
- Protein adalah **poli amida** dan **hidrolisis protein** menghasilkan asam amino.

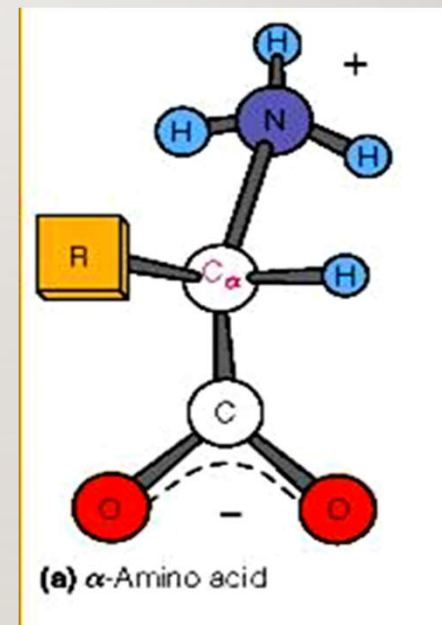
PROTEIN

- Molekul yg sangat vital untuk organisme
→ terdapt di semua sel
- Polimer → disusun oleh 20 mcm asam amino standar
- Rantai asam amino dihubungkan dg iktn kovalen yg spesifik
- Struktur & fungsi ditentukan oleh kombinasi, jumlah dan urutan asam amino
- Sifat fisik dan kimiawi → dipengaruhi oleh asam amino penyusunnya



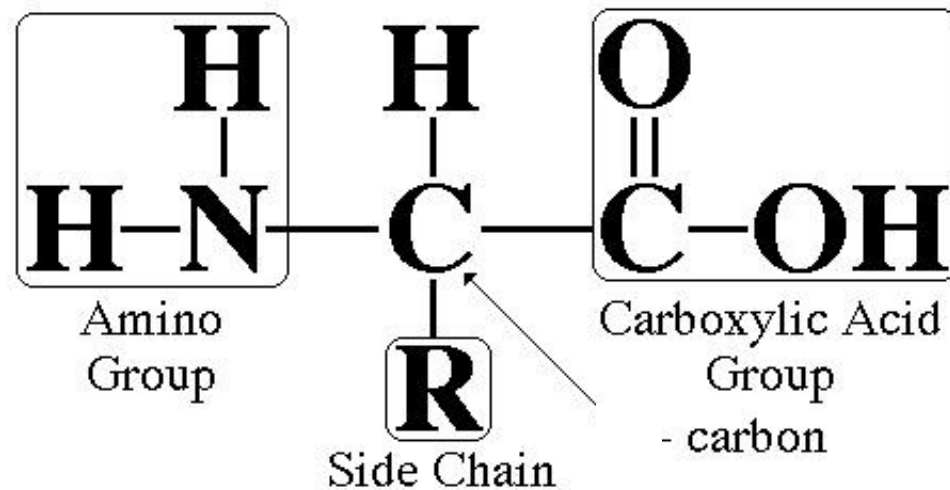
ASAM AMINO

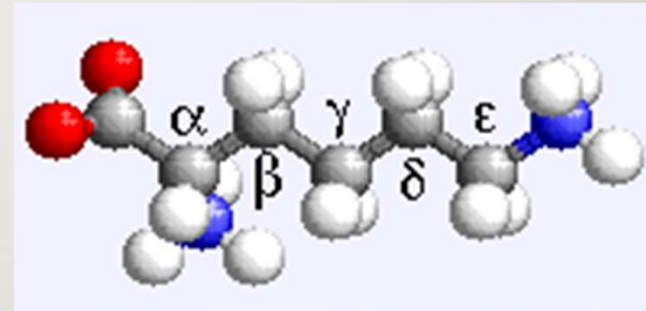
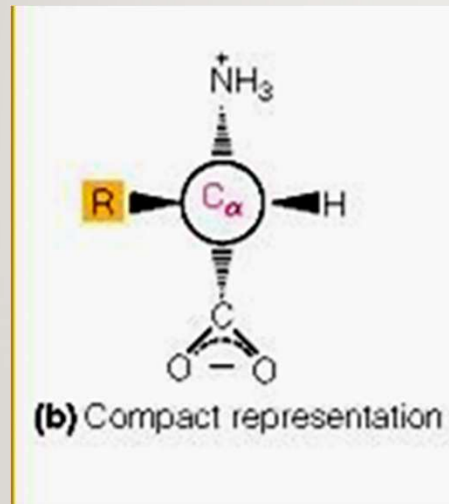
- merupakan unit penyusun protein
- Struktur:
 - satu atom C sentral yang mengikat secara kovalent:
 - gugus amino,
 - gugus karboksil,
 - satu atom H dan
 - rantai samping (gugus R)



48 STRUKTUR ASAM AMINO

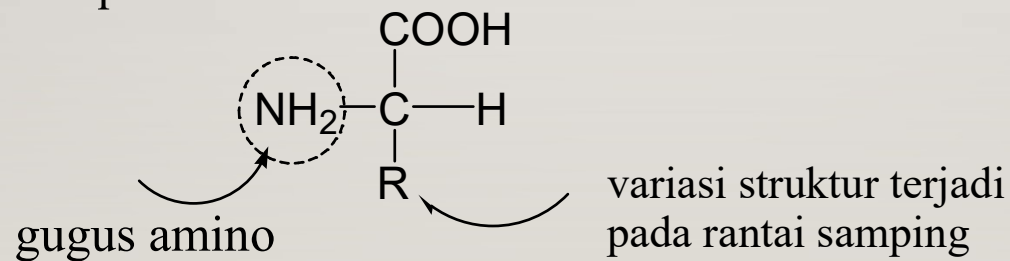
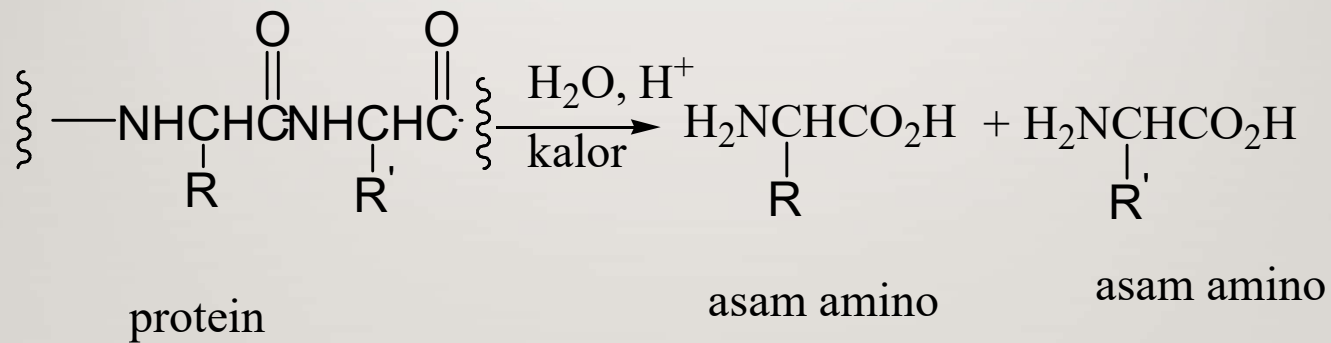
Amino Acid Structure





- Gugus R → rantai samping yang berbeda-beda pada setiap jenis asam amino
- Gugus R yang berbeda-beda tersebut menentukan:
 - Struktur
 - Ukuran
 - Muatan elektrik
 - Sifat kelarutan di dalam air

HIDROLISIS PROTEIN DAN STRUKTUR ASAM AMINO

asam α amino karboksilat

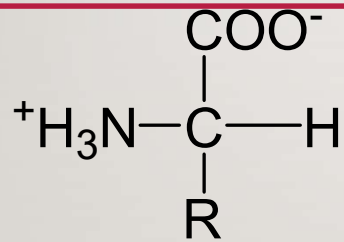
51 ASAM AMINO

- Asam amino terdiri **dari 3 gugus fungsional** yaitu gugus **asam amino asam** (gugus karboksil), **asam amino basa** (gugus amino) dan **asam amino netral** (alkil, R).
- Asam amino mempunyai gugus asam sekaligus basa sehingga **bersifat amfoter (bisa bersifat asam juga bisa bersifat basa)**.

ASAM AMINO ESENSIAL

- Asam amino esensial adalah asam amino yang tidak bisa disintesis oleh tubuh makhluk hidup tetapi dibutuhkan untuk metabolisme. Untuk memenuhi kebutuhan asam amino esensial, harus dipenuhi dari makanan yang kita makan. Ada **10 macam asam amino** esensial contohnya adalah: arginina, histidina, isoleusina, leusina, lisina dll.

SIFAT ASAM AMINO

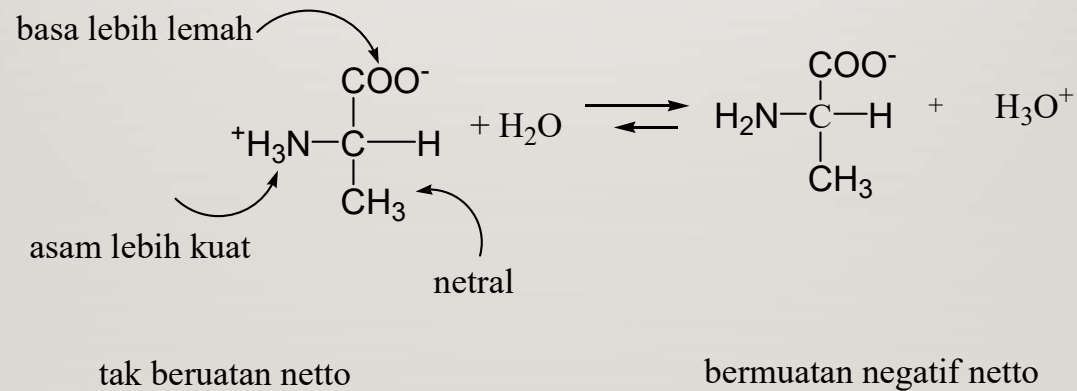


asam amino dengan
struktur dipolar

Keasaman NH_3^+ lebih kuat dibandingkan dengan kebasaan COO^- , akibatnya dalam larutan berair lebih banyak mengandung anion asam amino. Sebagai contoh pada pH 7 alanina bermuatan negatif netto.

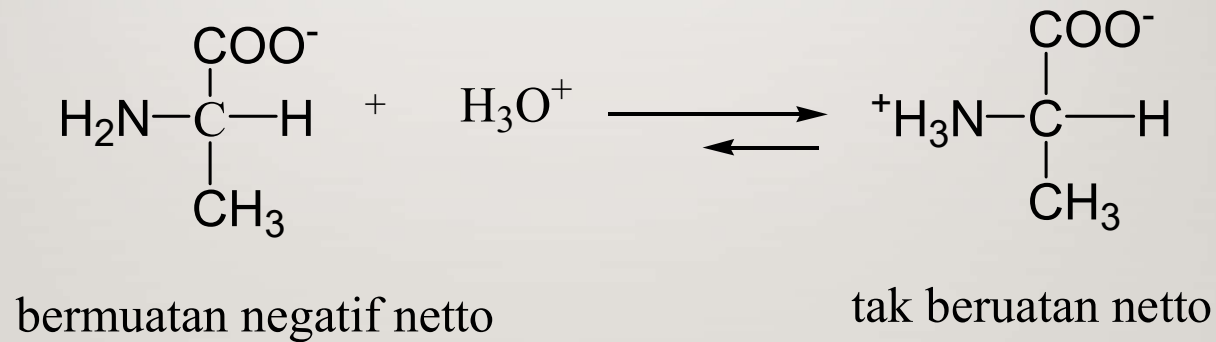
PH ISOELEKTRIK

Pada pH 7 alanina bermuatan negatif netto. Apabila ditambahkan asam HCl ke dalam alanina maka pH akan turun dan kesetimbangan akan bergeser sehingga muatan alanina menjadi nol. pH di mana muatan alanina menjadi nol disebut pH isoelektrik dari asam amino tersebut. Ternyata pada pH 6 muatan netto alanina nol dan alanina mengendap.



Suatu komponen bermuatan negatif/positif bersifat tidak dapat mengendap di dalam pelarut tertentu. Jadi alanina pada pH 7 di dalam pelarut air tidak dapat mengendap karena mempunyai muatan negatif netto.

55 PADA PH 6 ALANINA MENGENDAP (TIDAK BERMUATAN NETTO) Pada pH 6



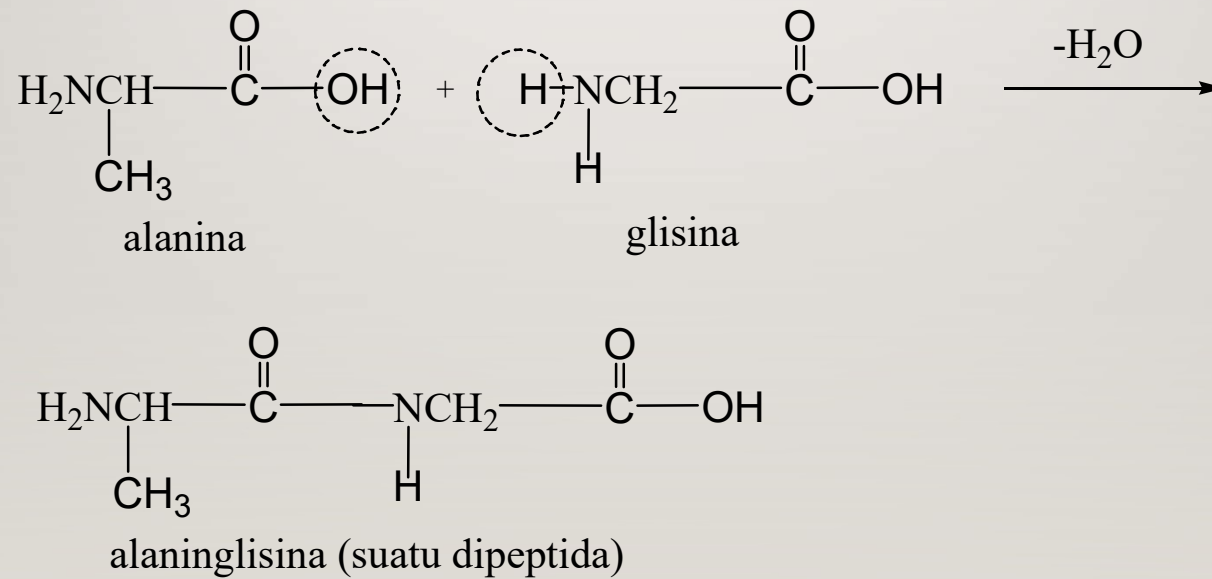
**Mengendap pada pH 6.
Dikatakan bahwa pH
isoelektrik alanina adalah 6**

PEPTIDA

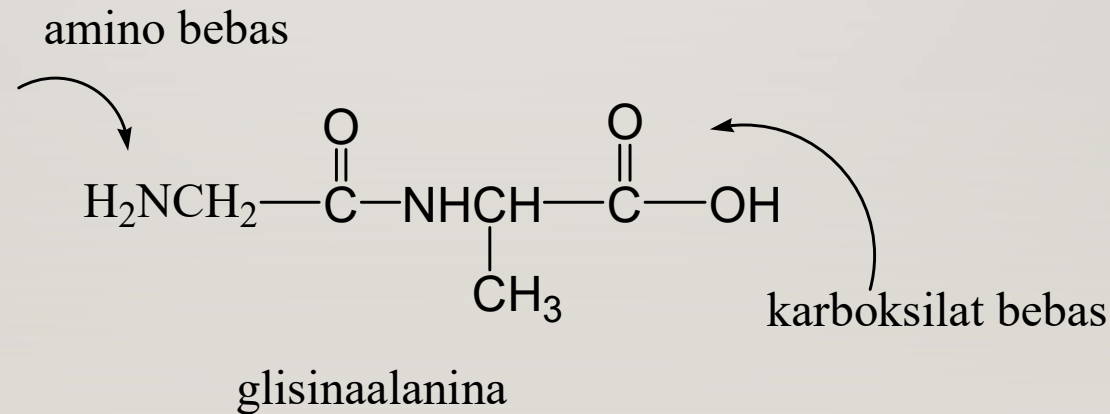
- Peptida adalah **gabungan dua monomer asam amino atau lebih** dengan ikatan antara gugus karboksilat dari satu monomer dengan gugus amina dari monomer yang lain. Ikatan antara **gugus karboksilat dan gugus amina** disebut ikatan **peptida**. Dua monomer asam amino (residu) yang bergabung menjadi dimer (peptida) menghasilkan molekul air. Contoh peptida dari alanina dan glicin. Polimer protein yang tersusun dari 2-50 asam amino disebut peptida. Lebih besar dari 50 disebut protein.

IKATAN PEPTIDA

57



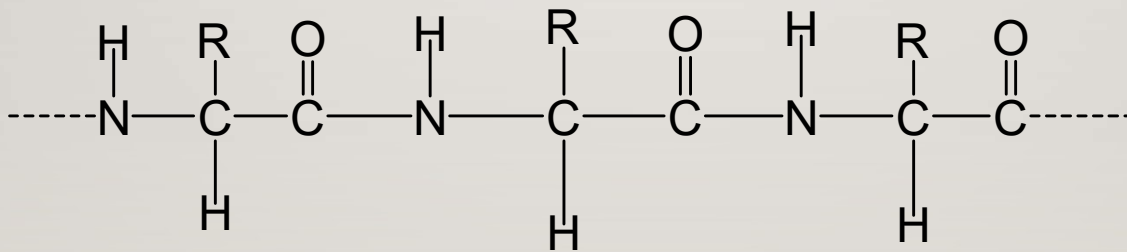
- Dalam dipeptida alaninglisina, residu alanina memiliki gugus amino bebas dan residu glisina mempunyai gugus karboksilat bebas sehingga alanina-glisina dapat digabung menjadi glisina-alanina di mana glisina mempunyai gugus amino bebas dan glisina mempunyai gugus karboksilat bebas.



PROTEIN

59

- Protein adalah biopolimer yang terdiri dari banyak asam amino yang terikat satu sama lain melalui ikatan peptida (amida). Rentetan asam amino dalam molekul protein disebut **struktur primer protein**



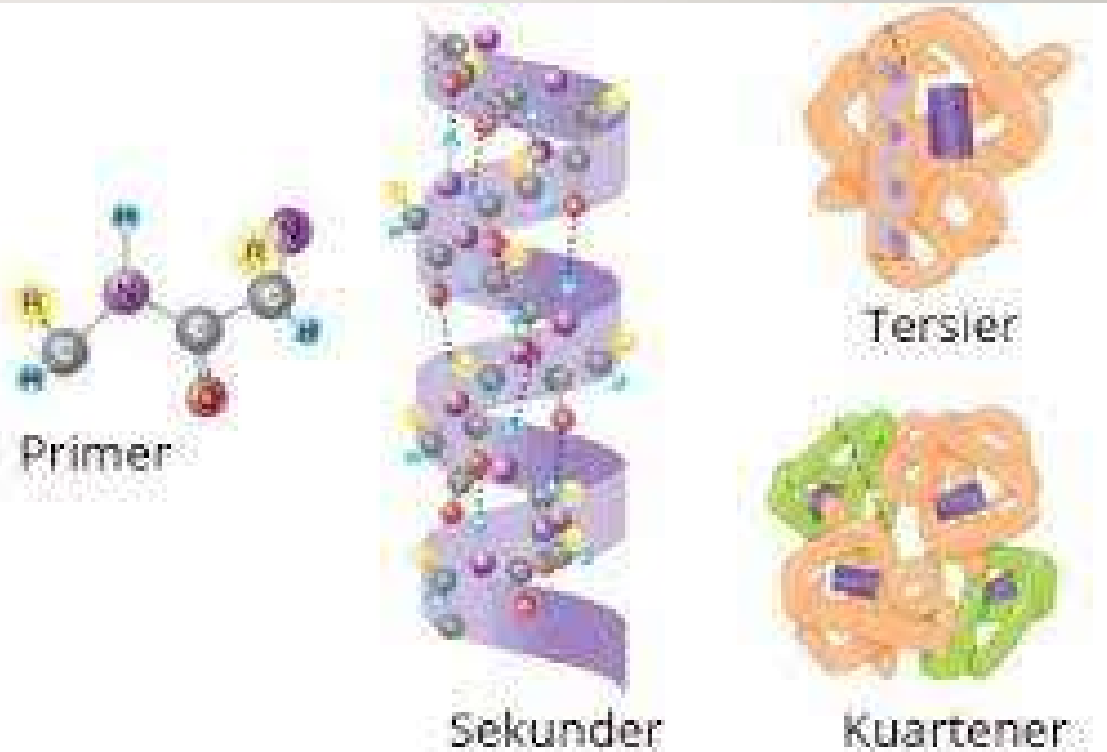
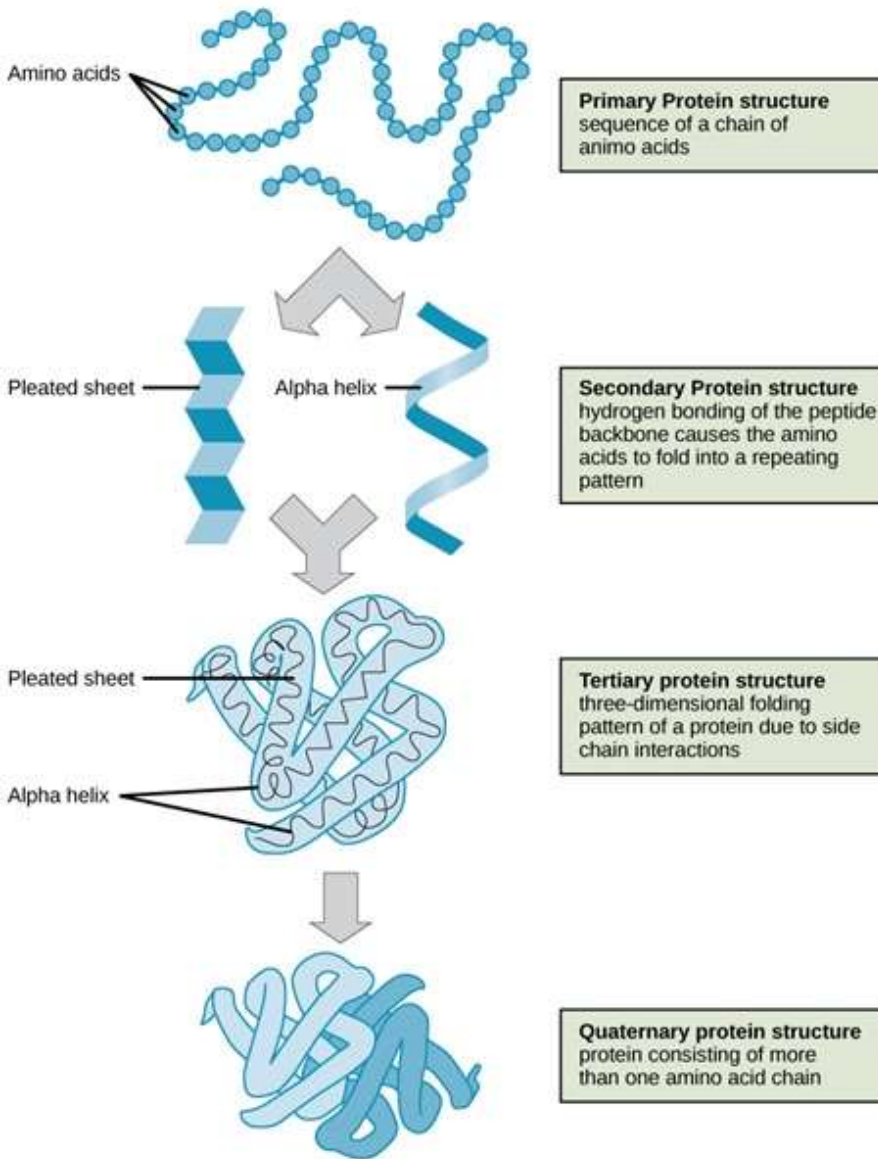
protein (asam amino yang berikatan satu sama lain melalui ikatan peptida)

STRUKTUR YANG LEBIH TINGGI DARI PROTEIN

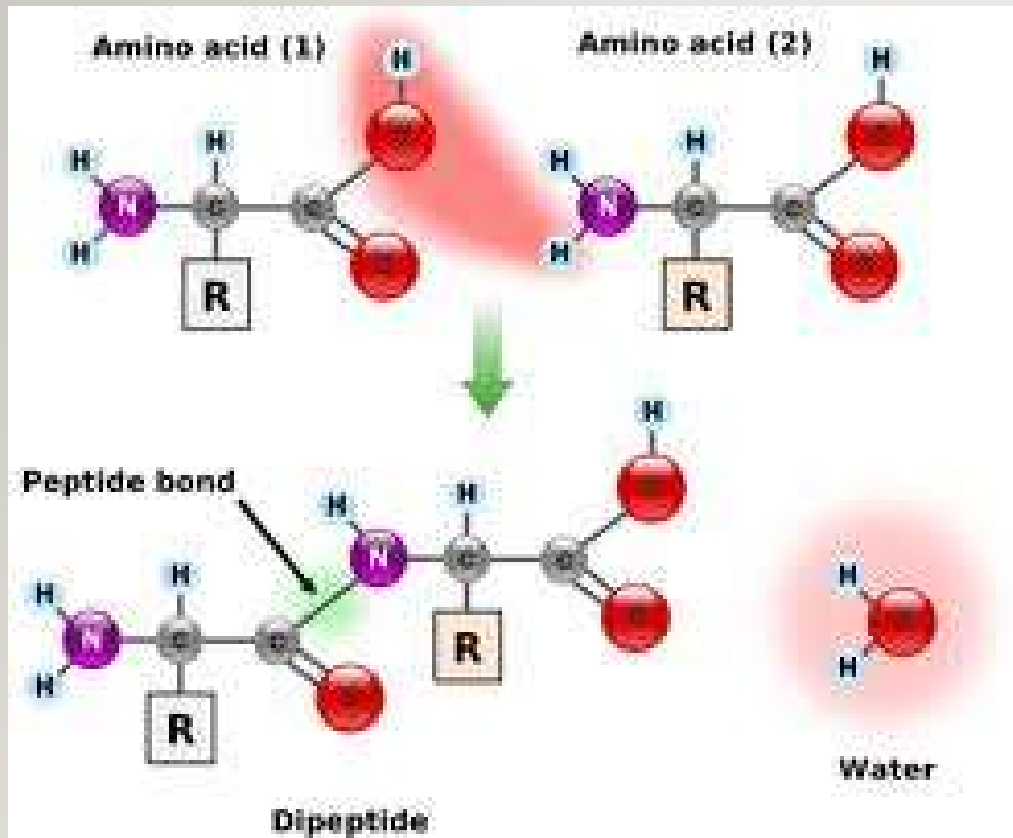
60

- Struktur protein dapat dilihat sebagai hirarki, yaitu berupa struktur primer (tingkat satu), sekunder (tingkat dua), tersier (tingkat tiga), dan kuartener (tingkat empat). Struktur **primer protein** merupakan urutan **asam amino** penyusun protein yang dihubungkan melalui **ikatan peptida (amida)**. Sementara itu, struktur sekunder protein adalah **struktur tiga dimensi lokal** dari berbagai rangkaian asam amino pada protein yang distabilkan oleh **ikatan hidrogen**. Berbagai bentuk struktur sekunder misalnya ialah sebagai berikut:
 - **alpha helix** (α -helix, "puntiran-alfa"), berupa pilinan rantai asam-asam amino berbentuk seperti spiral;
 - **beta-sheet** (β -sheet, "lempeng-beta"), berupa lembaran-lembaran lebar yang tersusun dari sejumlah rantai asam amino yang saling terikat melalui ikatan hidrogen atau ikatan tiol (S-H);
 - **beta-turn**, (β -turn, "lekukan-beta"); dan
 - **gamma-turn**, (γ -turn, "lekukan-gamma").
- **Gabungan dari aneka ragam dari struktur sekunder** akan menghasilkan struktur tiga dimensi yang dinamakan struktur tersier. Struktur tersier biasanya berupa gumpalan. Beberapa molekul protein dapat berinteraksi secara fisik tanpa **ikatan kovalen** membentuk oligomer yang stabil (misalnya dimer, trimer, atau kuartomer) dan membentuk struktur kuartener. Gambaran dari pengaturan sub-unit atau promoter protein dalam ruang. Struktur ini memiliki dua atau lebih dari sub-unit protein dengan struktur tersier yang akan membentuk protein kompleks yang fungsional

STRUKTUR PROTEIN



REAKSI YANG TERJADI ANTAR ASAM AMINO



Reaksi asam basa dapat dikenakan pada asam amino. Asam amino memiliki gugus (-NH₂) dan asam karboksilat (-COOH). Namun kedua gugus fungsi ini dapat menjadi ion -NH₃⁺ dan -COO⁻

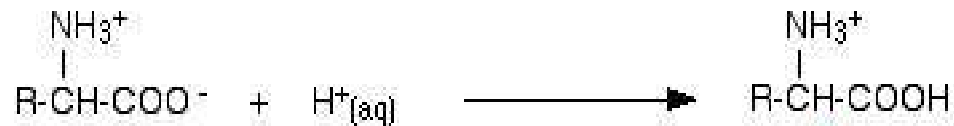
Zwitterion asam amino



Asam amino
kondisi/suasana basa

Notice that this is now a negative ion
- no longer a zwitterion.

Pada kondisi basa, atom hydrogen pada gugus NH_3^+ akan terlepas sehingga asam amino menjadi bermuatan negatif



Asam amino
kondisi/suasana asam

Notice that this is now a positive ion
- no longer a zwitterion.

Pada kondisi asam, atom hydrogen pada akan berikatan dengan gugus COO^- sehingga amino menjadi bermuatan positif

Fungsi Protein

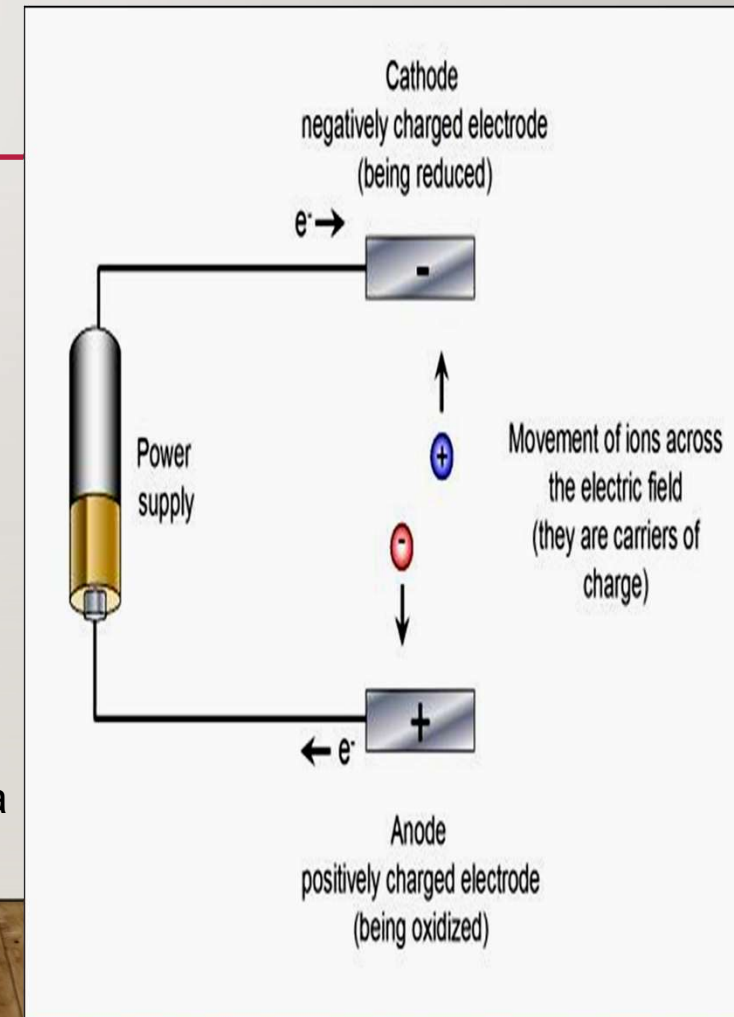
- Sumber energi
- Pembentukan dan perbaikan sel dan jaringan
- Sebagai sintesis hormon, enzim, dan antibodi
- Pengatur keseimbangan kadar asam basa dalam sel

DENATURASI PROTEIN

- Denaturasi protein adalah hilangnya sifat-sifat yang lebih tinggi, oleh karena terganggunya ikatan hidrogen dan gaya-gaya sekunder lainnya dalam molekul protein. Salah satu penyebab denaturasi protein adalah suhu. Contohnya adalah putih telur mengandung protein albumin larut. Apabila dipanaskan albumin membuka lipatan dan mengendap. Denaturasi juga bisa disebabkan oleh perubahan pH apabila protein dikondisikan pada pH isoelektriknya, protein akan mengendap. Contohnya susu menjadi asam karena perubahan pH yang disebabkan oleh pembentukan asam laktat menyebabkan penggumpalan protein susu.

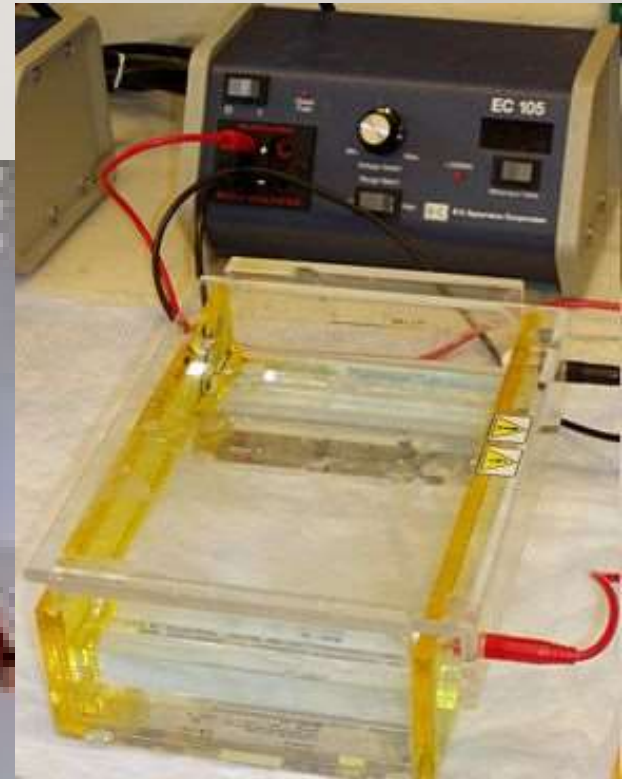
ELEKTROFORESIS

- Teknik Elektroforesis adalah suatu metode pemisahan partikel (biomolekul) bermuatan di dalam media yang diberi arus atau medan listrik.
- Dengan teknik ini partikel bermuatan akan bergerak menuju elektroda yang memiliki muatan yang berlawanan
 - Anoda (elektroda '+') menarik anion
 - Katoda (elektroda '-') menarik kation
- Pemisahan memerlukan fase gerak → buffer.
- Buffer yang biasa digunakan adalah:
 - TBE = Tris borate EDTA
 - TAE = Tris acetate EDTA
- Tidak hanya menyediakan kondisi pH yang sesuai tetapi juga menyediakan ion untuk membantu konduktivitas

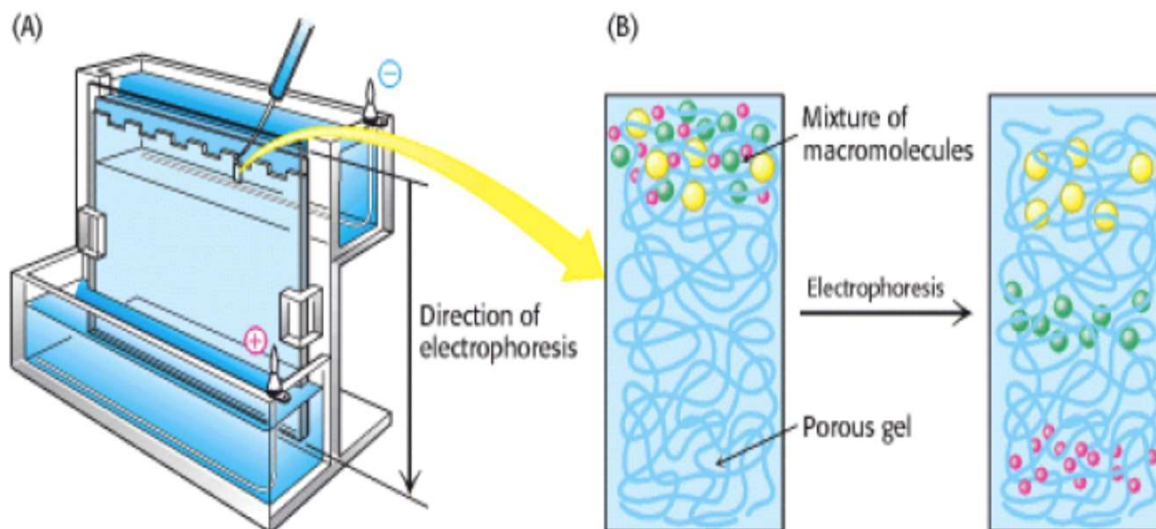
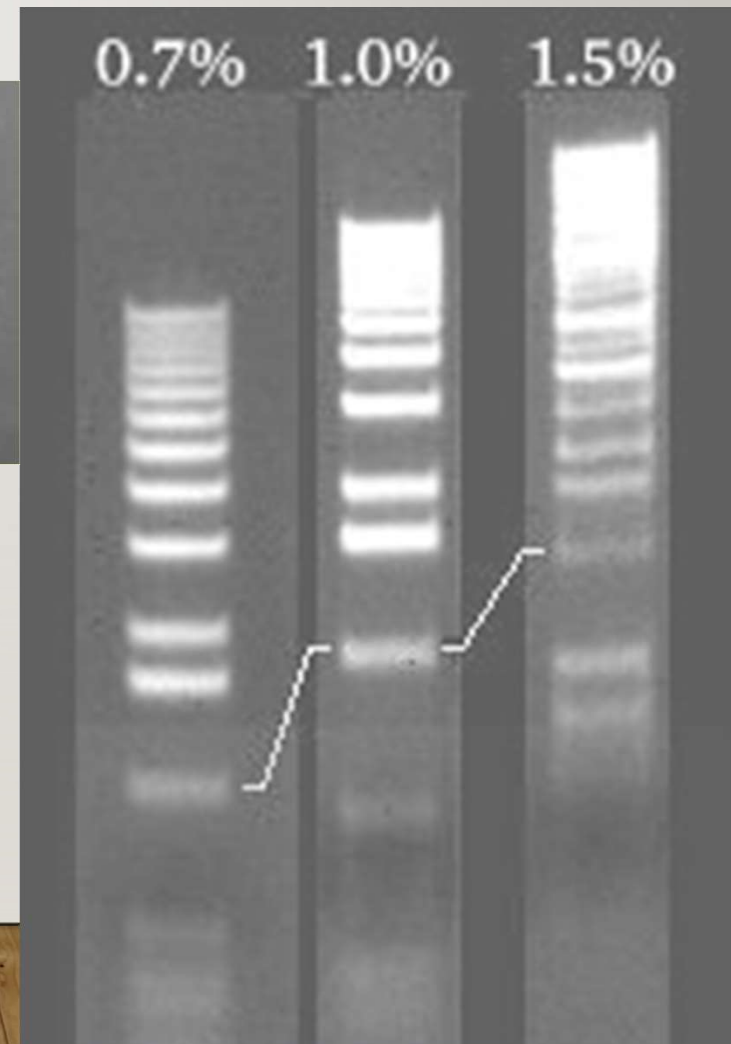
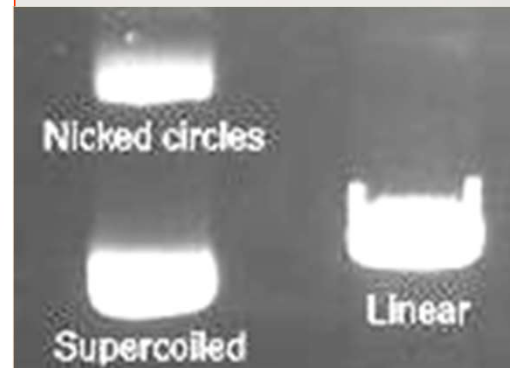
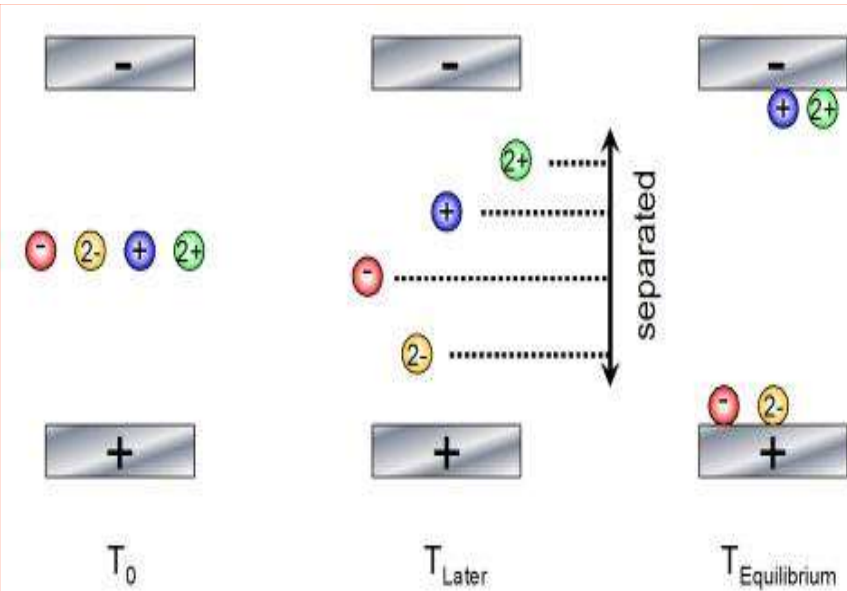


ELEKTROFORESIS

- fase diam / matrix yang biasa digunakan adalah gel.
- Macam gel yang biasa digunakan dalam elektroforesis
 - poliakrilamid
 - agarosa
- Perambatannya:
 - Vertikal
 - horizontal



ELEKTROFORESIS



TERIMA KASIH

ASAM LEMAK, LEMAK, DAN ASAM NUKLEAT



LIPID/LEMAK

Berbeda dengan karbohidrat dan protein, lipid bukan merupakan suatu polimer. Suatu molekul dikategorikan dalam **lipid** karena :

1. mempunyai **kelarutan yg rendah di dlm air**
2. larut dalam **pelarut organik** (eter, kloroform)
3. terdiri dari **C, H, O**



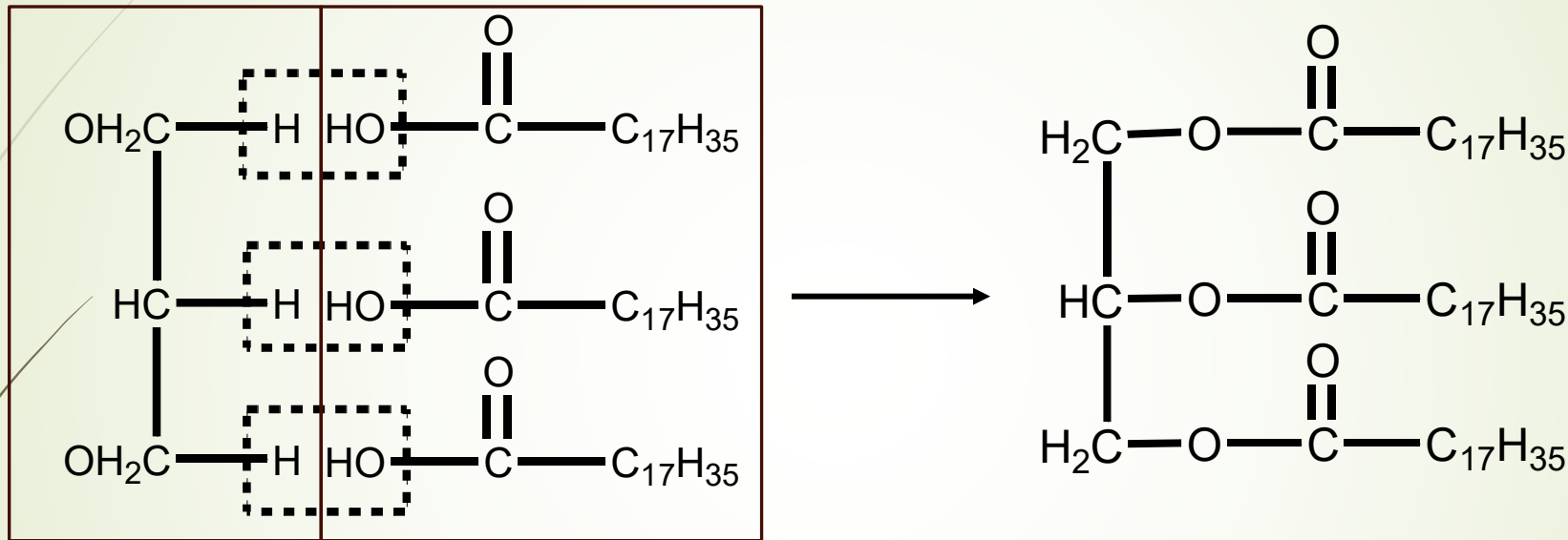
Lipid merupakan komponen utama **membran**.

Komponen unit pembangun yang khas pada kebanyakan lipid adalah **asam lemak**.

LIPID

- Komposisi : C, H dan O (umum), kadang : N, P
- **Tidak memiliki gugus fungsional khusus**
- Merupakan **ester** dari **asam karboksilat** rantai panjang dengan alkohol (gliserol)

LIPID : **ester** (R-CO-O-R) dari asam karboksilat rantai panjang dengan alkohol (gliserol)



Gliserol + Asam stearat
Alkohol **Asam**

Tristearin
Lipid

Lipid → sederhana dan campuran.

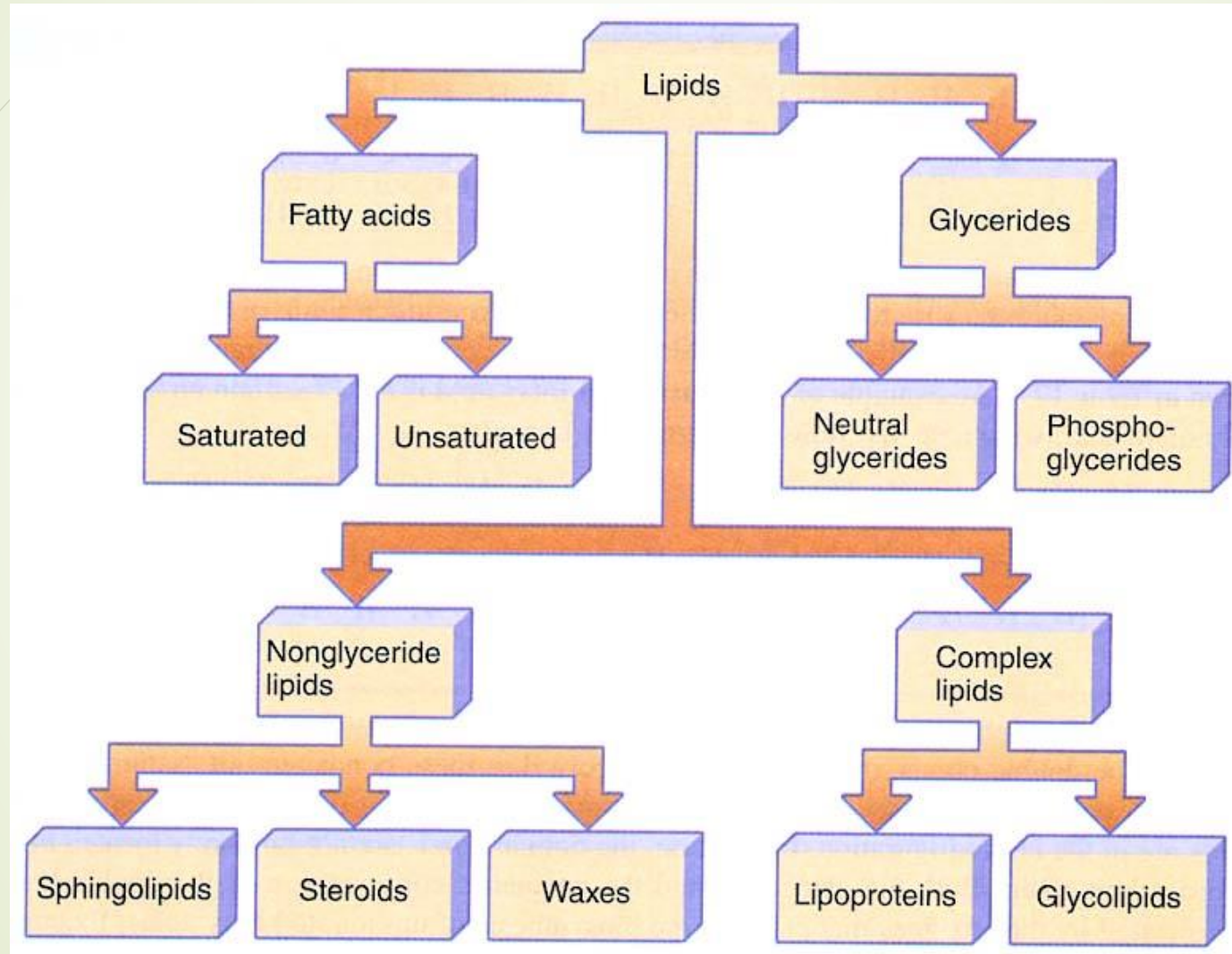
- Lipid sederhana : asam lemak sejenis
- Lipid campuran : asam lemak tidak sejenis



Berdasarkan strukturnya, lipid dapat dibagi menjadi 2 :

- 1. Lipid dengan rantai hidrokarbon terbuka.**
contohnya : asam lemak, Triasilgliserol (lemak atau minyak), spingolipid, fosfoasilgliserol, glikolipid
- 2. Lipid dengan rantai hidorkarbon siklis**
contohnya : steroid (kolesterol)

Klasifikasi Lipid/LEMAK





Berdasarkan **funksinya**, lipid dapat dibagi menjadi :

1. Lipid simpanan (storage lipid)
contohnya : Asam lemak dan
Triasilgliserol (TAG)

2. Lipid struktural (penyusun membran)
contohnya : phospholipid dan glikolipid

3. Lipid fungsional (sbg tanda / signal,
kofaktor dan pigment)

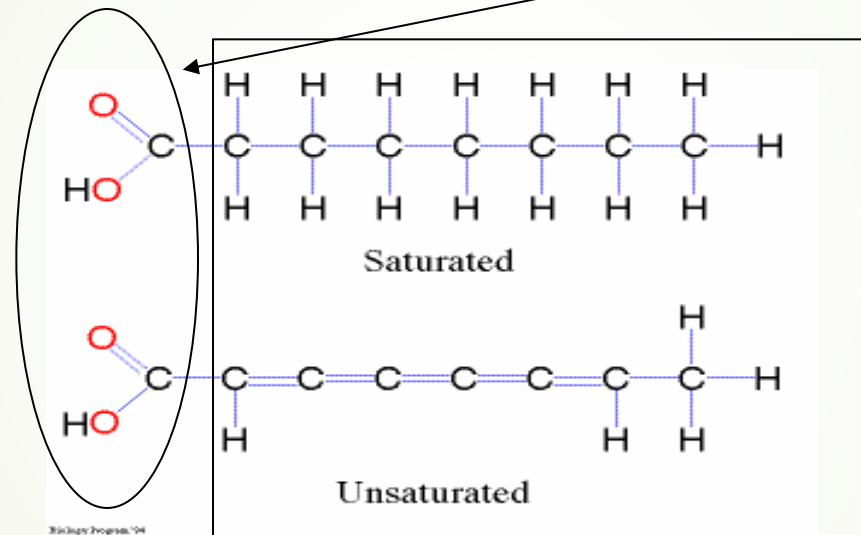


Fungsi Lipid :

- Sumber energi
- Energi simpanan
- Komponen struktur membran sel
- Hormon
- Vitamin
- Absorpsi vitamin
- Lapisan pelindung

ASAM LEMAK

Asam lemak merupakan sekelompok **senyawa hidrokarbon** yang berantai panjang dengan gugus **karboksilat** pada ujungnya.



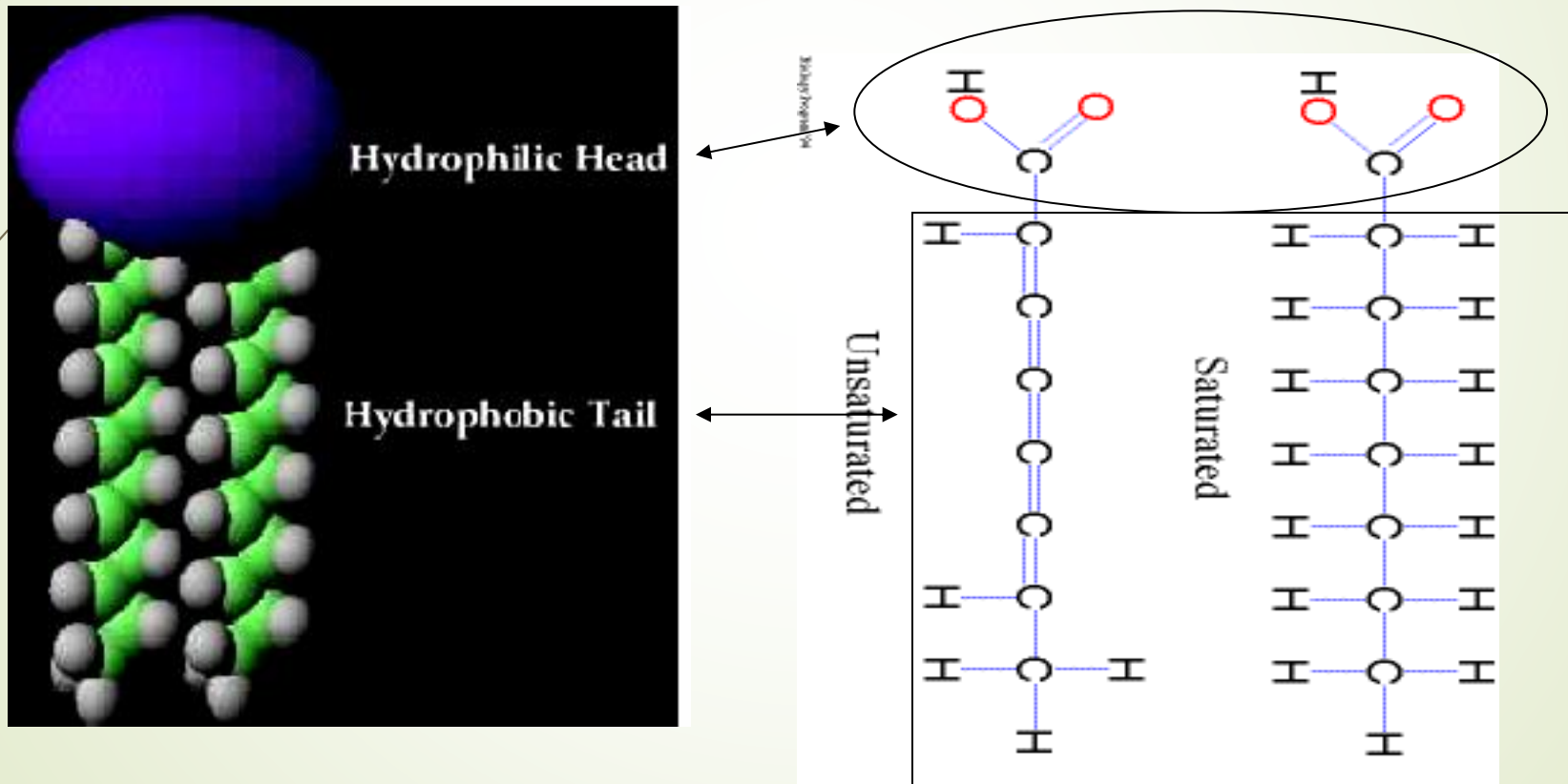
Asam lemak yang sering ditemui di alam pada umumnya mempunyai jumlah karbon genap

Struktur umum asam lemak:

Kepala : hidrofilik

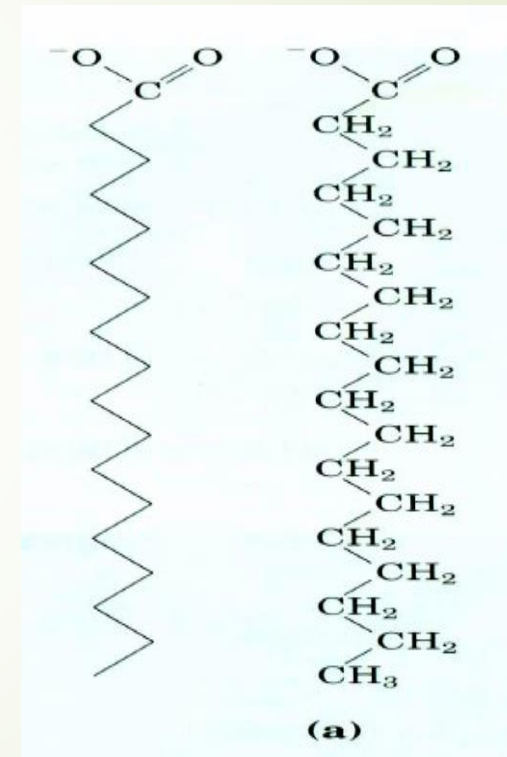
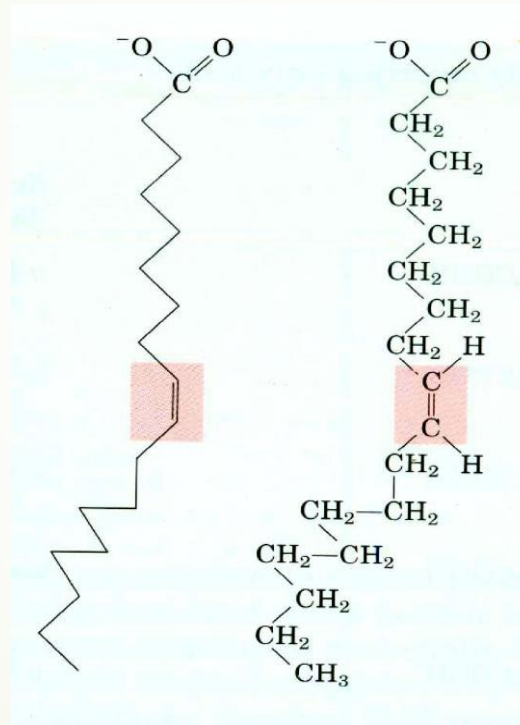
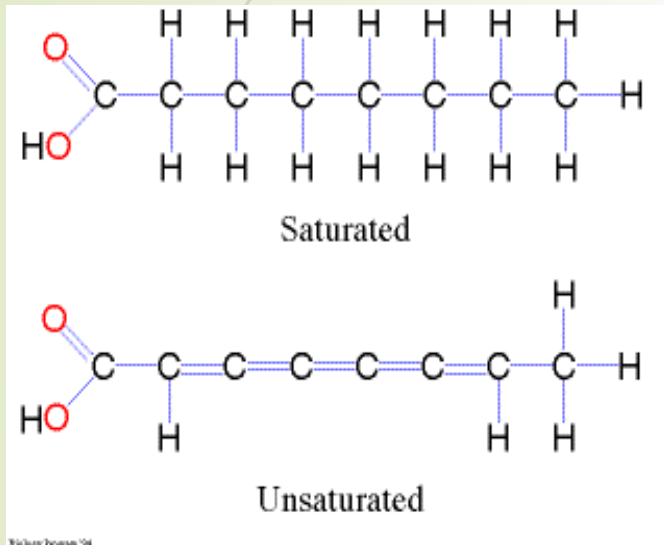
Ekor : hidrofobik

Sehingga asam lemak dikatakan mempunyai sifat amfipatik



Berdasarkan ikatannya, dapat digolongkan menjadi 2:

1. Asam lemak jenuh = tidak mempunyai ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya
2. Asam lemak tak jenuh = mempunyai ikatan rangkap pada rantai hidrokarbonnya



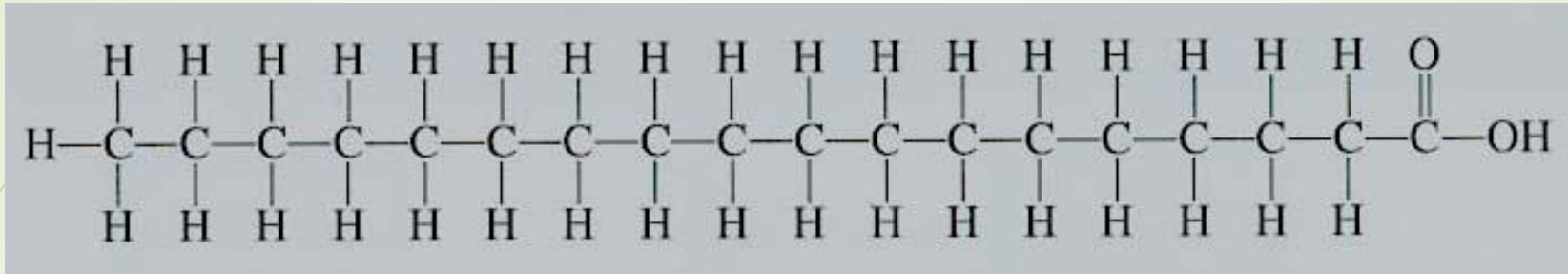
Ikatan rangkap yang sering ditemui di **alam** adalah : **cis** bukan trans.

Biasa terletak pd C 9, 12, 15, kcl arachidonat

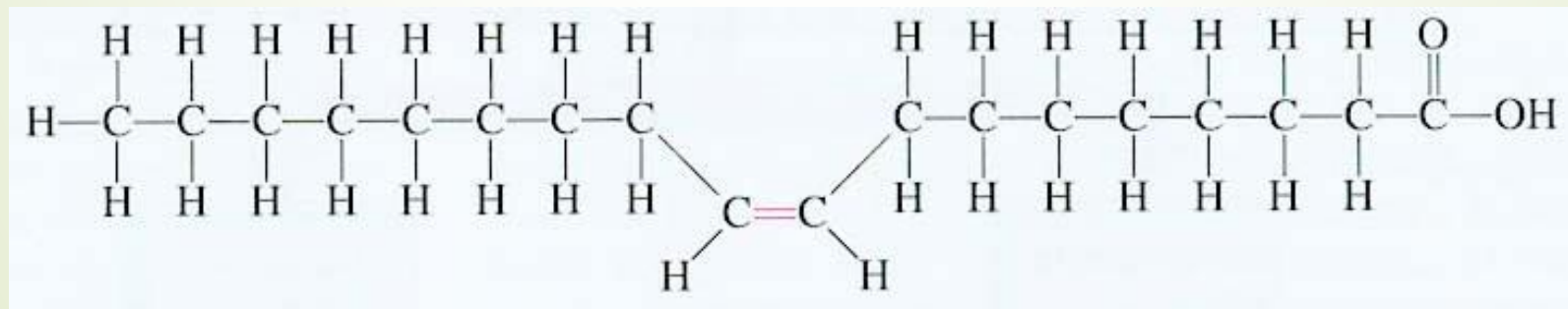
Tata nama : Σ C : Σ iktn rangkap Δ letak ikatan rangkap

I. Asam Lemak

Struktur dan sifat asam lemak :



Asam lemak jenuh



Asam lemak tak jenuh

Asam Lemak Jenuh

Nama	Rumus
Asam butirat	C_3H_7COOH
Asam kaporat	$C_{15}H_{31}COOH$
Asam palmitat	$C_{16}H_{33}COOH$
Asam stearat	$C_{17}H_{35}COOH$

Asam Lemak Tidak Jenuh

Nama	Rumus
Asam oleat	$C_{17}H_{33}COOH$
Asam linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$
Asam linolenat	$C_{17}H_{29}COOH$



Perbedaan Asam Lemak jenuh dengan asam lemak tak jenuh :

- Asam lemak **tak jenuh** memiliki titik **leleh lebih rendah** daripada asam lemak jenuh
- Asam **lemak jenuh** umumnya banyak ditemukan dalam **lemak hewan**
- **Asam lemak tak jenuh** umumnya banyak ditemukan dalam **minyak tanaman**

- 
- Sifat kimia asam lemak dan senyawa yang mengandung asam lemak ditentukan terutama oleh

- Panjang rantai hidrokarbon
- Derajat ketidak jenuhan dari rantai hidrokarbon

- Semakin panjang rantai asam lemak
- Semakin sedikit ikatan rangkap

Smkn
rendah
kelarutan
nya di air

Peranan Asam Lemak

- Asam lemak merupakan unit penyusun lemak/minyak, **fosfolipid dan glikolipid**.
- Banyak protein dimodifikasi oleh ikatan kovalen asam lemak, yang **menempatkan protein-protein tersebut ke lokasi-lokasinya pada membran**.
- Asam lemak merupakan molekul **bahan bakar** bagi setiap makhluk hidup.
- Derivat asam lemak berperan sebagai **hormon** dan cakra intrasel.
- Bahan baku Biodiesel
- Bahan baku sabun

Sifat Lemak/LIPID

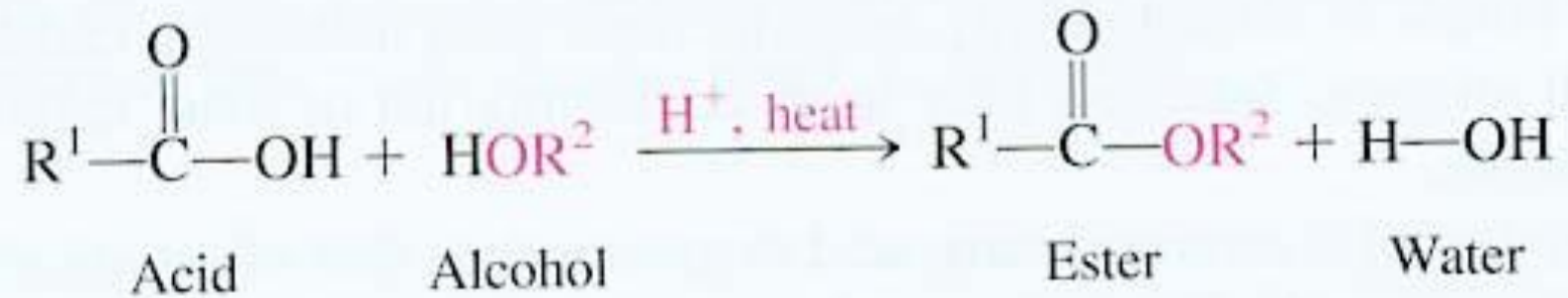
- Lemak hewan bersifat padat, tumbuhan bersifat cair.
- Proses hidrolisis lemak dapat menghasilkan asam lemak dan gliserol.
- Proses hidrolisis yang menggunakan basa menghasilkan sabun.
- Apabila dibiarkan lama di udara maka akan tercipta bau yang tidak enak.

Fungsi Lemak

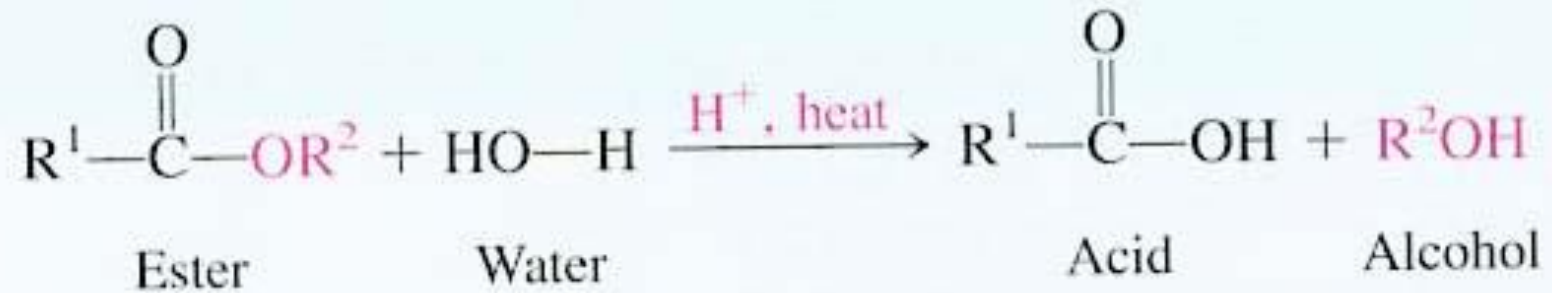
- Sebagai sumber energi.
- Bahan baku hormon.
- Membantu transport vitamin yang larut dalam lemak.
- Sebagai bahan insulasi terhadap suhu.
- Pelindung organ-organ tubuh bagian dalam.

Reaksi Kimia yang melibatkan Asam Lemak/lemak

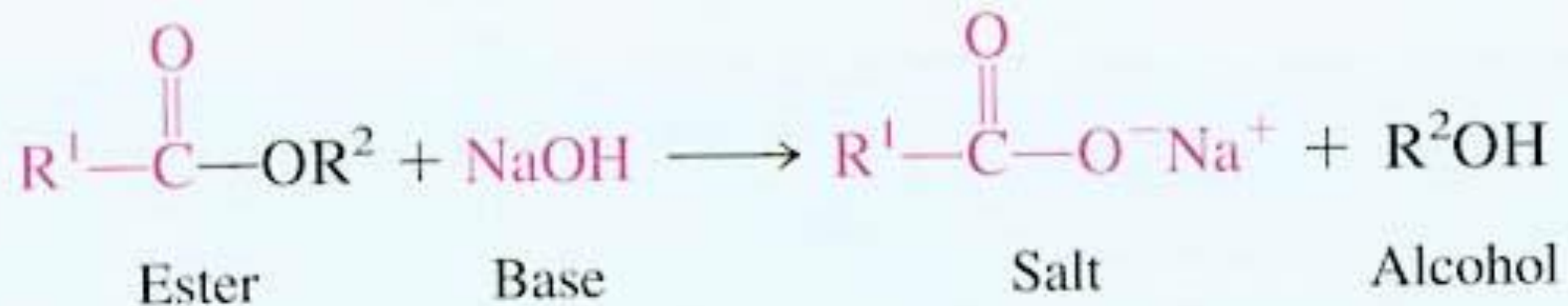
1. Esterifikasi



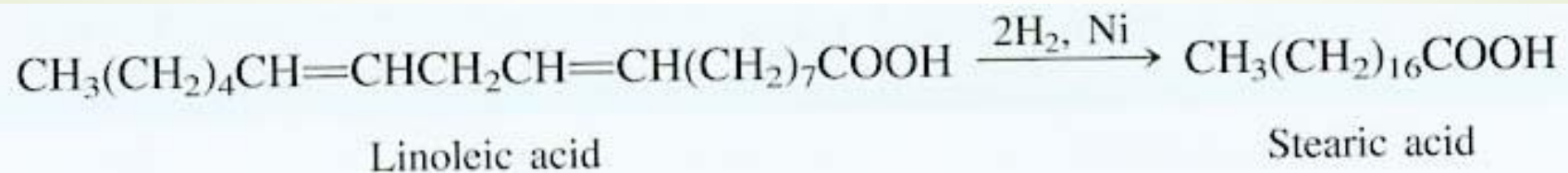
2. Hidrolisis



3. Saponifikasi



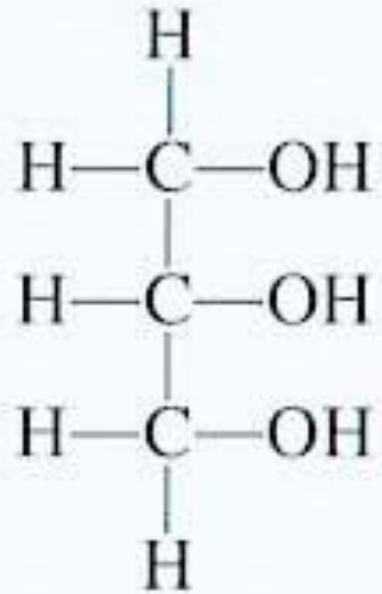
4. Reaksi pada ikatan kimia rangkap : hidrogenasi



ANALISIS LEMAK

- **Angka penyabunan** : banyaknya **miligram KOH** yang dibutuhkan untuk menghidrolisis **1 gram lemak**.
Besarnya angka penyabunan menunjukkan berat mol rata-rata dari lemak/minyak.
- **Angka lod** : **menunjukkan ketidakjenuhan** asam lemak.
Angka lod → banyaknya gram iodin yang dapat bereaksi dengan 100 gram lemak.
- **Angka asam** : **banyaknya mg KOH yang dapat bereaksi dengan asam lemak bebas** yang terdapat dalam 1 gram lemak/minyak.

II. GLISERIDA

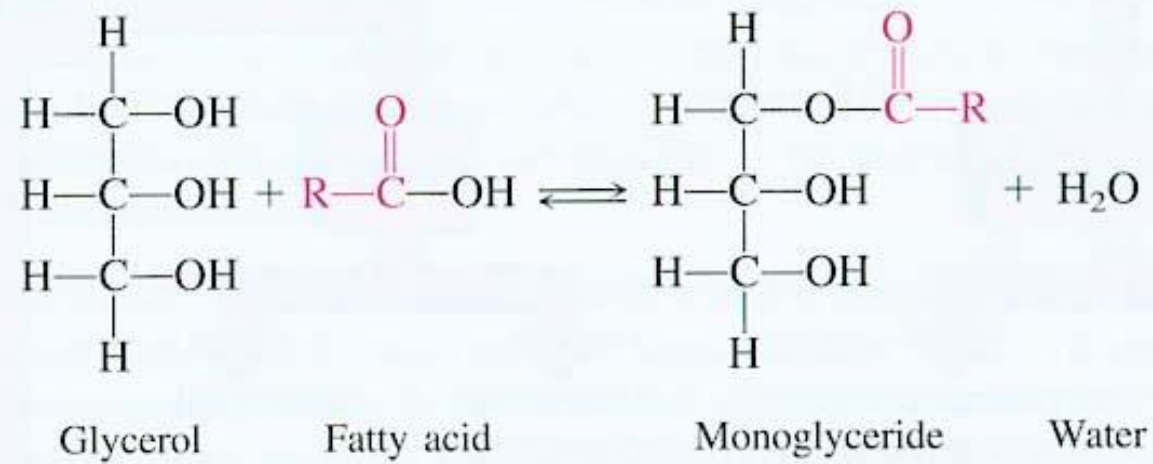


Glycerol

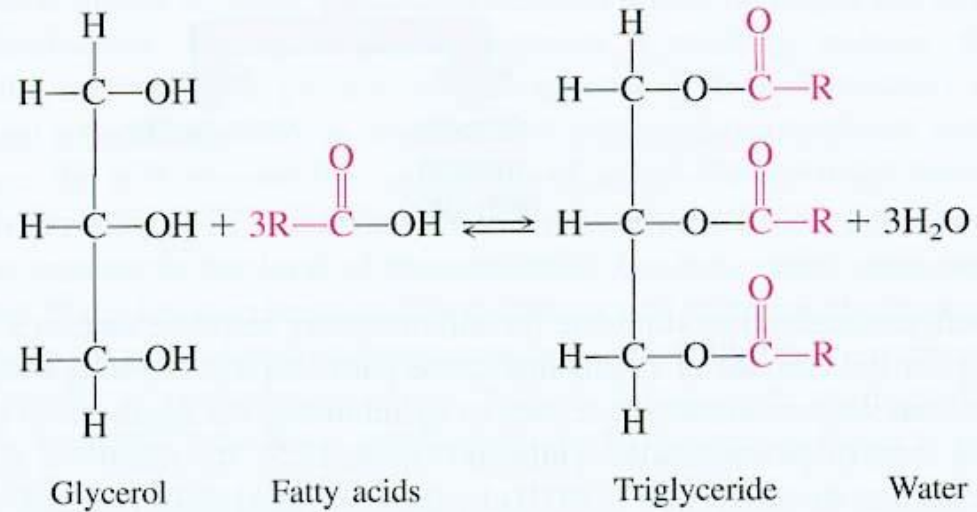
Alkohol

Sintesis monogliserida

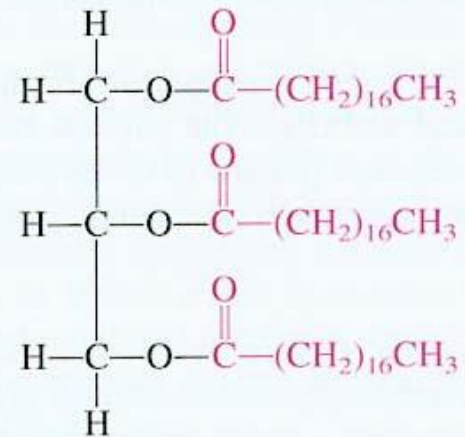
Solution



Pembentukan trigliserida



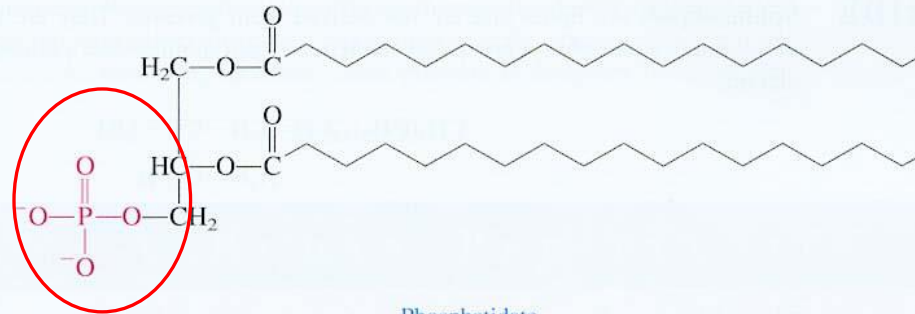
A common example of a triglyceride is glyceryl tristearate:



Glyceryl tristearate (tristearin)

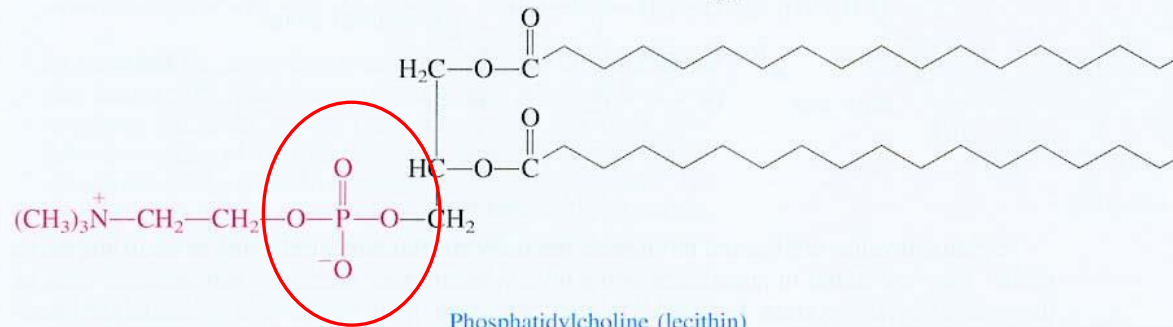
Fosfogliserida

(cephalin).



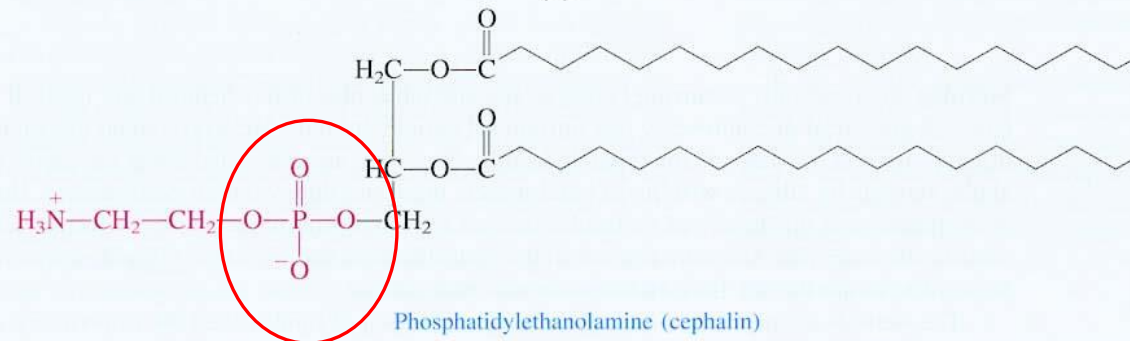
Phosphatidate

(a)



Phosphatidylcholine (lecithin)

(b)

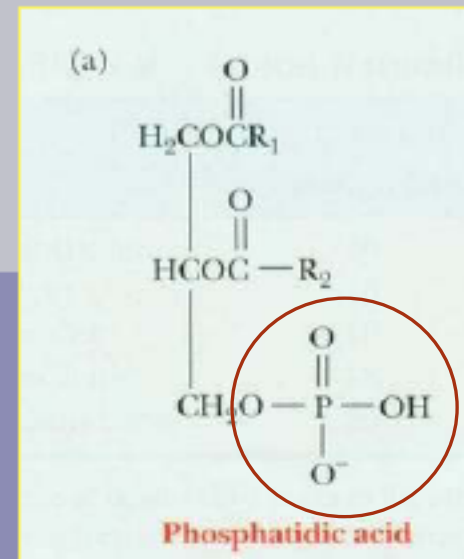


Phosphatidylethanolamine (cephalin)

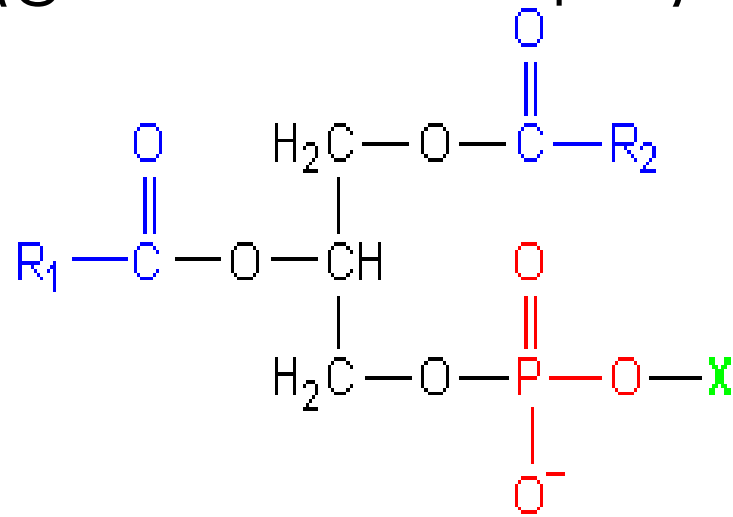
(c)

Gliserofosfolipid / fosfoglisarat

- Ketika salah satu dari gugus alkohol dr gliserol diesterifikasi oleh asam fosfat → **asam fosfatidat**
- asam fosfat mampu membentuk lebih dr 1 iktn ester shg mampu mengikat molekul alkohol lain → **fosfoglisarat**



Struktur dasar gliserofosfolipid (gliserol, fosfat, lipid)



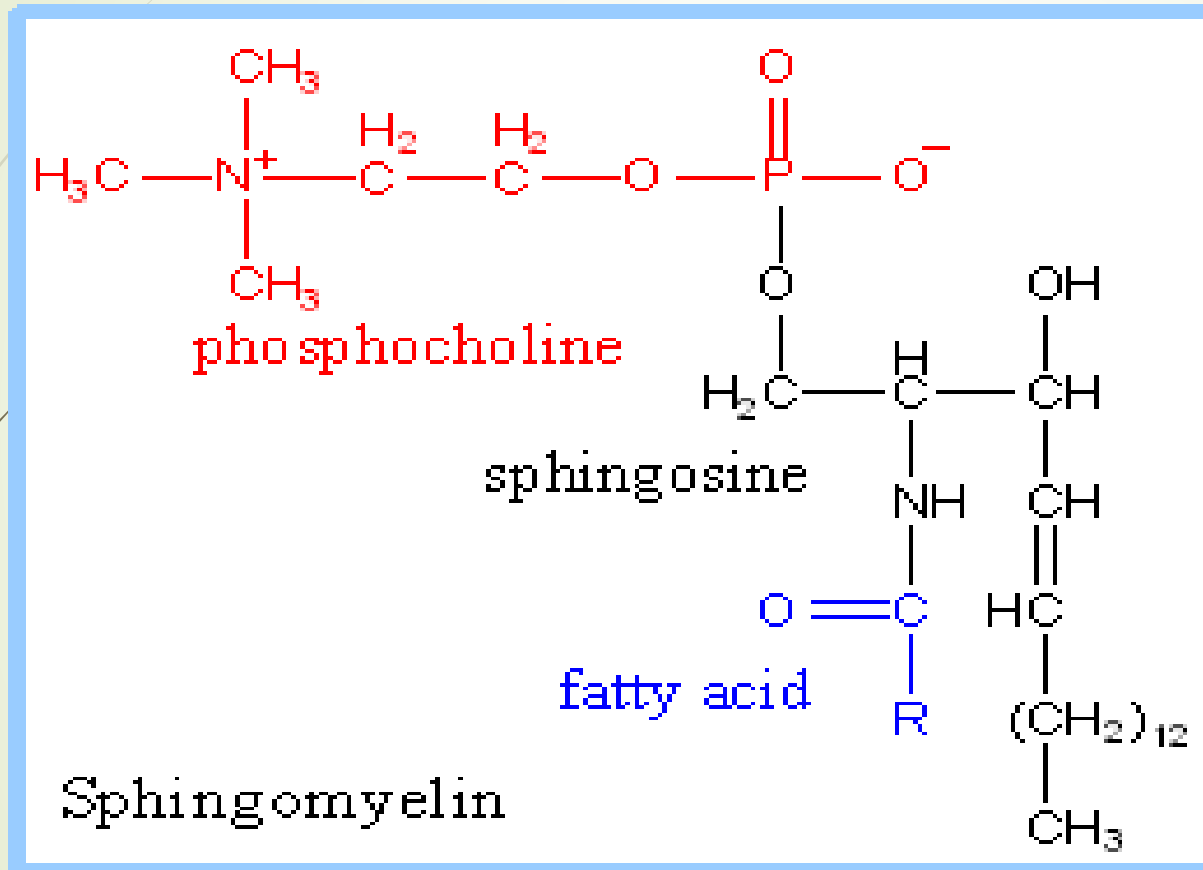
glycerophospholipid

Sphingolipids

[illegible]

Sphingomyelin

Contoh Sphingofosfolipid : sphingomyelin





Spingolipid

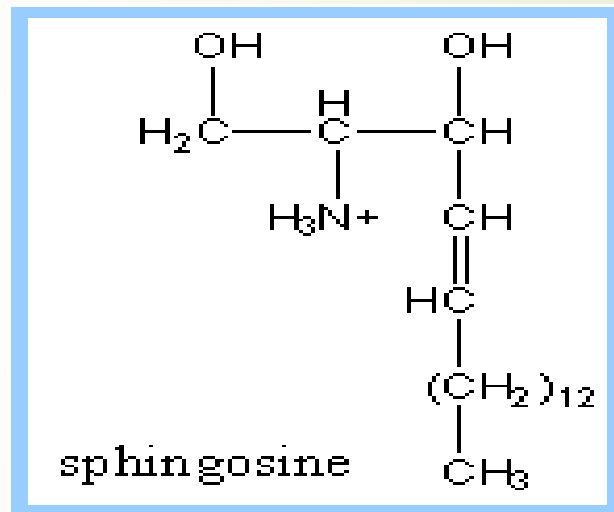
- Merupakan derivat spingosin
- Tidak mengandung gliserol
- Mengandung spingosine (amino alkohol berantai panjang)
- Ditemukan baik pd tumbuhan dan hewan
- Banyak ditemukan pd sistem saraf
- Yg paling sederhana = ceramids → 1 asam lemak terhubung dengan gugus amino dari spingosine dengan ikatan amida



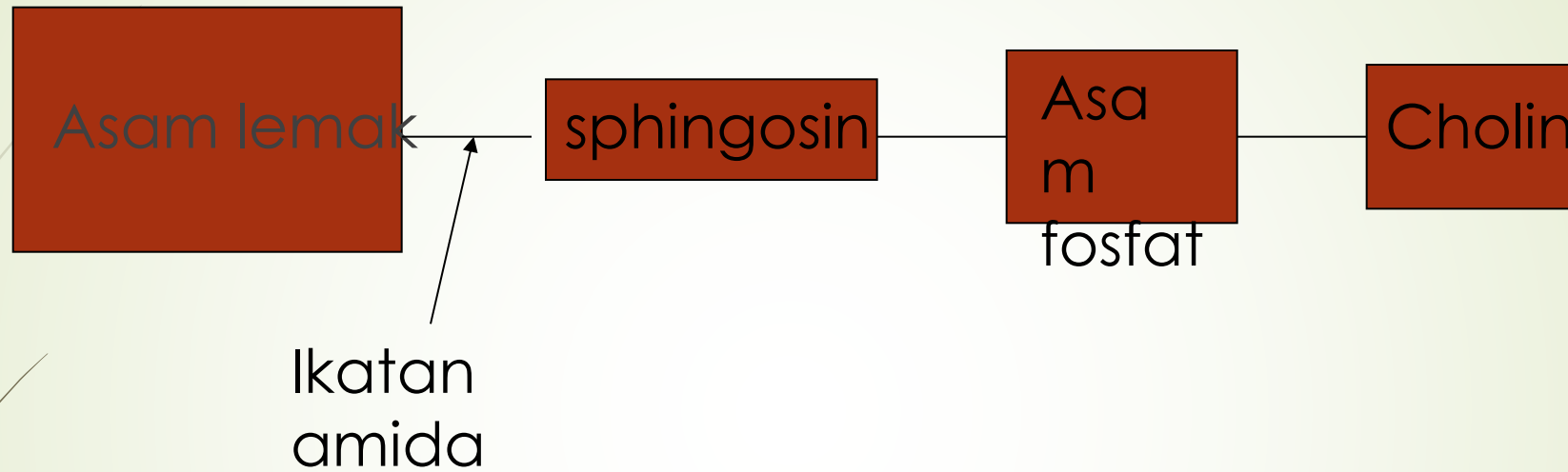
Sphing

- Alk
- Asc
- Asc
- Ch
 - ↓
 - Ch

- Alkohol berupa sphingosin
- Asam lemak
- Asam fosfat
- Cholin



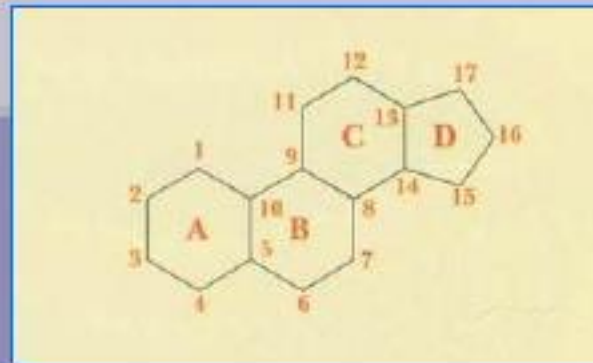
Struktur Sphingofosfolipid

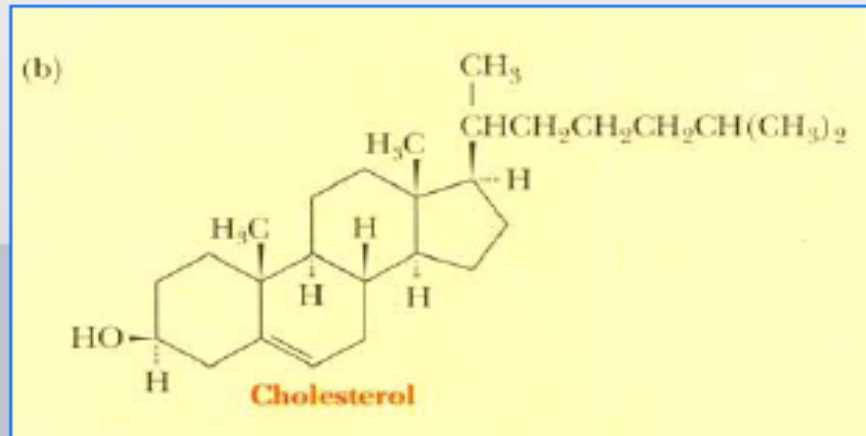


2. Glikolipid → terdiri dari : **molekul gula, alkohol berupa gliserol/sphingosin dan asam lemak.**

Steroid

- Terdiri dari 4 cincin hidrokarbon yang menyatu :
 - 3 cincin mempunyai 6 karbon
 - 1 cincin mempunyai 5 karbon

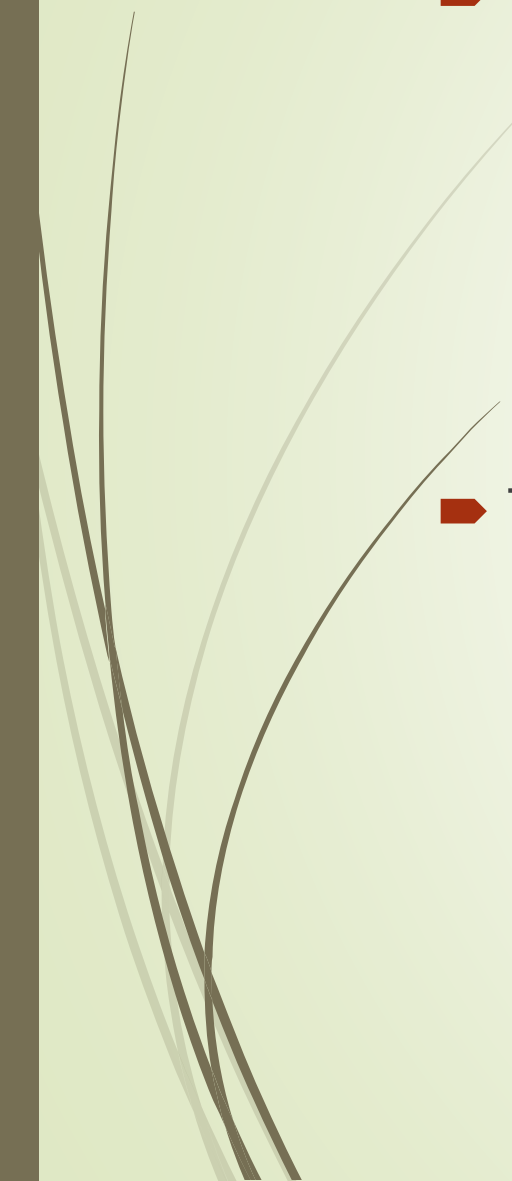




- Steroid / sterol utama pada hewan
- Gugus yg bsft hidrofilik → C3 (gugus hidroksil) → shg sangat hidrofobik
- Sebagai penyusun membran
- Prekursor steroid yang lain dan vit D₃
- Dikenal mempunyai efek buruk utk kesehatan manusia

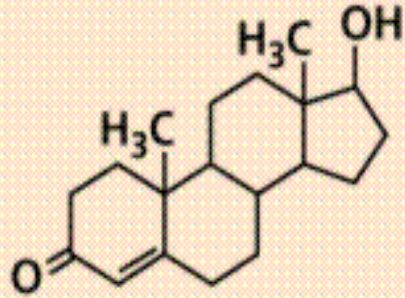


Steroid

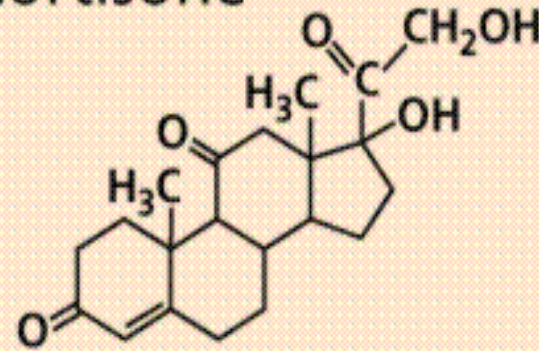
- Kegunaan :
 - 10% otak
 - 10 -15% sumsum tulang
 - Mencegah hilang air dan zat-zat terlarut dalam air
 - Tinggi dalam kuning telur
 - Termasuk steroid : hormon sex, vitamin D dan hormon adrenal, kolesterol.
- 

Struktur steroid

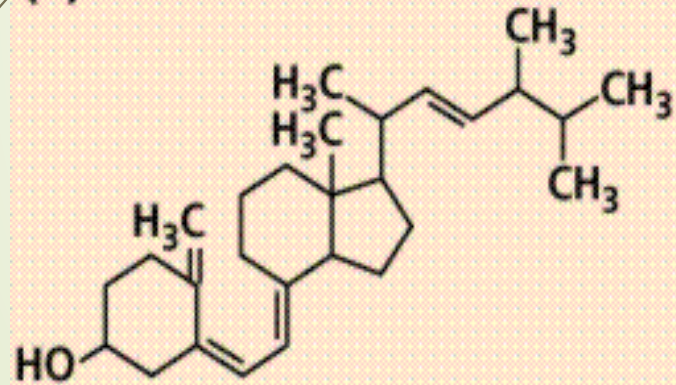
(a) Testosterone



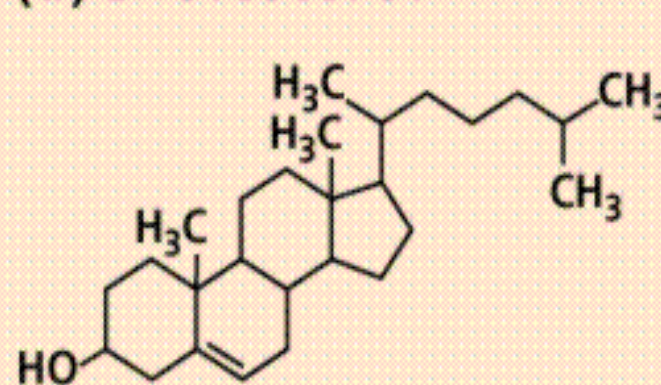
(b) Cortisone



(c) Vitamin D

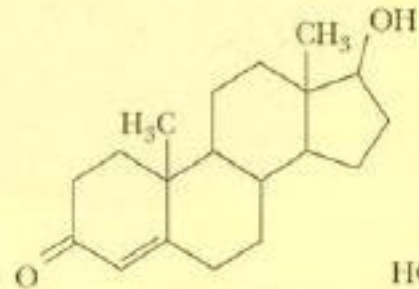


(d) Cholesterol

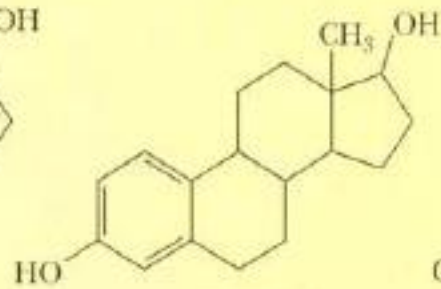


Steroid merupakan lemak yang tidak tersabunkan

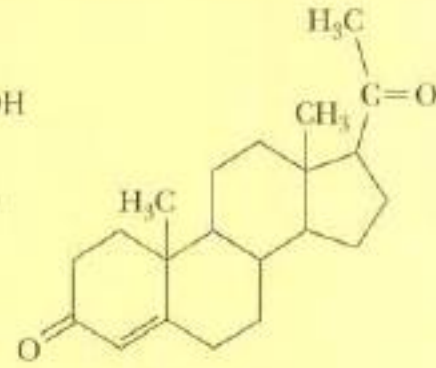
(c)



Testosterone



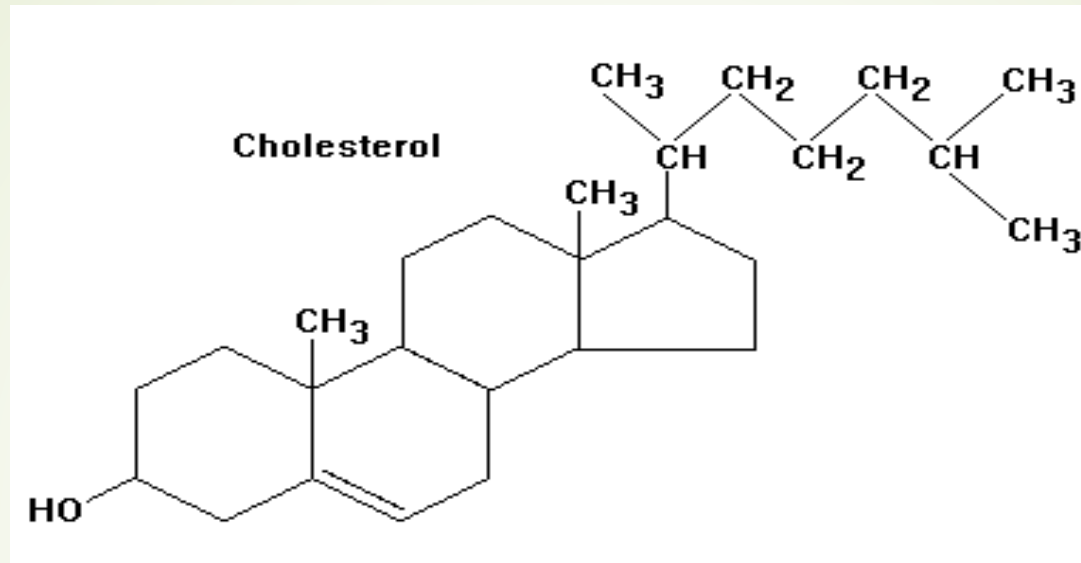
Estradiol



Progesterone

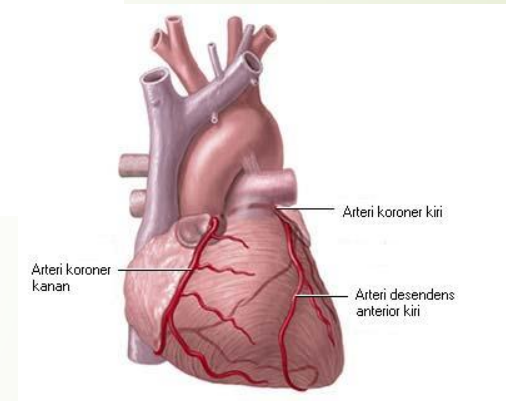
- Sebagai prekursor berbagai senyawa penting spt asam empedu, sex hormone dll

KOLESTEROL



Struktur ini tersusun atas 4 cincin.

Kolesterol terdapat dalam darah, empedu, dan jaringan syaraf.



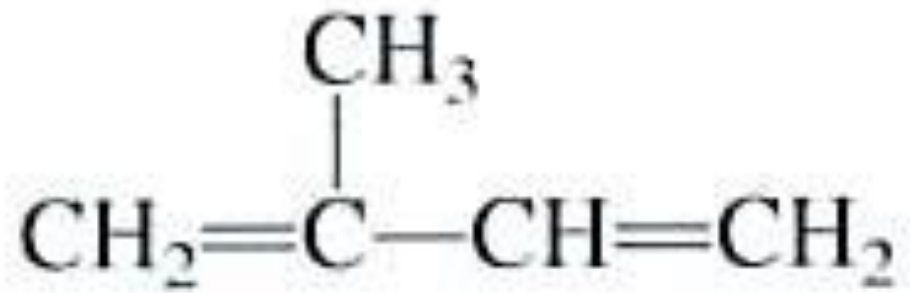


Sifat Kolesterol

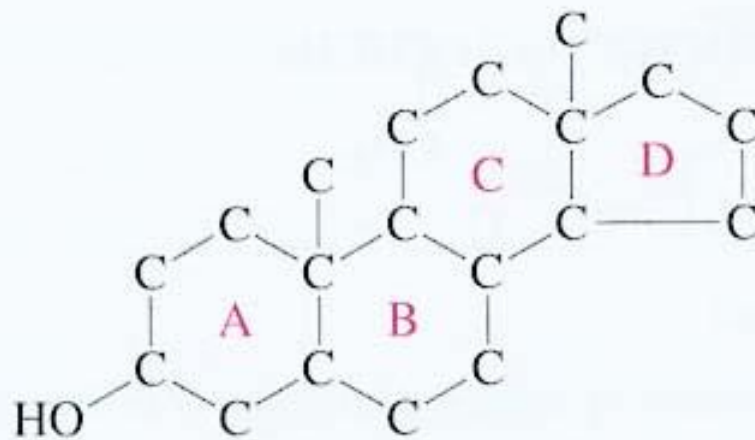
- Dapat **larut dalam pelarut lemak**.
- Dapat **mengkristal** apabila dalam konsentrasi yang tinggi.

Fungsi Kolesterol

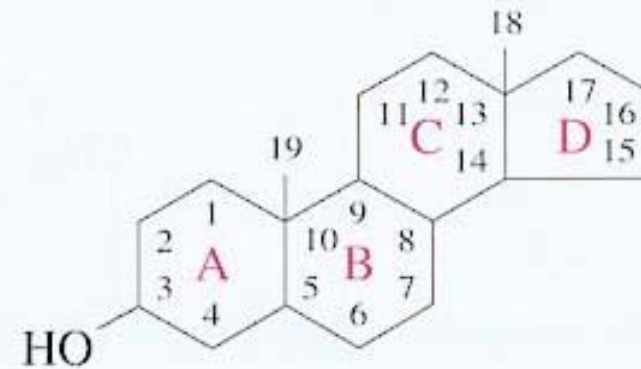
- Sebagai pembentuk **dinding sel**
- Membuat **hormon seks** (progesteron dan estrogen)
- Hormon **korteks adrenal** (penting pada metabolisme dan keseimbangan garam dalam tubuh)
- **Vitamin D** (untuk menyerap kalsium dalam tubuh),
- Membuat **Garam empedu** (membantu usus menyerap lemak).



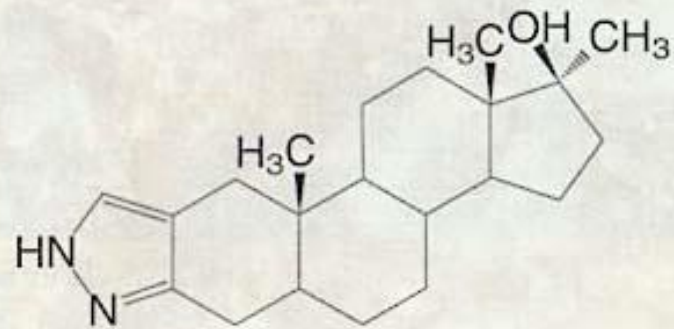
Isoprene



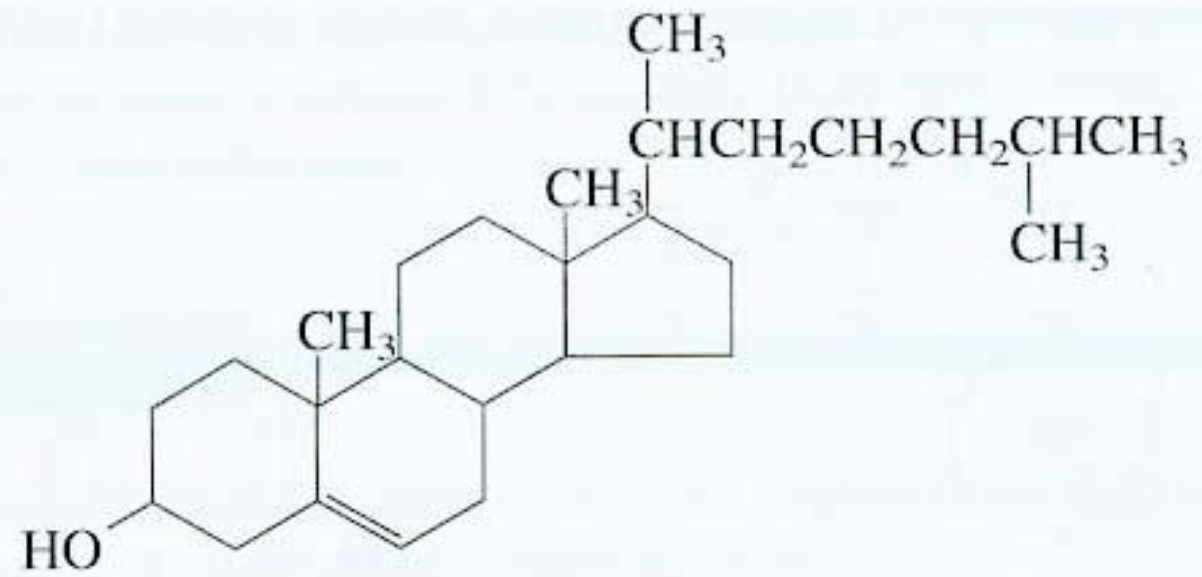
Carbon skeleton of
the steroid nucleus



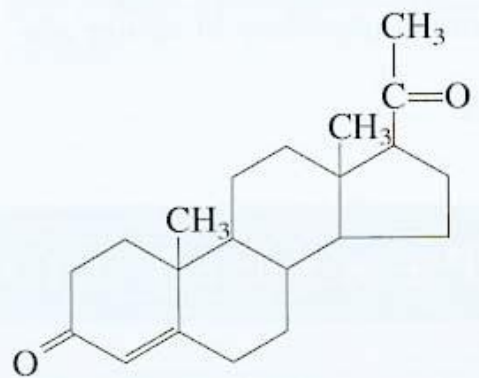
Steroid nucleus



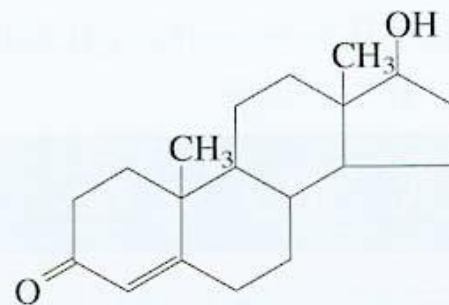
Stanozolol



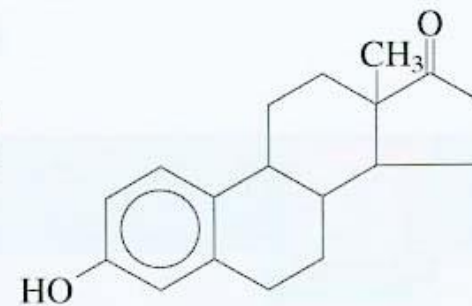
Cholesterol



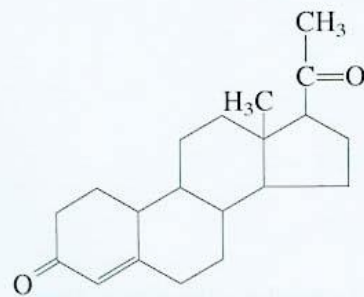
Progesterone



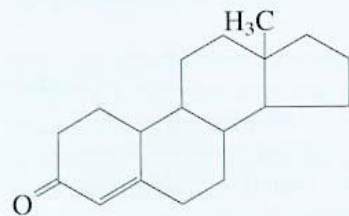
Testosterone



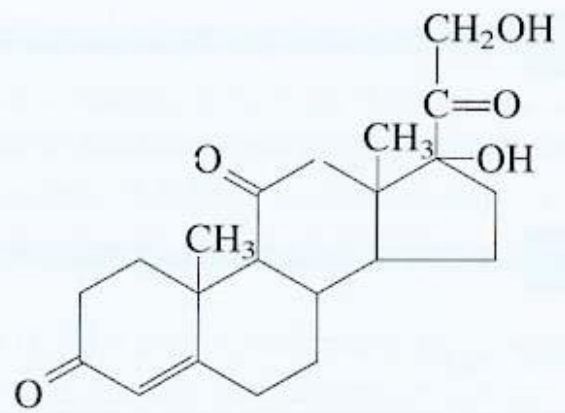
Estrone



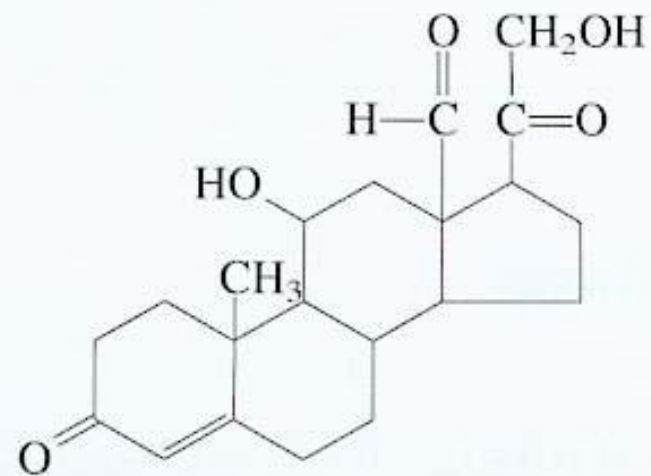
19-Norprogesterone



Norlutin

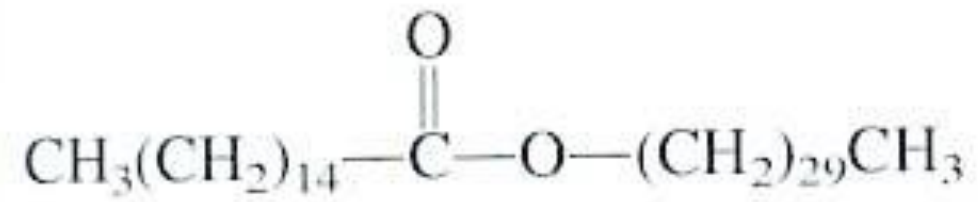


Cortisone

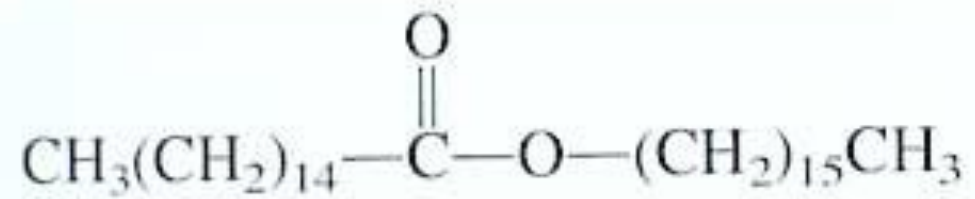


Aldosterone

Lilin

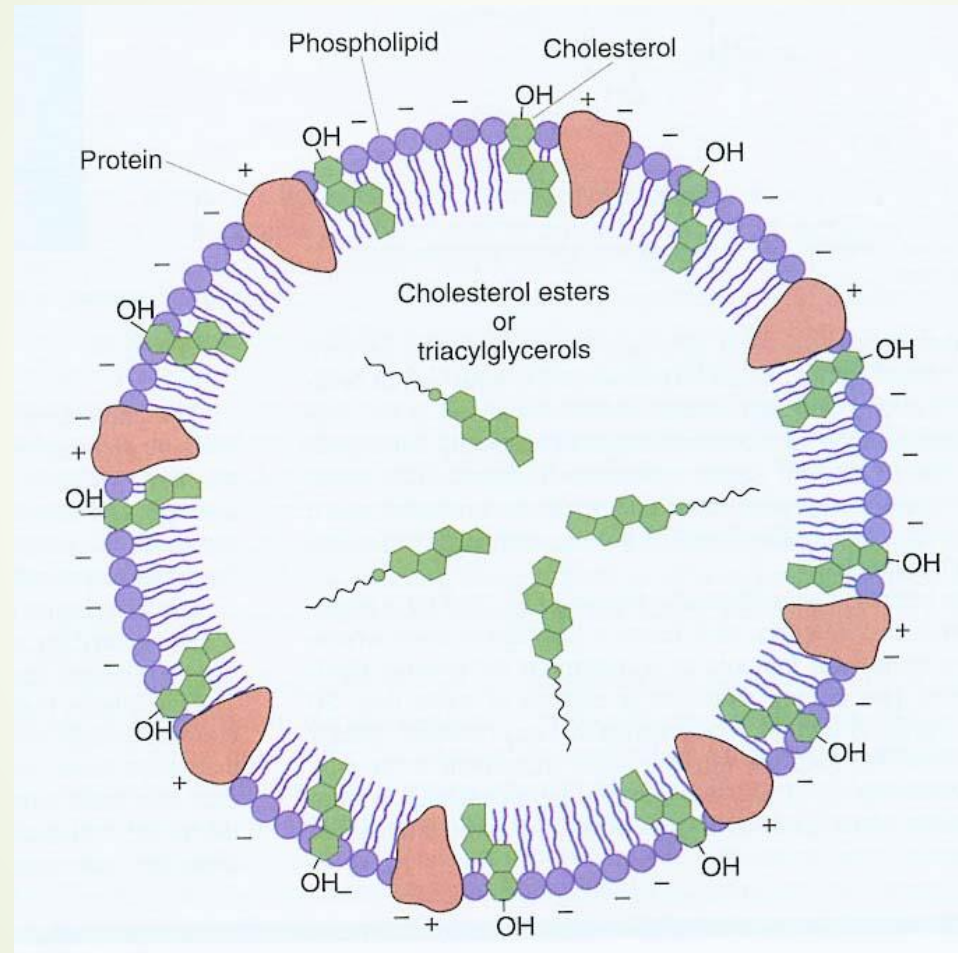


Myricyl palmitate
(beeswax)



Cetyl palmitate
(whale oil)

IV. LIPID KOMPLEKS



Gambar. Struktur plasma lipoprotein

Struktur membran biologis

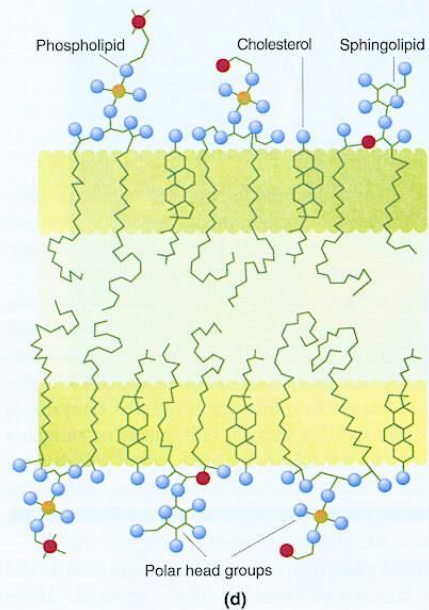
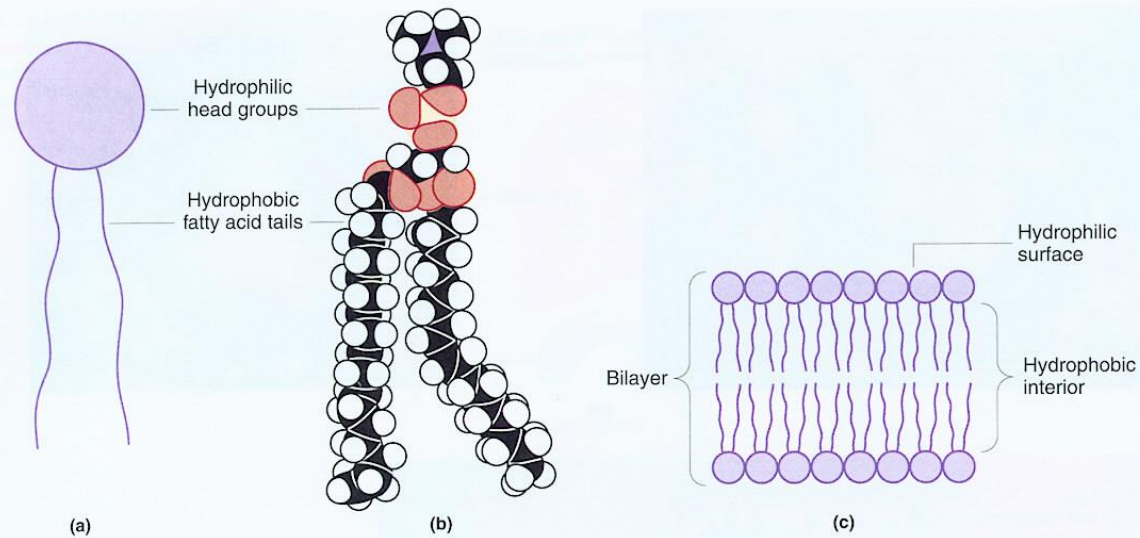


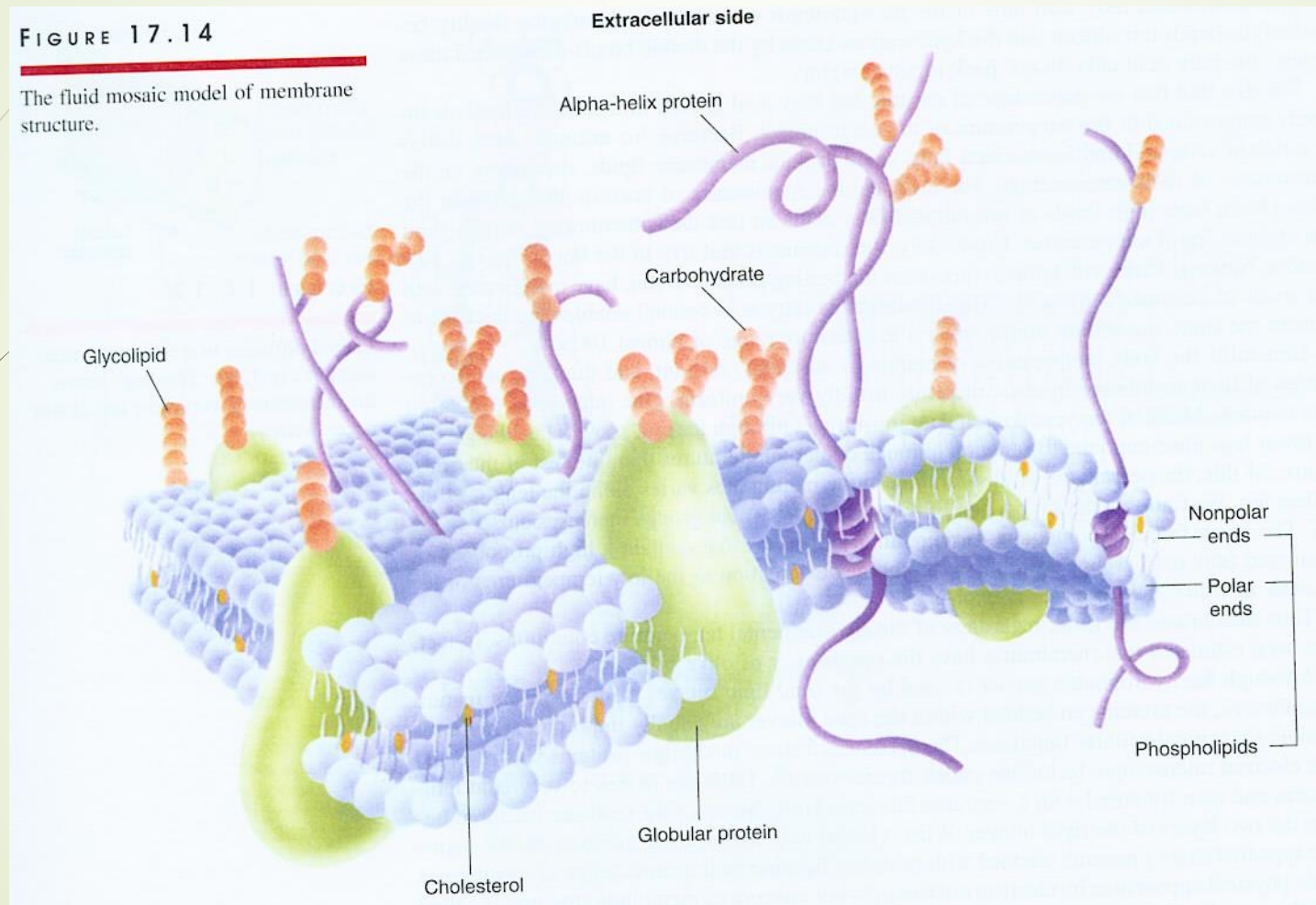
FIGURE 17.12

(a) Cartoon drawing of a phospholipid. (b) Space-filling model of a phospholipid. (c) Cartoon of a phospholipid bilayer membrane. (d) Line formula representation of a bilayer membrane composed of phospholipids, cholesterol, and sphingolipids.

Model mosaik struktur membran

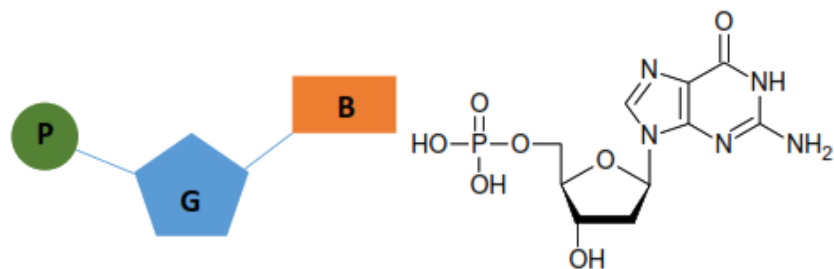
FIGURE 17.14

The fluid mosaic model of membrane structure.



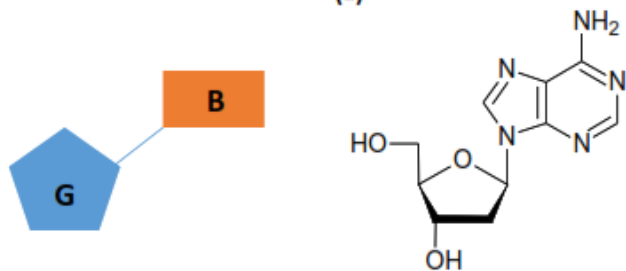
ASAM NUKLEAT

- Asam nukleat adalah senyawa organik kompleks yang ditemukan di semua organisme hidup. Merupakan makromolekul yang tersusun dari **polimer nukleotida**. Bahan penyusun dari organisme hidup.



P: gugus fosforik; G: Gula Pentosa; B: Basa Nitrogen Heterosiklik

(a)



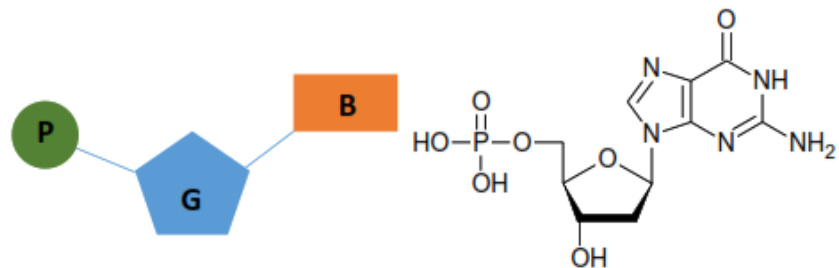
PG: Gula Pentosa; B: Basa Nitrogen Heterosiklik

(b)

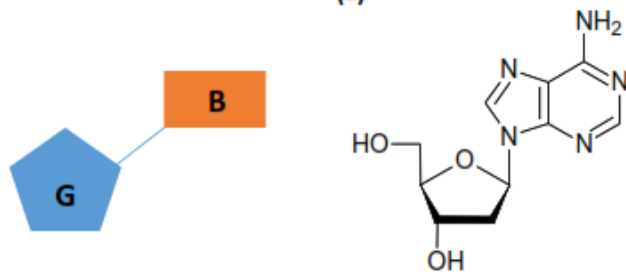
Gambar 3.1 Struktur (a) Nukleotida; (b) Nukleosida

Struktur Asam Nukleat

- Asam nukleat adalah **makromolekul** yang terdapat sebagai polimer yang disebut **polinukleotida**.
- Setiap polinukleotida terdiri atas monomer-monomer yang disebut **nukleotida**.
- Nukleotida tersusun dari **basa nitrogen, gula pentosa, dan gugus fosfat**. Sedangkan Nukleotida **tanpa gugus fosfat** disebut **nukleosida**.



(a)



(b)

Gambar 3.1 Struktur (a) Nukleotida; (b) Nukleosida

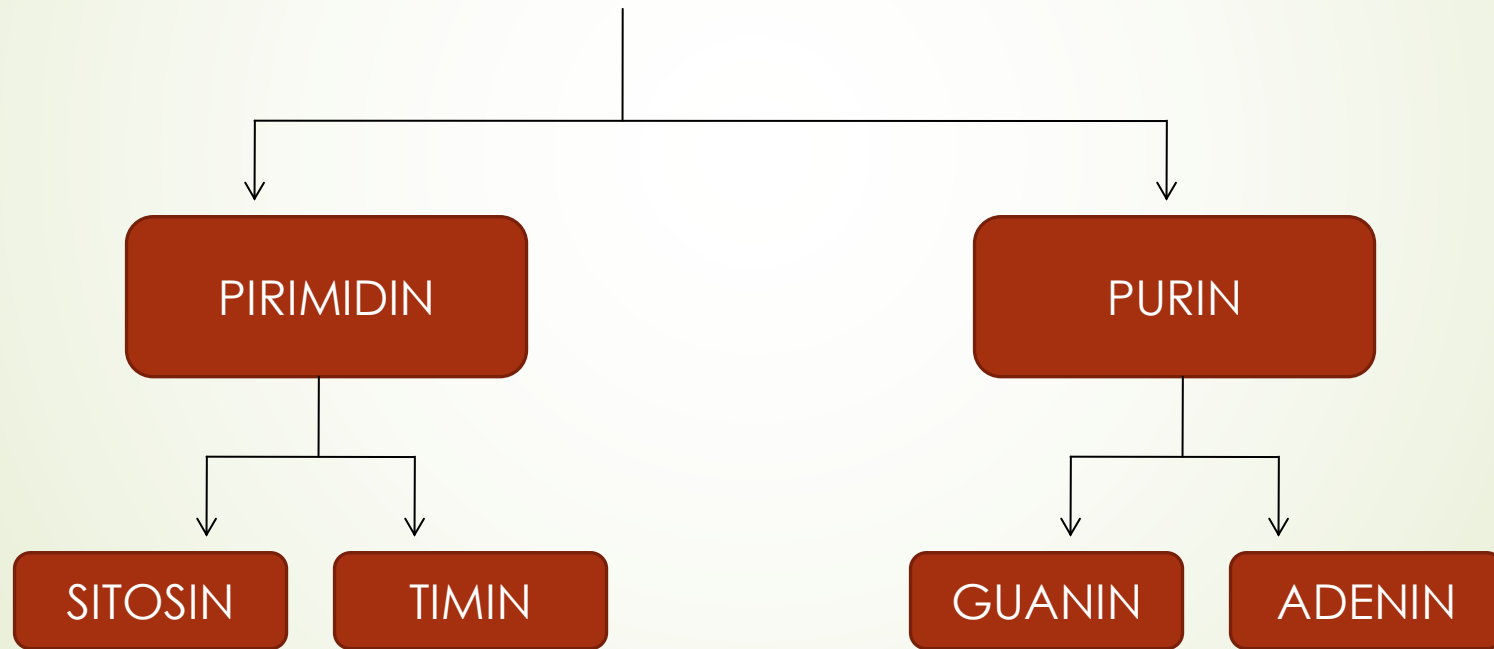
- Ada dua jenis utama asam nukleat: **asam deoksiribonukleat** juga dikenal sebagai **DNA**, dan **asam ribonukleat** juga dikenal sebagai **RNA**.

- 
- 
- **DNA** atau Deoxyribonucleic Acid adalah **asam nukleat** yang berperan sebagai **materi genetik** dalam tubuh organisme. DNA berbentuk **rantai ganda heliks** dan tersusun dari **satu gula deoksiribosa, satu gugus fosfat dan basa nitrogen Adenin, Guanin, Timin, dan Sitosin**.
 - **RNA** atau Ribonucleic Acid adalah **asam nukleat** yang juga berperan sebagai **materi genetik yang ditranskripsikan** dari DNA. RNA berbentuk rantai tunggal dan tersusun dari **satu gula ribosa, satu gugus fosfat dan basa nitrogen Adenin, Guanin, Urasil dan Sitosin**.
 - **ATP** atau Adenosin Triphosphate adalah asam nukleat yang berperan sebagai **koenzim**. Koenzim akan bekerjasama dengan enzim untuk melakukan sebuah fungsi. ATP tersusun dari tiga gugus fosfat, satu gula pentosa, dan satu basa nitrogen adenin. ATP dapat terhidrolisis menjadi ADP atau Adenosin Diphosphate melalui hidrolisis.
 - Sedangkan **koenzim lainnya adalah NAD atau disebut Nicotinamide-adenine Dinucleotide** yang terdiri dari dua nukleotida yang dihubungkan dengan dua gugus fosfat dan mengandung basa nitrogen adenin dan yang lain adalah nikotinamida. NAD dapat berubah menjadi NADH. Jika NAD berfungsi sebagai oksidator, maka NADH berfungsi sebagai reduktor

STRUKTUR ASAM NUKLEAT

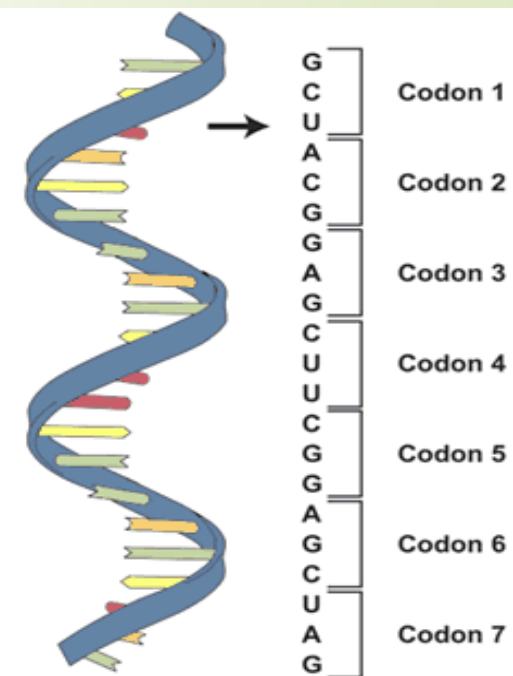
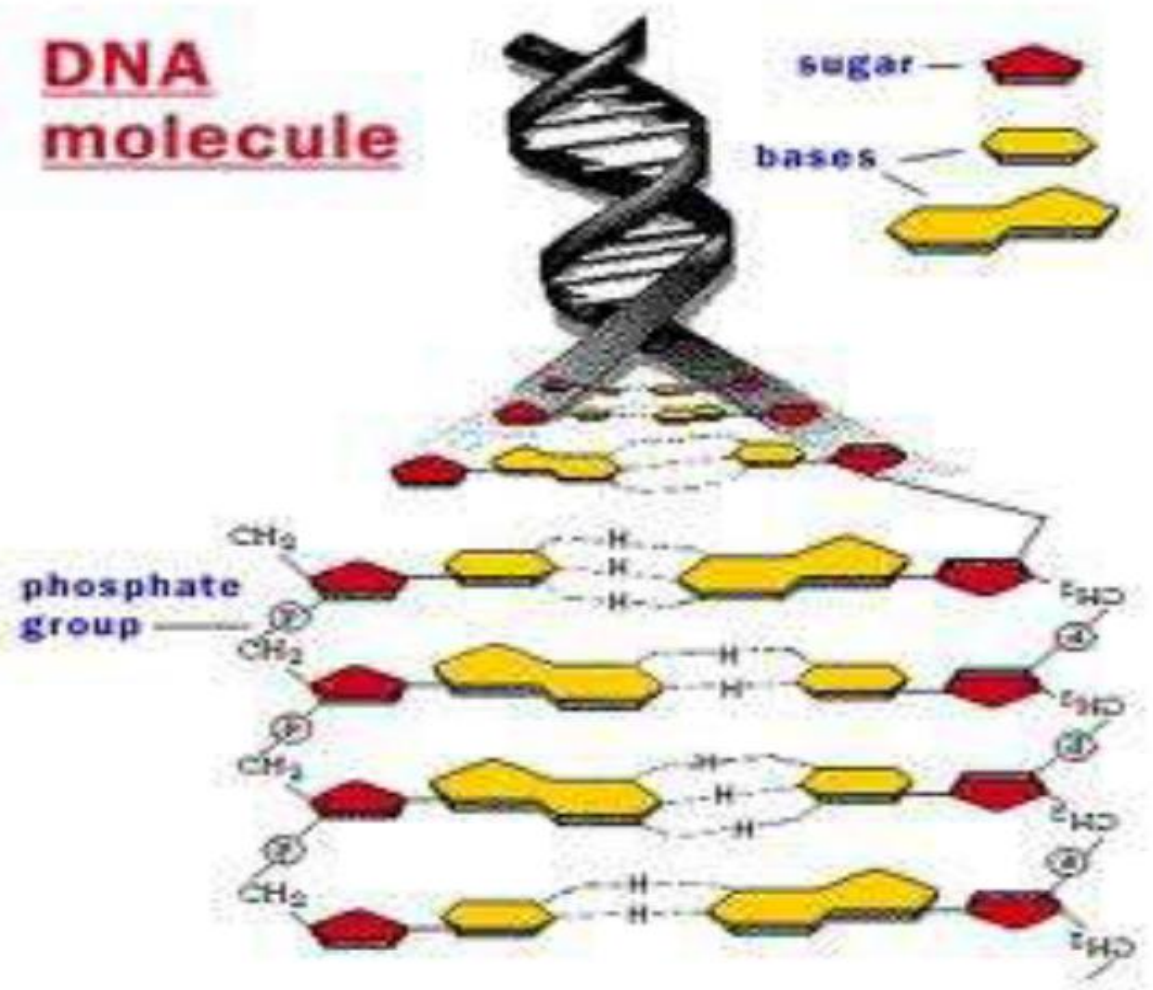
1. Struktur DNA

- **1. Gugus gula deoksiribosa**
- **2. basa nitrogen**



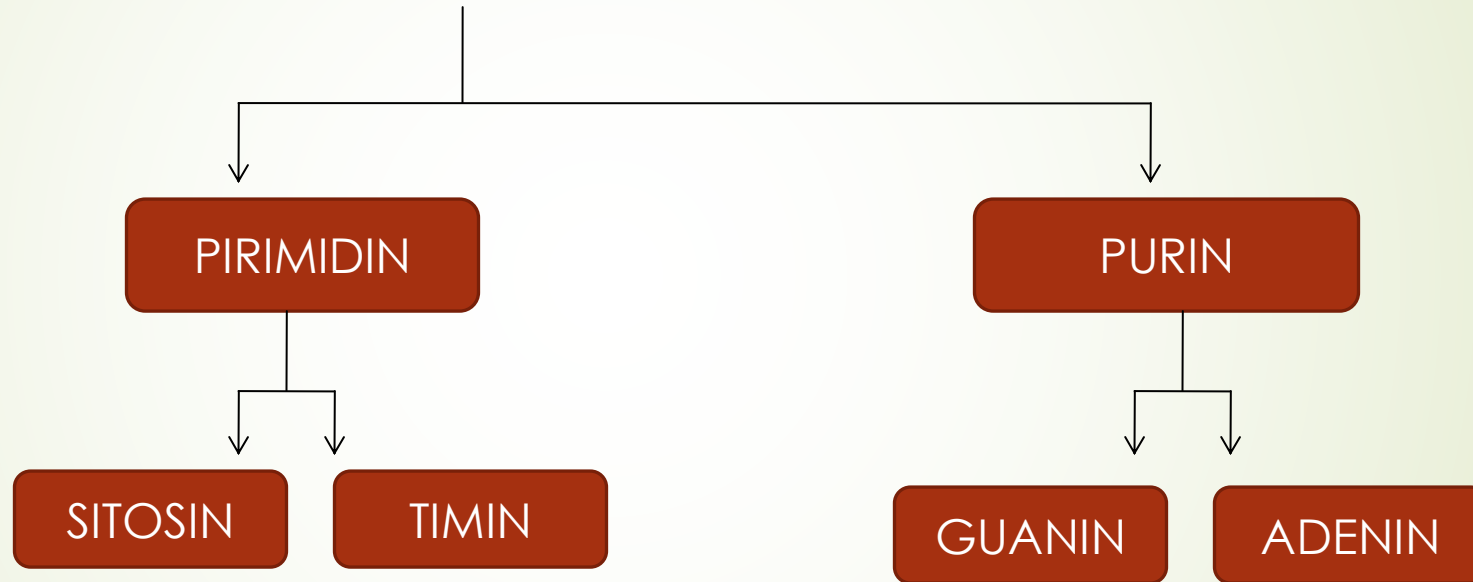
- **3. Pospat**

DNA molecule



2. Struktur RNA

➤ 1. Basa Nitrogen



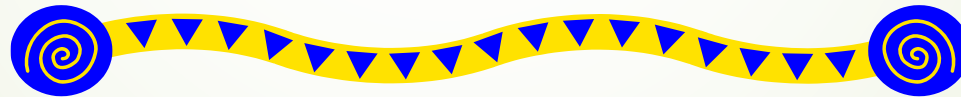
➤ 2. Gula Ribosa

➤ 3. Phospat



No.	DNA	RNA
1.	Rantainya panjang	Rantainya pendek
2.	2 rantai terpilin	Rantai tunggal
3.	Gula dioxyribosa	Gula ribosa
4.	1 macam	3 macam (RNAm, RNAr, RNA ^t)
5.	Basa nitrogen: Purin: Guanin , Adenin Pirimidin: Timin , Sitosin	Basa nitrogen: Purin: Guanin, Adenin Pirimidin: Urasil , Sitosin
6.	Lokasi hanya ada pada nukleus	Lokasi ada pada nukleus dan sitoplasma

- **Struktur asam nukleat DNA dan RNA adalah mirip.** Struktur ini dibagi menjadi empat tingkatan yang berbeda, primer, sekunder, tersier dan kuarterner.



Struktur primer

- Struktur primer asam nukleat merupakan **urutan linear nukleotida**, yang dihubungkan satu sama lain dengan sambungan fosfodiester.
- Nukleotida terdiri dari tiga komponen – basa nitrogen, gula 5-karbon dan gugus fosfat.
- Basa nitrogen adalah purin (adenin, guanin) dan pirimidin sitosin, timin/urasil.
- Gula 5 karbon adalah deoksiribosa untuk DNA dan gula ribosa pada RNA.

Struktur Sekunder

- Struktur sekunder adalah interaksi antara basa. Struktur ini menunjukkan bagian mana **helai terikat satu sama lain**. Kedua untai DNA dalam double heliks DNA terikat satu sama lain dengan batas hidrogen. Nukleotida pada pasangan basa satu untai dengan nukleotida untai lainnya. Struktur sekunder DNA didominasi pasangan basa dua helai polinukleotida membentuk double heliks.

Struktur tersier

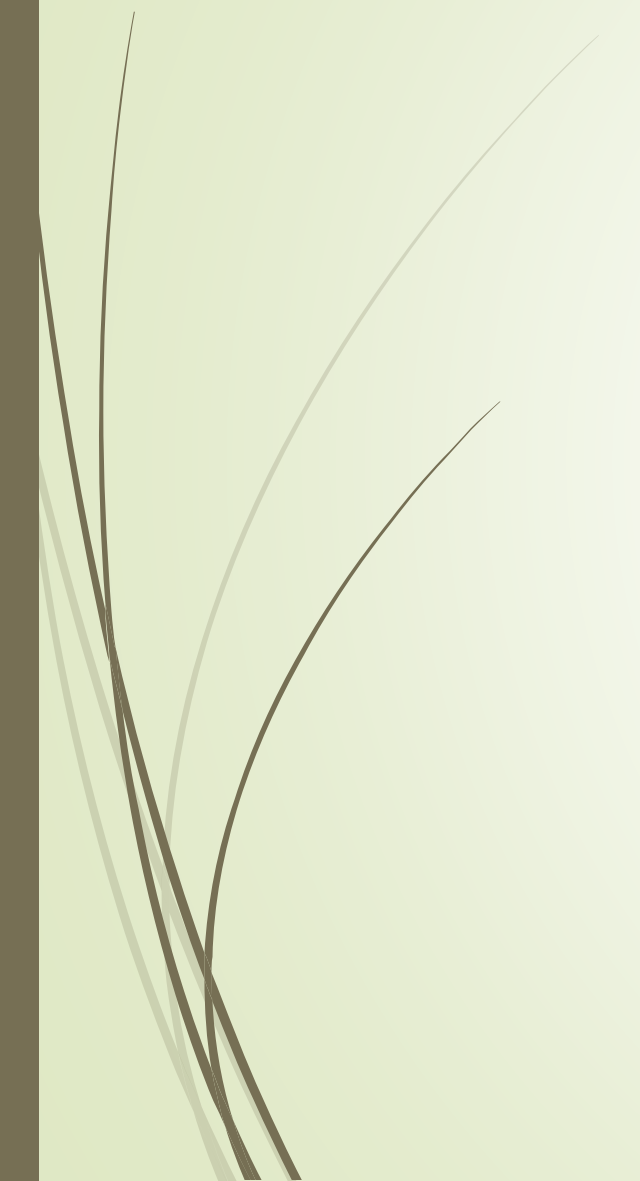
- Struktur Kuarter adalah tingkat yang lebih tinggi dari organisasi asam nukleat. Struktur ini mengacu pada interaksi asam **nukleat dengan molekul lain**. Organisasi yang paling sering terlihat adalah bentuk kromatin yang menunjukkan interaksi dengan protein histon kecil.

Struktur Kuarter

- Struktur tersier adalah bentuk **tiga dimensi di mana seluruh rantai dilipat**. Pengaturan struktur tersier berbeda dalam empat bentuk struktural:
- Tangan Kiri atau kanan
- Panjang pergantian heliks.
- Jumlah pasangan basa per giliran.
- Perbedaan ukuran antara utama dan alur kecil.

Fungsi Asam Nukleat

- Asam nukleat memiliki fungsi utama dalam tubuh yaitu sebagai **materi genetik** dan juga koenzim.
- Untuk menggunakan informasi genetik untuk mengarahkan **sintesis protein baru**.
- **Asam deoksiribonukleat adalah penyimpanan** untuk tempat untuk informasi genetik dalam sel.
- DNA mengontrol **sintesis RNA** di dalam sel.
- Informasi genetik yang ditransmisikan dari DNA ke pembentukan protein dalam sel.
- **RNA juga mengarahkan produksi protein baru** dengan mengirimkan informasi genetik pada struktur bangunan protein.
- **Fungsi dari urutan basa nitrogen dalam tulang punggung DNA** menentukan protein yang disintesis.
- **Fungsi dari heliks ganda DNA adalah bahwa tidak ada gangguan terjadi pada informasi genetik jika hilang atau rusak.**
- RNA mengarahkan **sintesis protein**.
- m-RNA mengambil pesan genetik dari **RNA**.
- transfer t-RNA **mengaktifkan asam amino**, ke tempat sintesis protein.
- **r-RNA sebagian besar hadir dalam ribosom**, dan bertanggung jawab atas stabilitas m-RNA.



SELAMAT BELAJAR