

BUKU PEGANGAN MAHASISWA

KIMIA ORGANIK II



Oleh:

Dr. Amanatie M.Pd., M.Si

amanatie@uny.ac.id

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA

KATA PENGANTAR

Buku ini merupakan himpunan kajian kimia organik untuk pegangan kuliah atau bahan bacaan mahasiswa MIPA atau guru kimia SMA. Tujuan penerbitan buku ini terutama untuk memberikan kemudahan bagi mahasiswa pendidikan kimia dan mahasiswa kimia untuk pegangan kuliah dan untuk memperkaya pustaka dibidang kimia organik.

Materi kimia organik sangat luas, tetapi dalam buku ini dipilah beberapa topik bahasan yang biasa dianggap sulit oleh mahasiswa. Materi yang dijelaskan meliputi derivat asam karboksilat, amina, senyawa bergugus ganda.

Terima kasih penulis sampaikan kepada peer group kimia organik, atas saran dan arahan-arahan diberikan kepada penulis sehingga buku ini terselesaikan. Semoga buku ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa, guru kimia, dan pembaca. Segala kritik yang bersifat konstruktif dari pembaca akan diterima dengan senang hati.

DERIVAT ASAM KARBOKSILAT

DAFTAR ISI

Disusun Oleh: Mahasiswa Pembelajaran Khusus

Mahasiswa dapat menjelaskan ciri-ciri ujian senyawa derivat asam

Halaman Pengesahan	
Kata Pengantar	
Derivat Asam Karboksilat	1
Tata Nama	2
Kereaktifan Derivat Asam Karboksilat	2
Pembuatan Derivat Asam Karboksilat	3
Reaksi-Reaksi	3
An hidrid Asam Karboksilat	8
Ester	11
Reaksi Penyabunan (Saponifikasi)	13
Amida	14
Amina	16
Klasifikasi dan Tata Nama	16
Konfigurasi Amina	19
Sifat-sifat Fisis	20
Reaksi-Reaksi Amina	24
Senyawa Bergugus Fungsi Ganda	31
Golongan Asam Karboksilat	31
Asam dikarboksilat	31
Asam hidroksi karboksilat	33
Asam amino karboksilat	34
Asam keto karboksilat	36
Golongan Hidroksi	39
Poli hidroksi	39
Alkohol tak jenuh	40
Amino alkohol	41
Ester bergugus Fungsi Jamak	43
Ester dari asam dikarboksilat	43
Ester tak jenuh	44
Asam hidroksi	47
Daftar Pustaka	

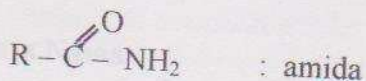
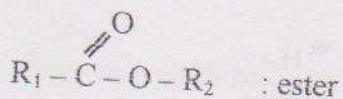
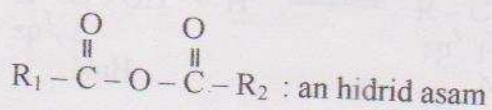
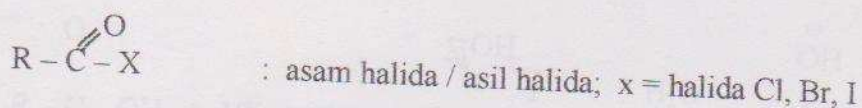
DERIVAT ASAM KARBOKSILAT

Tujuan Pembelajaran Khusus:

1. Mahasiswa dapat menjelaskan cakupan kajian senyawa derivat asam karboksilat.
2. Mahasiswa dapat menyebutkan nama-nama senyawa turunan asam karboksilat.
3. Mahasiswa dapat menuliskan reaksi-reaksi yang terjadi pada senyawa turunan asam karboksilat.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat-sifat fisik dari senyawa turunan asam karboksilat.
5. Mahasiswa dapat menjelaskan cara sintesis atau pembuatan senyawa turunan asam karboksilat.

Pendahuluan

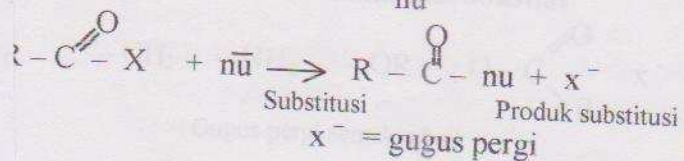
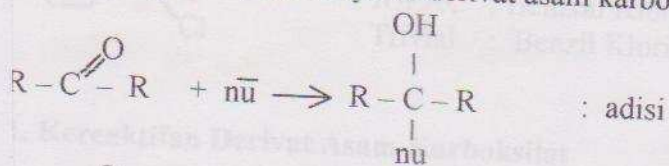
Senyawa turunan asam karboksilat adalah senyawa yang apabila dihidrolisis akan menghasilkan asam karboksilat.
Beberapa derivat asam karboksilat.



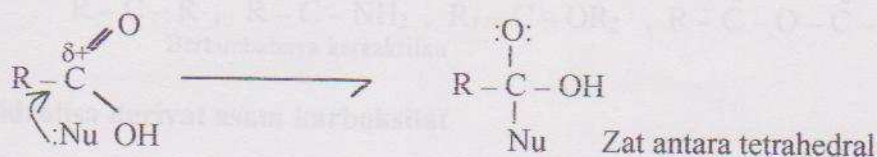
Kecuali senyawa nitril, semua derivat asam karboksilat mengandung gugus $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ (asyl) dan anhidrid.

Anhidrid (tidak terdapat di alam karena kereaktifannya).

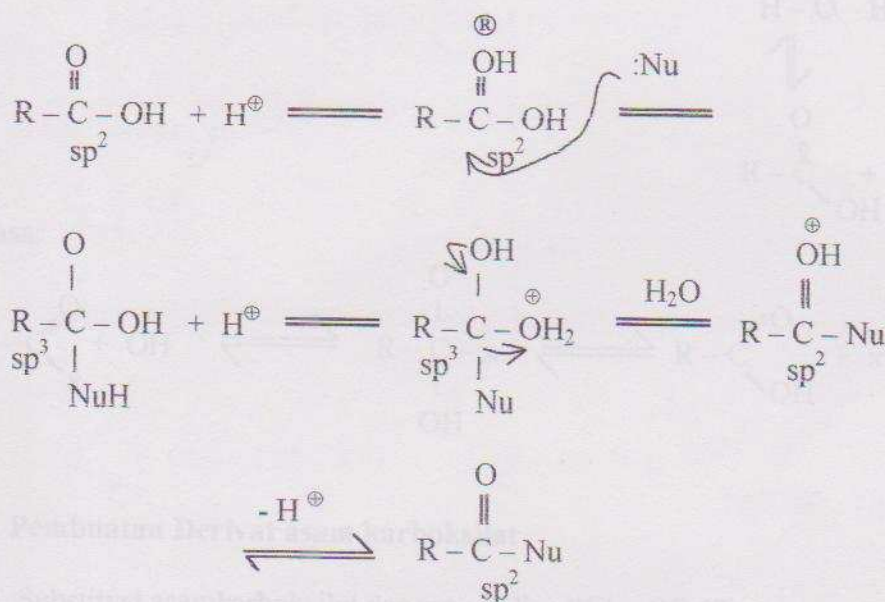
Reaksi yang khas pada senyawa derivat asam karboksilat adalah Substitusi.



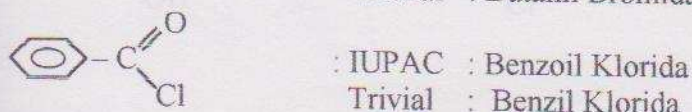
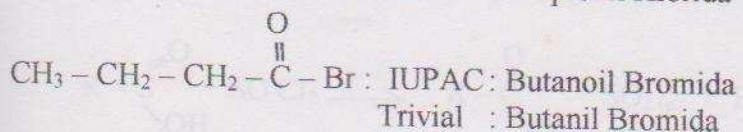
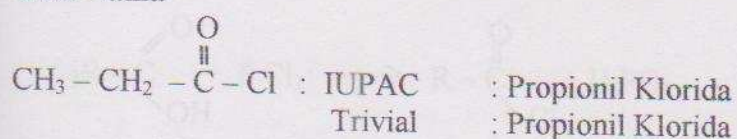
Pada reaksi pembentukan turunan asam karboksilat diatas terjadi reaksi dimana nukleofil menyerang atom karbon karbonil melalui pembentukan zat antara tetrahedral.



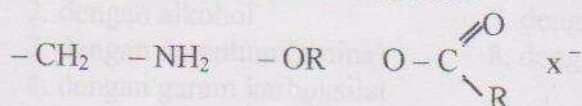
Tipe reaksi ini sering menggunakan asam sebagai katalis. Dengan penambahan proton atau penambahan ion H^+ pada atom oksigen dari gugus karbonil akan menyebabkan karbon karbonil menjadi lebih mudah diserang oleh nukleofil.



Tata Nama

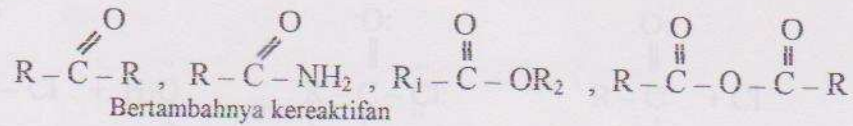


1. Kereaktifan Derivat Asam Karboksilat



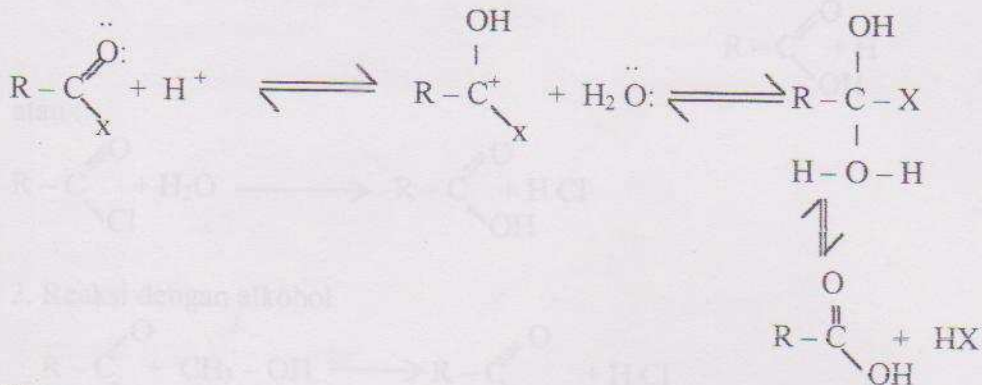
Gugus pergi semakin baik

atau :

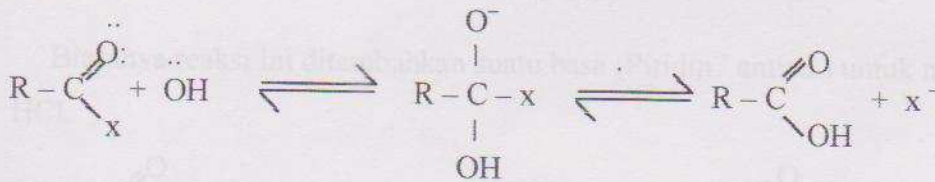


Hidrolisa derivat asam karboksilat

Asam :

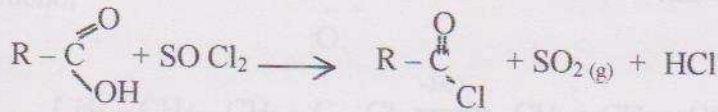
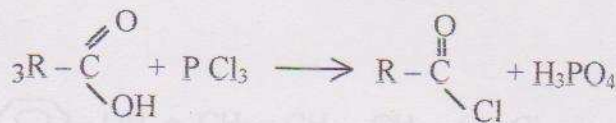


Basa:



2. Pembuatan Derivat asam karboksilat

a). Substitusi asamkarboksilat dengan : PCl_3 ; PCl_5 ; $SOCl_2$



3. Reaksi – Reaksi

Reaksi : 1. dengan air

2. dengan alkohol

3. dengan amonium (amina)

4. dengan garam karboksilat

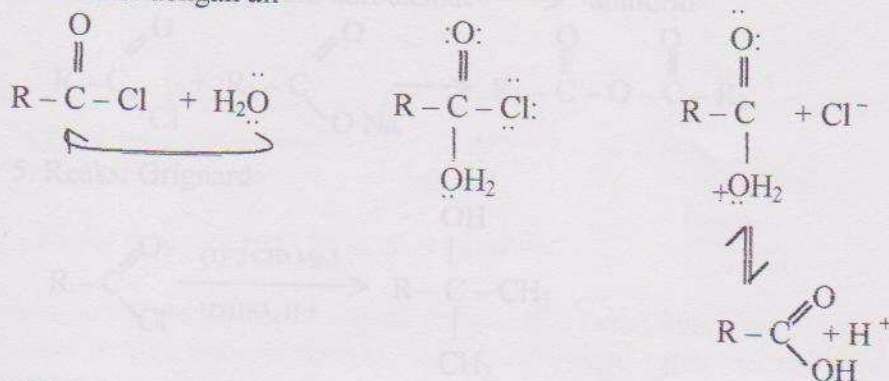
5. dengan grignard

6. dengan pengubahan ke asil keton

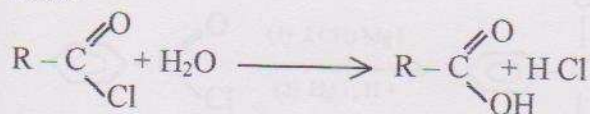
7. dengan reduksi $LiAlH_4$

8. dengan Halogenasi

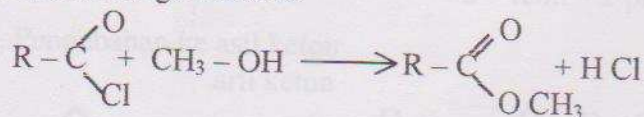
1. Reaksi dengan air



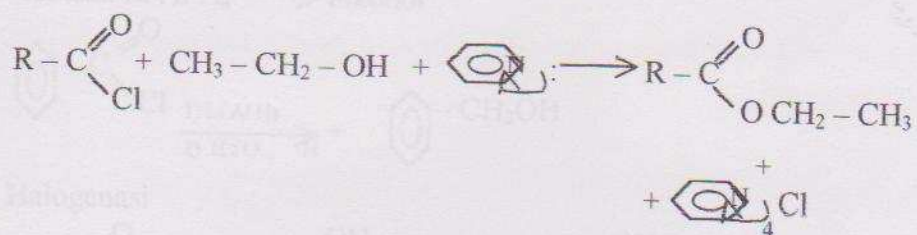
atau :



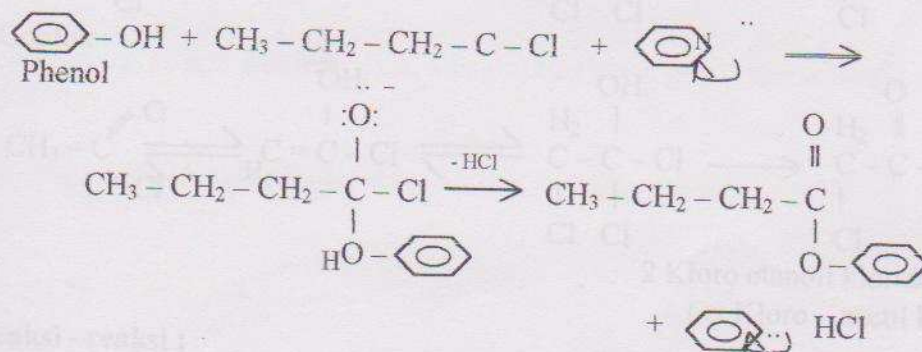
2. Reaksi dengan alkohol



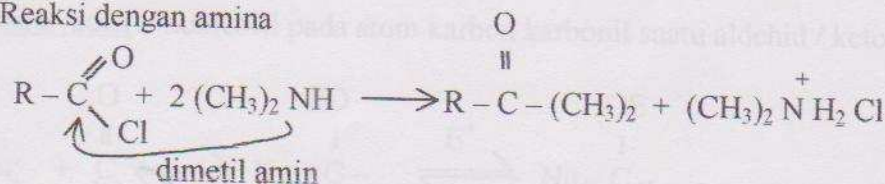
Biasanya reaksi ini ditambahkan suatu basa (Piridin / amina) untuk mengikat HCl.



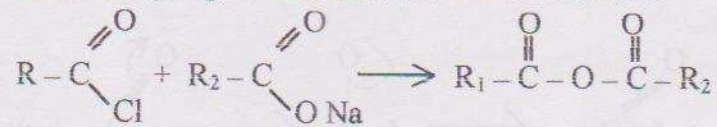
Piridinium Klorida



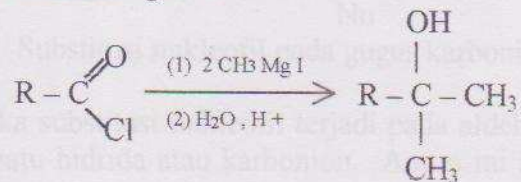
3. Reaksi dengan amina



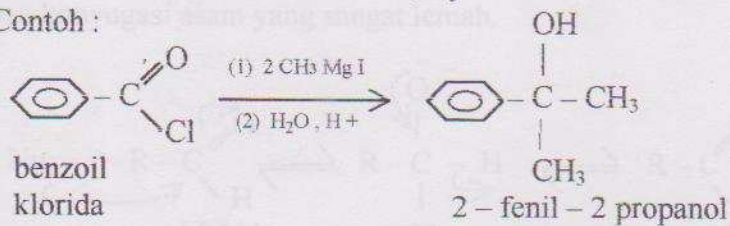
4. Reaksi dengan garam karboksilat \longrightarrow anhidrid



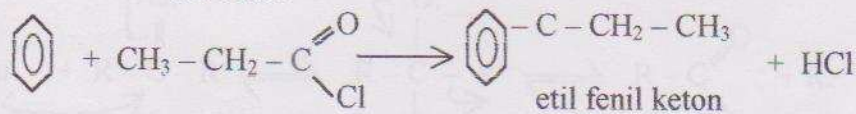
5. Reaksi Grignard



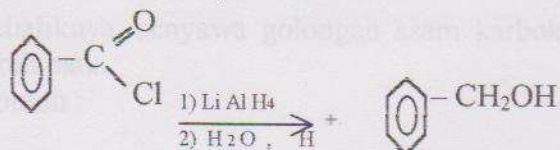
Contoh :



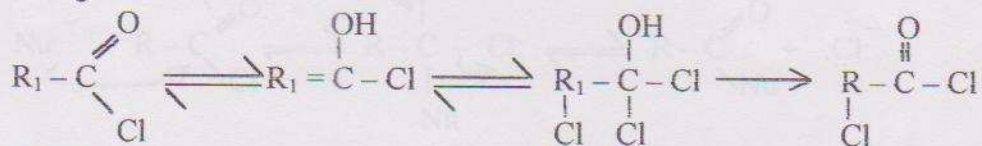
6. Pengubahan ke asil keton
aril keton



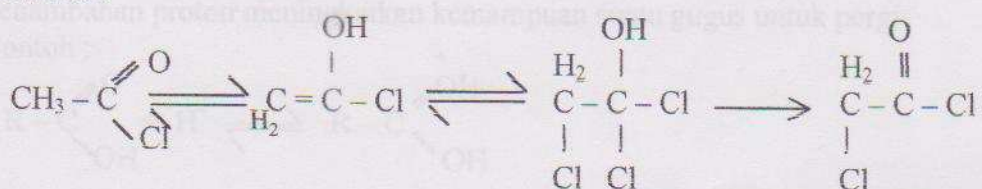
7. Reduksi Li Al H₄ \longrightarrow alkohol



8. Halogenasi



Contoh :

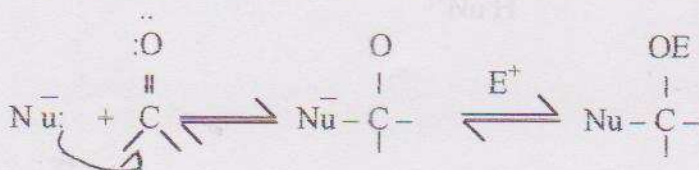


2 Kloro etanoil klorida

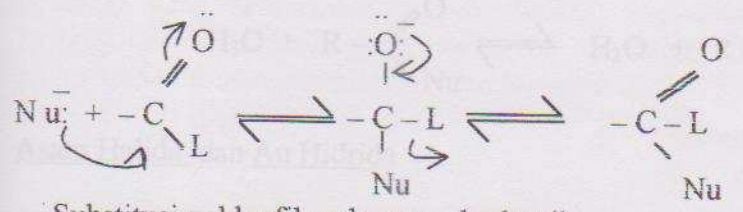
(α Kloro - asetil klorida)

Reaksi-reaksi :

Reaksi adisi : nukleofil pada atom karbon karbonil suatu aldehyd / keton

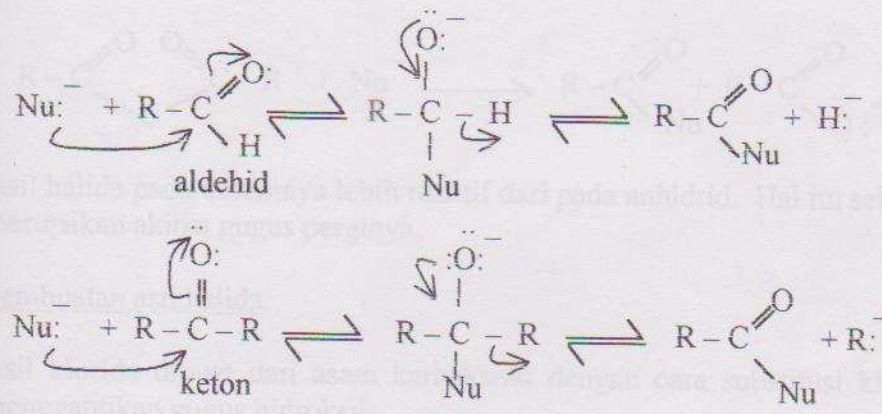


Reaksi substitusi :



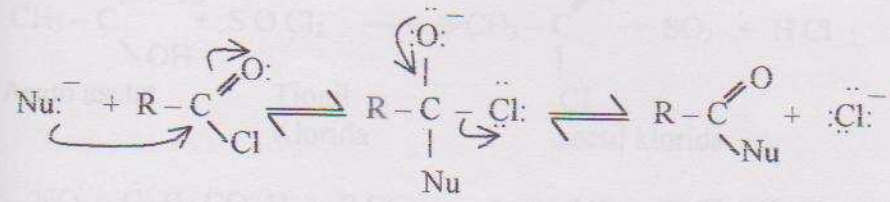
Substitusi nukleofil pada gugus karbonil

Jika substitusi nukleofil terjadi pada aldehid atau keton, maka gugus pergi harus suatu hidrida atau karbonion. Anion ini sangat tidak mantap karena merupakan basa konjugasi asam yang sangat lemah.



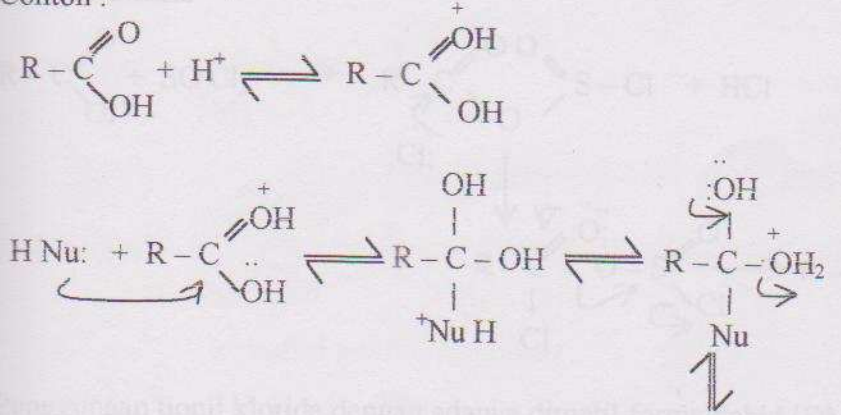
Sebaliknya, senyawa golongan asam karboksilat mempunyai gugus pergi yang lebih baik.

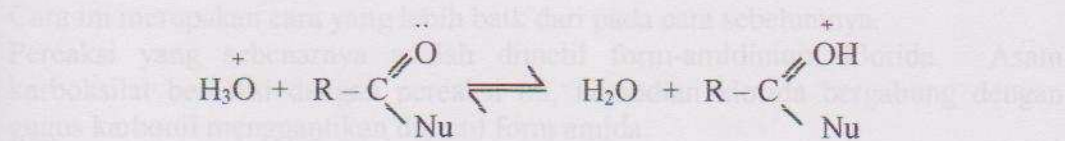
Contoh :



Penambahan proton meningkatkan kemampuan suatu gugus untuk pergi.

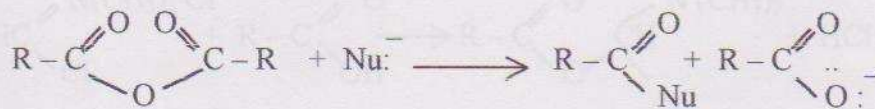
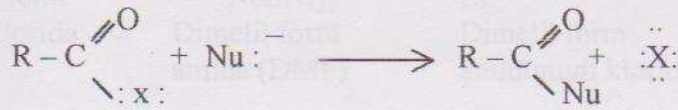
Contoh :





Asam Halida dan Anhidrida

Asam halida dan anhidrida adalah turunan asam karboksilat yang paling mudah bereaksi.

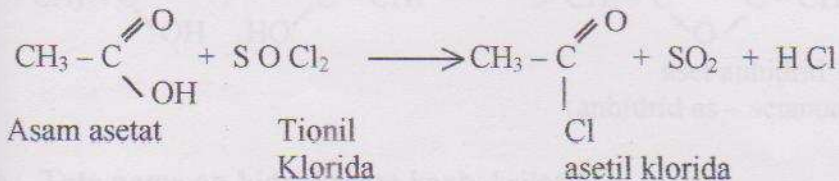


Asil halida pada umumnya lebih reaktif dari pada anhidrid. Hal itu sebagian dapat merupakan akibat gugus perginya.

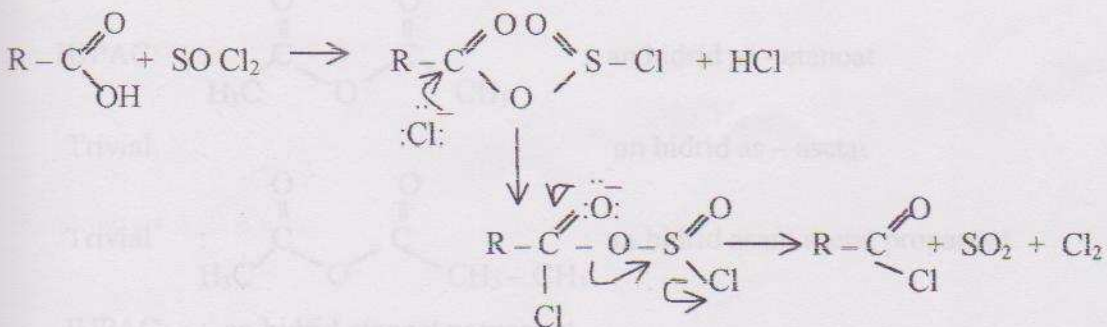
Pembuatan asil halida

Asil klorida dibuat dari asam karboksilat dengan cara substitusi klorida untuk menggantikan gugus hidroksil.

Untuk mendapatkan asil klorida yang lebih reaktif, maka digunakan PCl_3 / PCl_5 atau SOCl_2



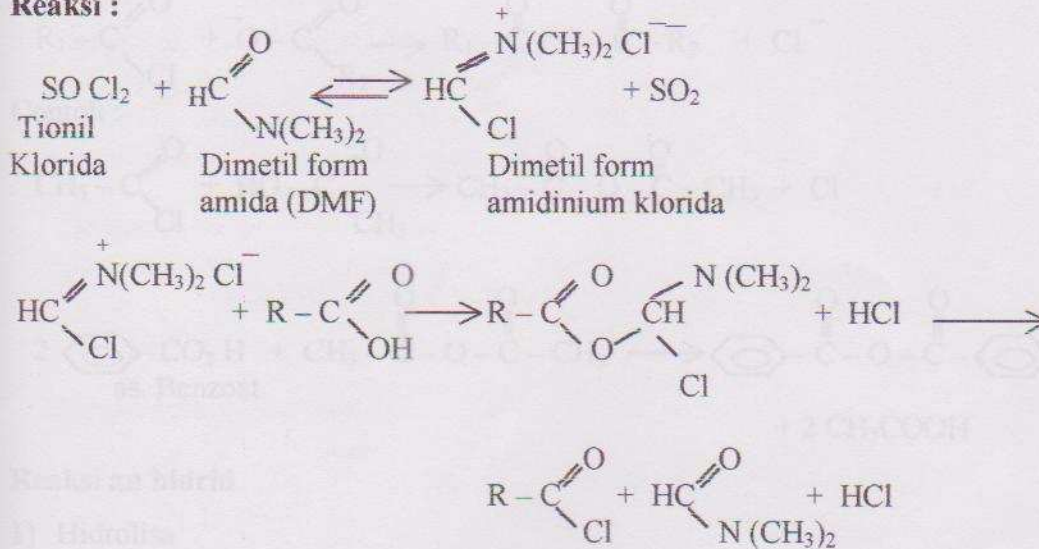
Adisi eliminasi



Penggunaan tionil klorida dengan adanya dimetil formaldehid (DMF) merupakan cara yang baru untuk membuat asil klorida.

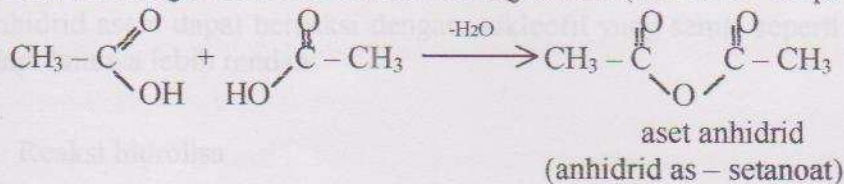
Cara ini merupakan cara yang lebih baik dari pada cara sebelumnya. Pereaksi yang sebenarnya adalah dimetil form-amidinium klorida. Asam karboksilat bereaksi dengan pereaksi ini, kemudian klorida bergabung dengan gugus karbonil menggantikan dimetil form amida.

Reaksi :



4. An hidrid asam karboksilat

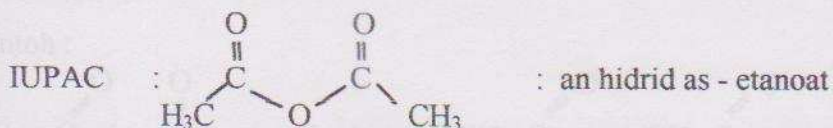
Suatu anhidrid asam karboksilat mempunyai struktur dua molekul asam karboksilat dengan satu molekul air tak digunakan (anhidrid = tanpa air).



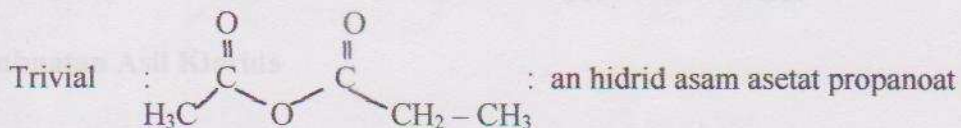
a. Tata nama an hidrid asam karboksilat

An hidrid diberi nama dengan menambahkan kata anhidrid di depan nama asam karboksilat.

Contoh :



Trivial : an hidrid as - asetat

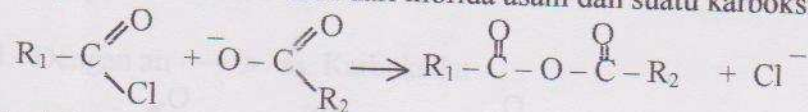


IUPAC : an hidrid etanoat propanoat

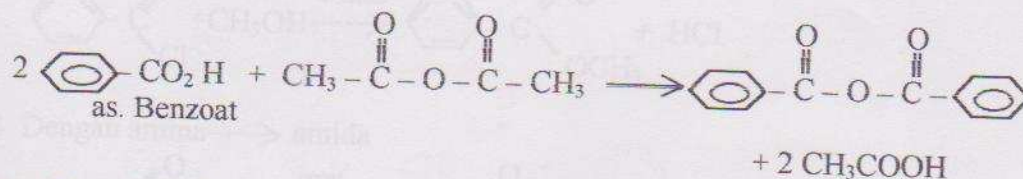
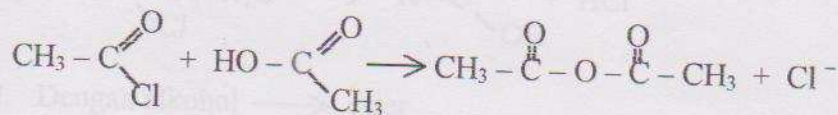
Pembuatan an hidrid

An hidrid asam tak dapat dibuat langsung dari asam karboksilat induknya, tetapi harus dibuat dari derivat asam karboksilat yang lebih reaktif.

Satu jalur ke anhidrid ialah dari klorida asam dan suatu karboksilat.



Contoh :



Reaksi an hidrid

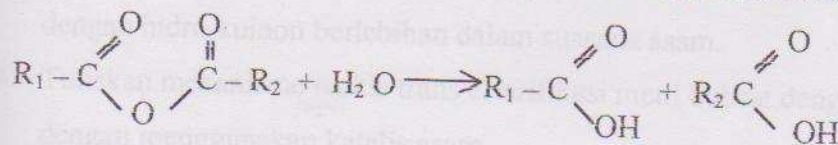
- 1) Hidrolisa
- 2) Reaksi dengan alkohol dan fenol
- 3) Reaksi dengan amonia dan amina

An hidrid asam lebih reaktif daripada asam karboksilatnya, dan dapat digunakan untuk mensintesis keton, ester atau amida.

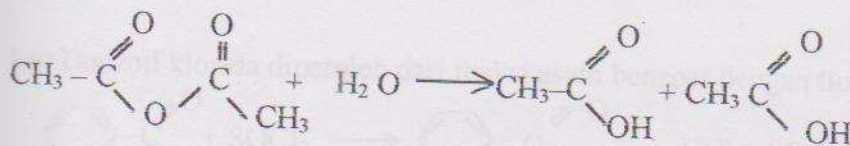
Anhidrid asam dapat bereaksi dengan nukleofil yang sama, seperti klorida asam, tetapi lainnya lebih rendah.

1. Reaksi hidrolisa

An hidrid bereaksi dengan air untuk menghasilkan asam karboksilat.

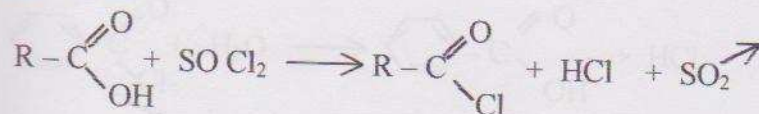


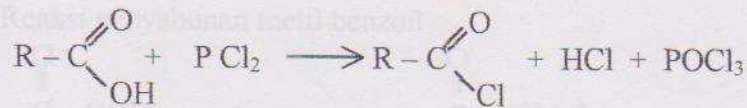
Contoh :



Pembuatan Asil Klorida

Secara umum :



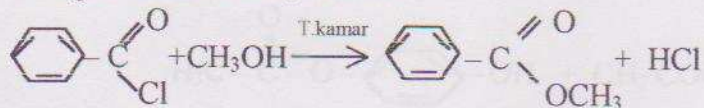


Beberapa Reaksi

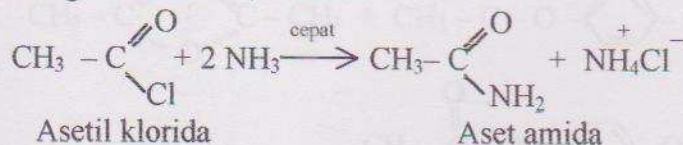
1. Dengan air \longrightarrow as. Karboksilat



2. Dengan alkohol \longrightarrow ester



3. Dengan amina \longrightarrow amida



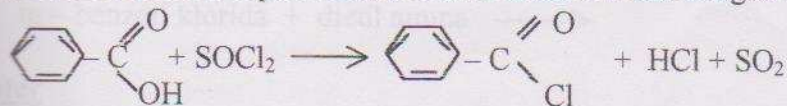
Tugas I

Soal :

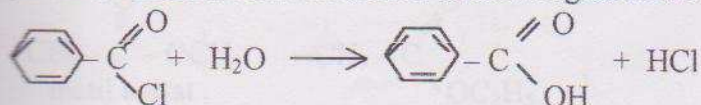
- Tuliskan persamaan reaksi dalam pembuatan benzoil klorida. Hasilnya kemudian dihidrolisis dengan air.
- Tuliskan persamaan reaksi dalam reaksi penyabunan metil benzoil.
- Tuliskan persamaan reaksi bila anhidrida asam asetat berlebih direaksikan dengan hidro kuinon berlebihan dalam suasana asam.
- Tuliskan mekanisme reaksi trans esterifikasi metil butirat dengan etanol dengan menggunakan katalis asam.

Jawab :

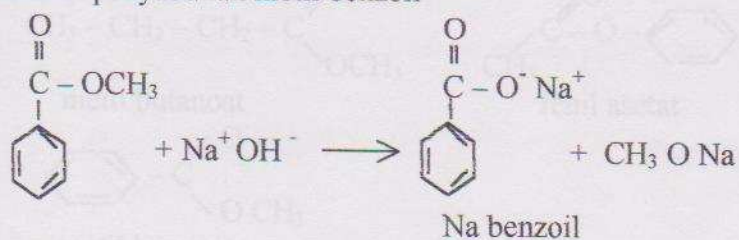
- 1.a) Benzoil klorida diperoleh dari reaksi asam benzoat dengan tionil klorida.



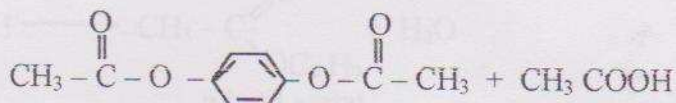
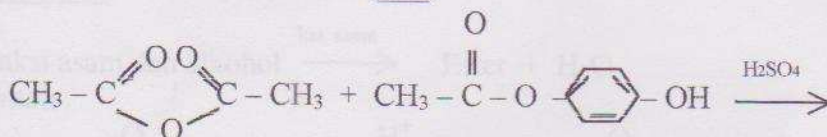
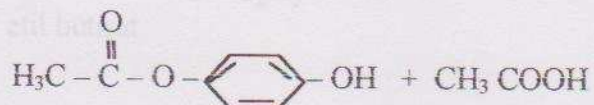
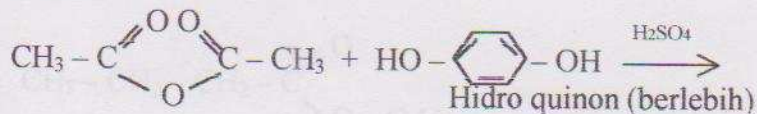
- b) Benzoil klorida bila dihidrolisis akan menghasilkan as benzoat.



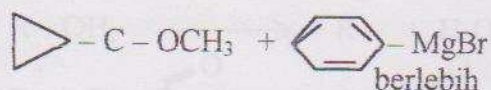
2. Reaksi penyabunan metil benzoil



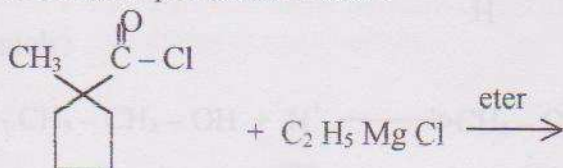
3. Jawab :

**Tugas II**

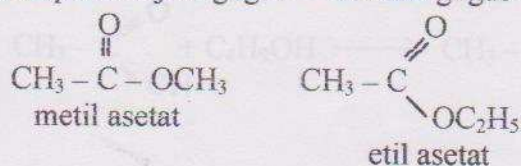
1. Tuliskan struktur alkohol (tersier) yang diperoleh dari :

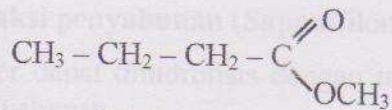


2. Selesaikan persamaan reaksi :

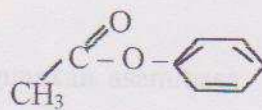
3. Tuliskan persamaan reaksi apabila siklo heksena sianida direaksikan dengan $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ dalam eter, kemudian hasilnya dihidrolisis.4. Reaksikan :
m - benzoil klorida + dietil amina $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ **Ester**

Ester diperoleh jika gugus -OH dan gugus karboksil diganti dengan OH.

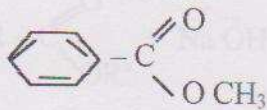




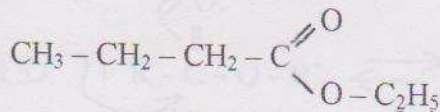
metil butanoat



fenil asetat



metil benzoat

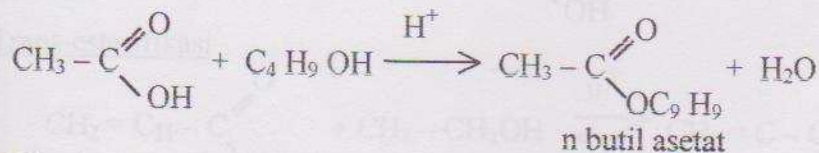


etil butirat

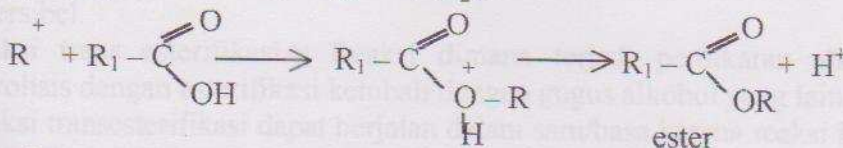
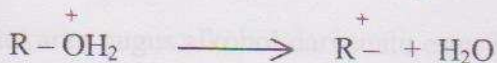
Esterifikasi

Reaksi asam dan alkohol $\xrightarrow{\text{kat. asam}}$ Ester + H₂O

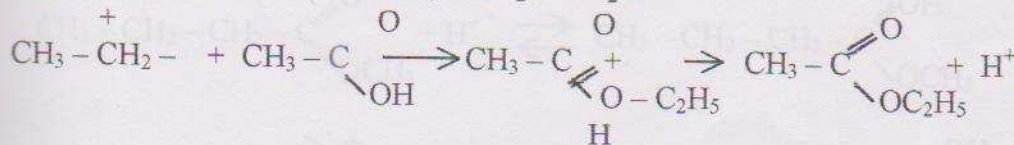
Contoh :



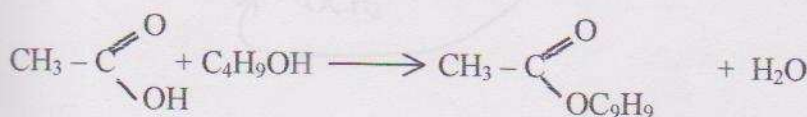
Mekanisme :



Contoh :

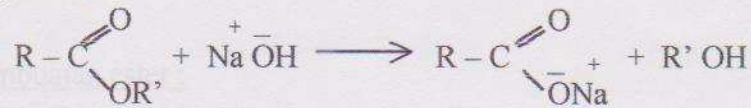


Asam asetat + n butil alkohol \longrightarrow butil asetat + H₂O

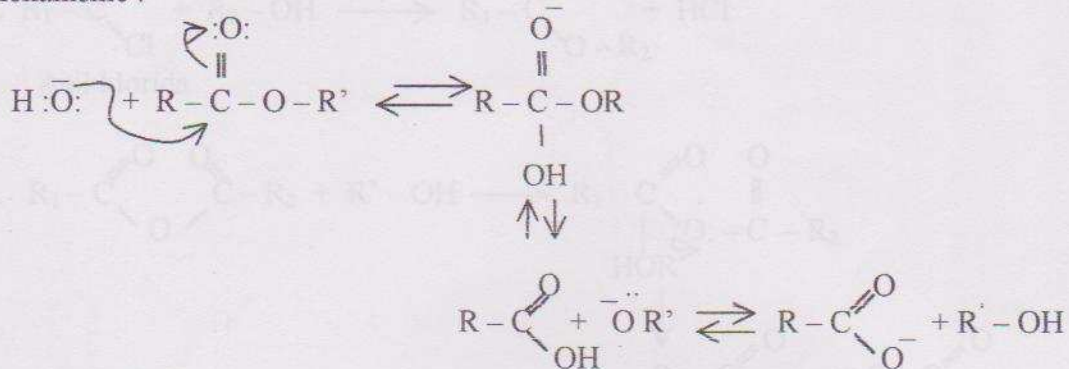


Reaksi penyabunan (Saponifikasi)

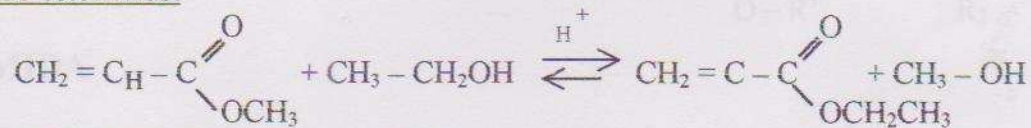
Ester dapat dihidrolisis dengan menggunakan asam/basa. Dengan basa disebut penyabunan.



Mekanisme :



Trans-esterifikasi



metil propenoat
(metil akrilasi)

berlebih

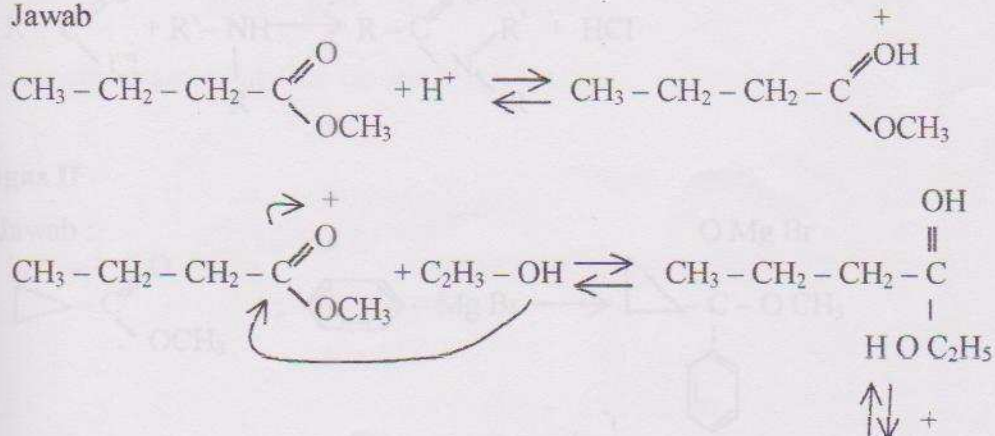
Pertukaran gugus alkohol dari suatu ester berjalan dalam larutan asam/basa secara reversibel.

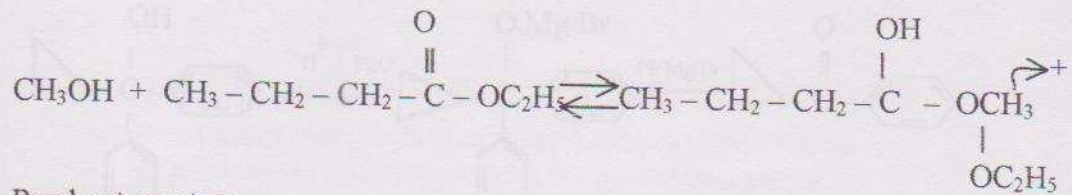
Reaksi trans esterifikasi : Reaksi dimana terjadi pertukaran alkohol akibat hidrolisis dengan esterifikasi kembali dengan gugus alkohol yang lain.

Reaksi transesterifikasi dapat berjalan dalam asam/basa karena reaksi ini reversibel maka alkohol dibuat dengan berlebihan.

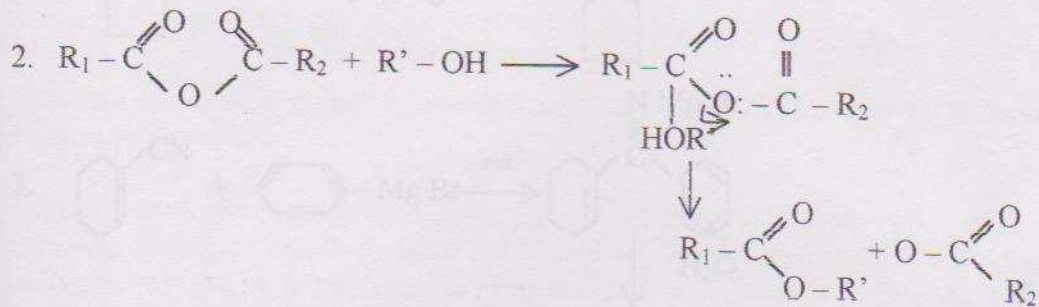
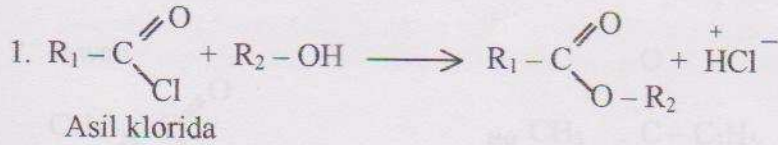
Tugas

4. Jawab



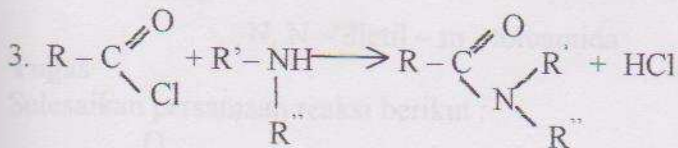
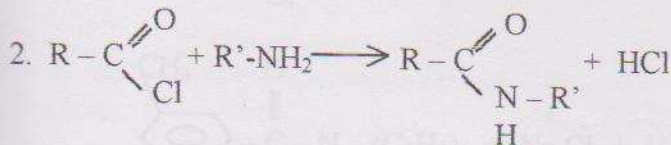
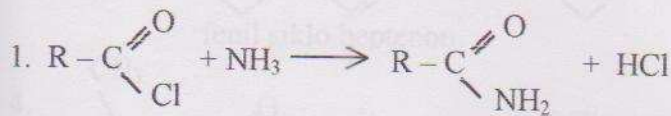


Pembuatan ester :



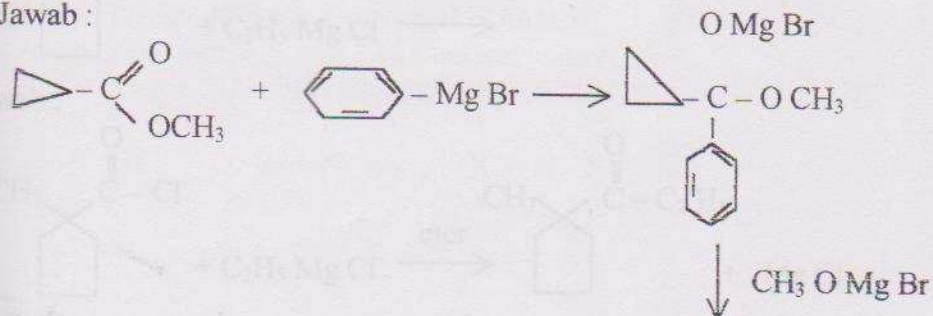
AMIDA

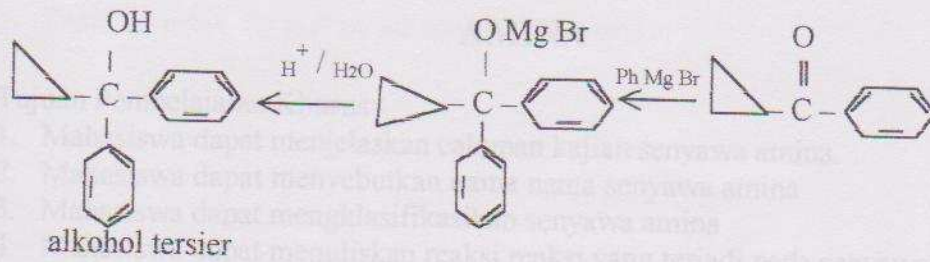
Pembuatan :



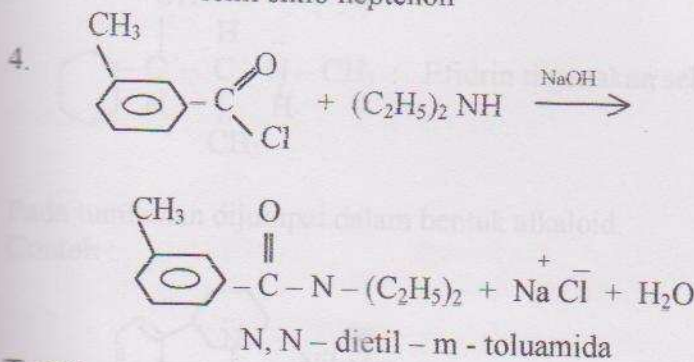
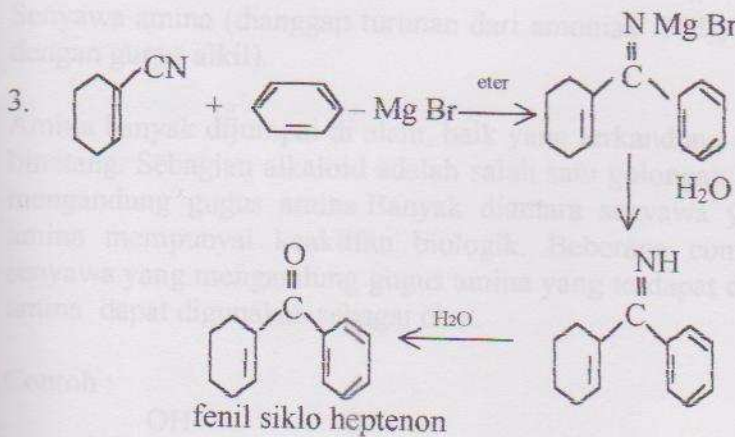
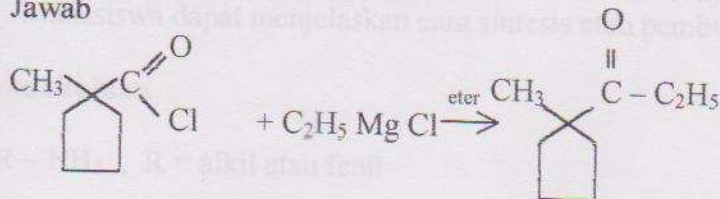
Tugas II

1. Jawab :



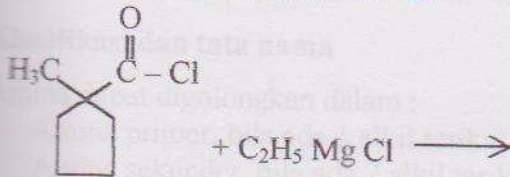


2. Jawab

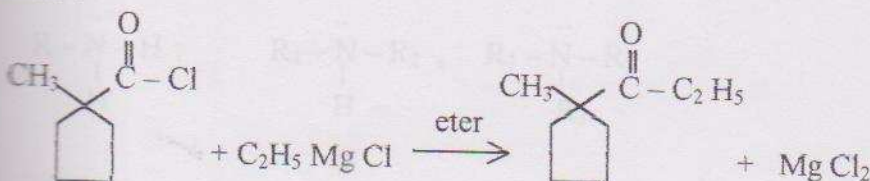


Tugas

Selesaikan persamaan reaksi berikut :



Jawab :



AMINA

Tujuan Pembelajaran Khusus:

1. Mahasiswa dapat menjelaskan cakupan kajian senyawa amina.
2. Mahasiswa dapat menyebutkan nama-nama senyawa amina
3. Mahasiswa dapat mengklasifikasikan senyawa amina
4. Mahasiswa dapat menuliskan reaksi-reaksi yang terjadi pada senyawa amina
5. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat-sifat fisik dari senyawa amina
6. Mahasiswa dapat menjelaskan cara sintesis atau pembuatan senyawa amina

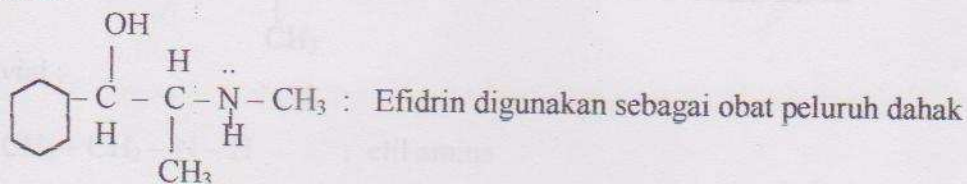
Pendahuluan

$R - NH_2$; R = alkil atau fenil

Senyawa amina (dianggap turunan dari amoniak NH_3 , dimana 1 atom H diganti dengan gugus alkil).

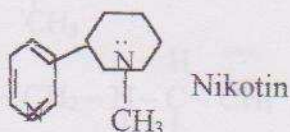
Amina banyak dijumpai di alam, baik yang terkandung dalam tumbuhan maupun binatang. Sebagian alkaloid adalah salah satu golongan senyawa hasil alam yang mengandung gugus amina. Banyak diantara senyawa yang mengandung gugus amina mempunyai keaktifan biologik. Beberapa contoh dibawah ini adalah senyawa yang mengandung gugus amina yang terdapat di alam. Beberapa senyawa amina dapat digunakan sebagai obat.

Contoh :



Pada tumbuhan dijumpai dalam bentuk alkaloid.

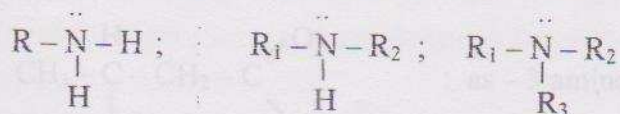
Contoh :



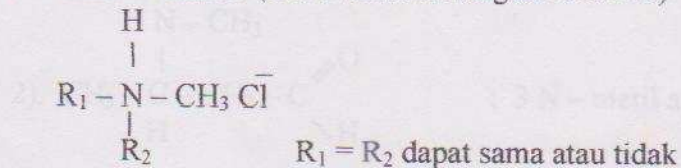
Klasifikasi dan tata nama

Amina dapat digolongkan dalam :

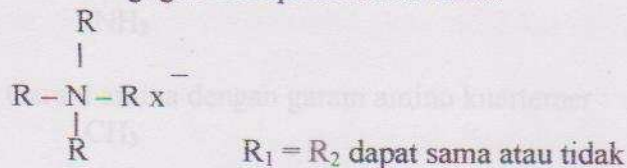
- Amina primer, bila ada 1 alkil terikat pada N
- Amina sekunder, bila ada 2 alkil terikat pada N
- Amina tersier, bila ada 3 alkil terikat pada N



- Garam Amina (bila N masih mengikat atom H)



- Garam amonium kuarterner, bila dalam N sudah tidak mengikat atom H lagi atau ke 4 gugus merupakan suatu alkil.

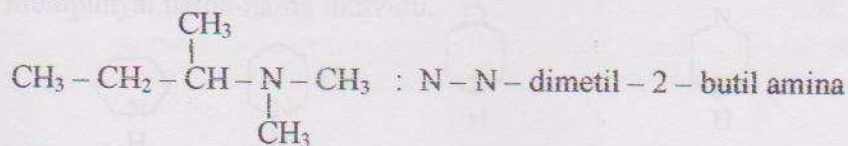


Tata nama :

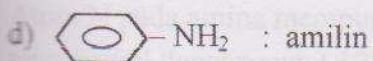
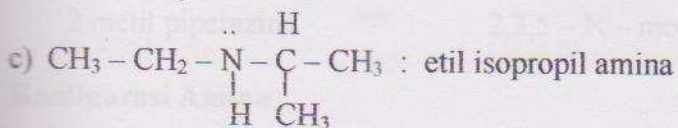
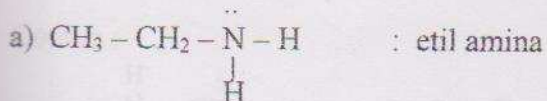
Amina sederhana yaitu amina yang mengandung gugus alkil yang sama, secara trivial namanya diawali oleh nama alkilnya kemudian diakhiri dengan kata amina.

Contoh:

IUPAC:

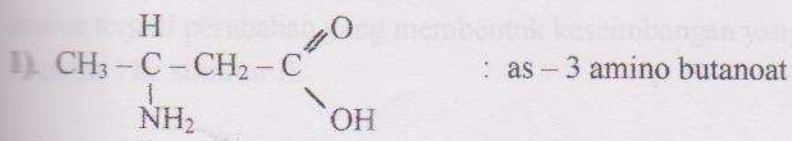


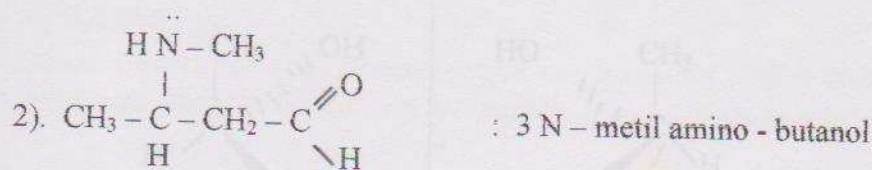
Trivial :



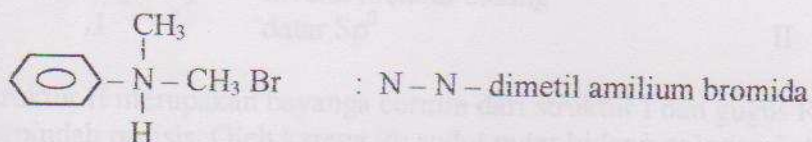
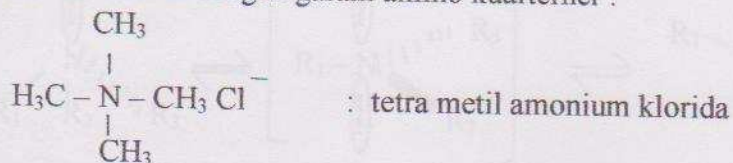
Jika ada gugus fungsional yang lebih tinggi dalam urutan prioritas tata nama, gugus NH₂ = gugus amino.

Contoh :

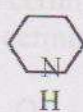




- Garam amina dengan garam amino kuarterner :



- Senyawa-senyawa Amina heterosiklik non aromatik pada umumnya mempunyai nama-nama individu.



Prolidina



Piperidina

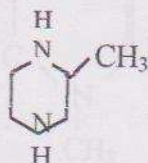


Morfolina

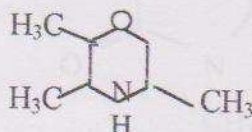


Piperatina

Contoh :



2 metil piperazina

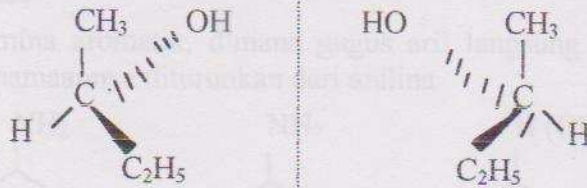


2,3,5 - N - metil morfolina

Konfigurasi Amina

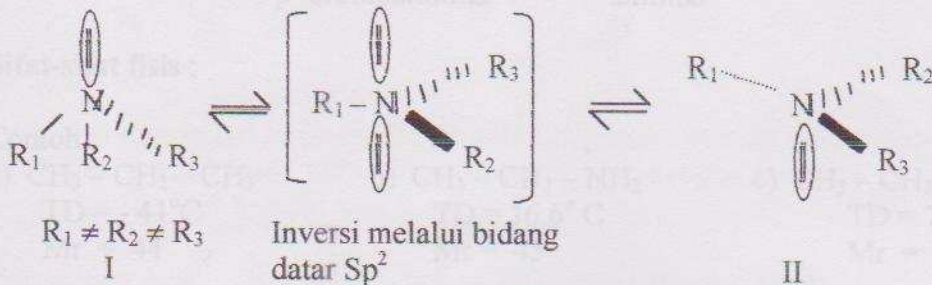
Atom N pada amina mempunyai orbital hibrida sp^3 dan bentuk molekulnya adalah tetra hedral dengan sudut 108° .

Untuk amina tersier dimana ketiga gugus alkilnya berbeda seharusnya bersifat optis aktif, karena mempunyai pusat kiral yaitu atom N, tetapi kenyataannya amina tersier tersebut tidak optis aktif. Hal ini disebabkan karena pada amina tersier terjadi perubahan yang membentuk keseimbangan yang sangat cepat dari struktur I ke struktur II.



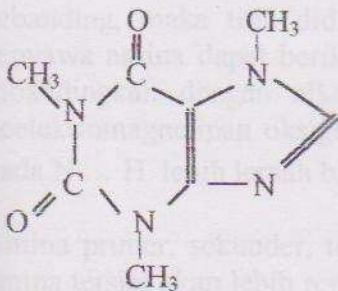
Atom C* adalah atom c kiral

Untuk senyawa-senyawa amina yang mengikat tiga gugus alkil yang berbeda:

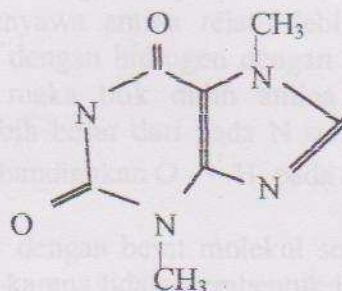


Struktur II merupakan bayangan cermin dari struktur I dan gugus R_1 dan R_3 saling berpindah posisi. Oleh karena itu sudut putar bidang polarisasi struktur I dan struktur II berlawanan dan sebagai akibatnya terjadi campuran rasemat dengan rotasasi optik sama dengan nol.

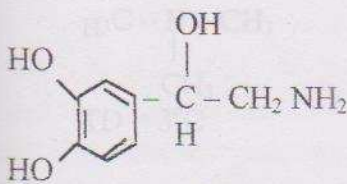
Bayangan cermin pada senyawa amina tidak dapat diisolasi karena adanya inversi bayangan cermin pada temperatur kamar melalui $N Sp^2$.



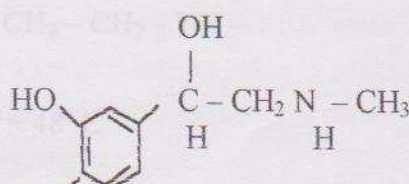
Kafeina
Pada teh/kopi



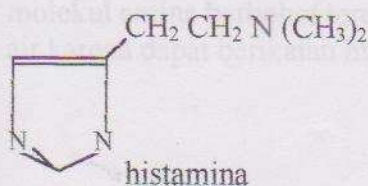
Treobromim
pada biji coklat



no repinefrina



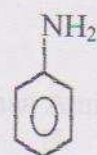
epinefrina
(adrenalina)



histamina

Tata nama :

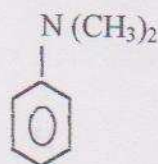
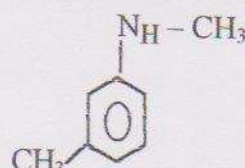
Untuk amina aromatik, dimana gugus aril langsung terikat pada gugus amino maka penamaannya diturunkan dari anilina.



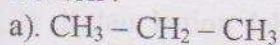
amilina



p- bromoamilina

N,N - dimetil
amilinam,n - dimetil
amilina**Sifat-sifat fisis :**

Contoh :



$$\text{TD} = -41^\circ\text{C}$$

$$\text{Mr} = 44$$



$$\text{TD} = 16,6^\circ\text{C}$$

$$\text{Mr} = 45$$



$$\text{TD} = 73^\circ\text{C}$$

$$\text{Mr} = 46$$

Titik didih :

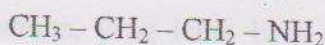
Alkana sebagai senyawa non polar mempunyai titik didih jauh lebih rendah dari pada titik didih amina, maupun alkohol yang bersifat polar. Tetapi amina mempunyai titik didih yang lebih rendah dari pada alkohol, walaupun amina juga mampu membentuk ikatan Hidrogen.

Senyawa amina bila dibandingkan dengan senyawa alkana (non polar) dengan Mr sebanding, maka titik didih senyawa amina relatif lebih tinggi, karena pada senyawa amina dapat berikatan dengan hidrogen dengan sesamanya, tetapi jika dibandingkan dengan alkohol maka titik didih amina lebih rendah karena keelektromagnetipan oksigen lebih besar dari pada N sehingga ikatan hidrogen pada N ... H lebih lemah bila dibandingkan O - - H pada alkohol.

Amina primer, sekunder, tersier dengan berat molekul sepadan, maka titik didih amina tersier akan lebih rendah, karena tidak membentuk ikatan hidrogen dengan sesamanya.



$$\text{TD} = 3^\circ\text{C}$$



$$\text{TD} = 48^\circ\text{C}$$

Kelarutan

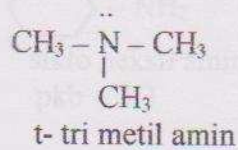
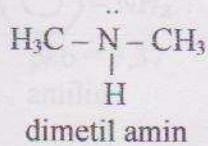
Untuk molekul amina berbobot terendah baik amina primer, sekunder, tersier larut dalam air karena dapat berikatan hidrogen dengan air.

Karena kationnya terstabilkan oleh atom C, sehingga disebabkan ke gugus alkil yang disebelahnya sehingga, metil amina bersifat lebih stabil dari basanya.

Sebaliknya apabila amina mengikat gugus penarik elektron, maka akan terjadi pengaruh induksi negatif dan sifat kebasaannya akan turun.

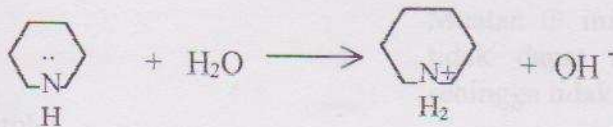
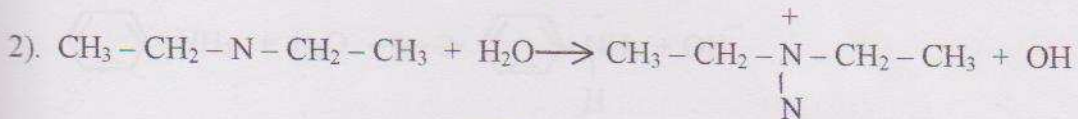
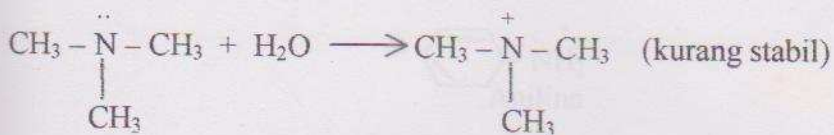
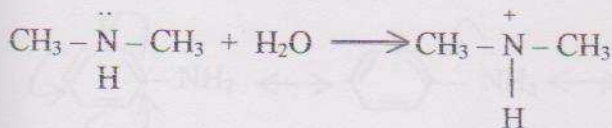
2). Solvasi :

Contoh :



Yang bersifat lebih basa adalah dimetil amin dibanding t-amina, karena pada t-amina adanya halangan ruang sterik yang besar bagi pelarut untuk menyebarkan muatan dari kation.

Contoh :



Lebih bersifat asam bila dibandingkan dengan dietil amin

3. Hibridisasi



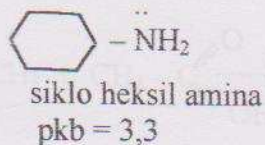
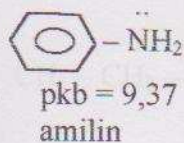
Piridin
pkb = 8,75



Piperidin
pkb = 2,98

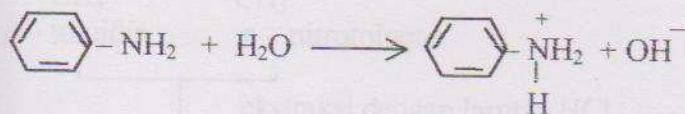
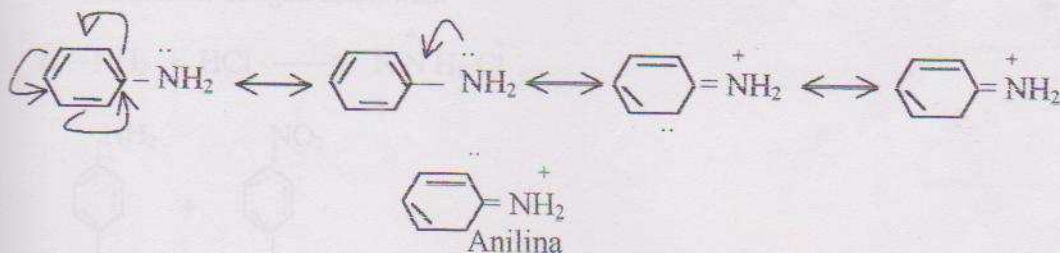
Jadi piperidin lebih basa dibandingkan dengan piridin, karena atom H piperidin pada hibridisasi Sp^3 , sehingga pasangan elektron di N terikat kurang kuat dibanding pasangan elektron di N pada piridin, sehingga kedua elektron pada piperidin semakin mudah untuk disumbangkan.

4. Resonansi



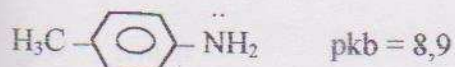
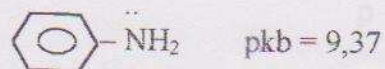
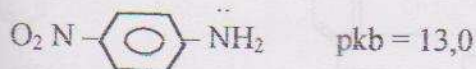
Anilina kurang bersifat basa jika dibandingkan dengan siklo heksil amina, karena kedua elektron di N (anilina) terdelokalisasi ke cincin benzena melalui resonansi sehingga kedua elektron di N semakin sukar untuk disumbangkan ke atom lain.

Resonansinya :



Muatan \oplus ini sangat tidak disukai karena tidak dapat dibentuk ke cincin benzen, sehingga tidak disukai.

Contoh :

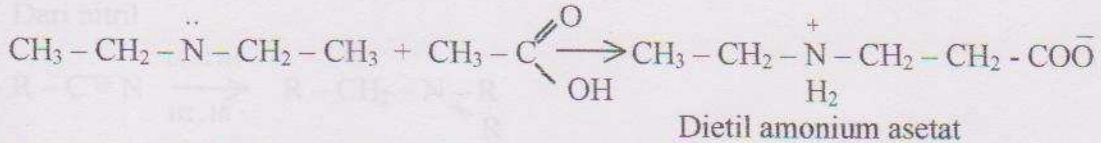
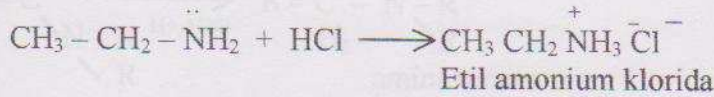


Reaksi-Reaksi Amina

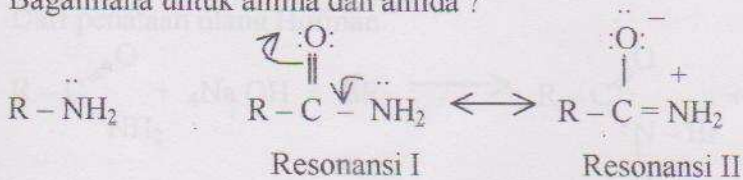
1. Garam Amina

Amina + asam mineral atau asam karboksilat \longrightarrow garam amina

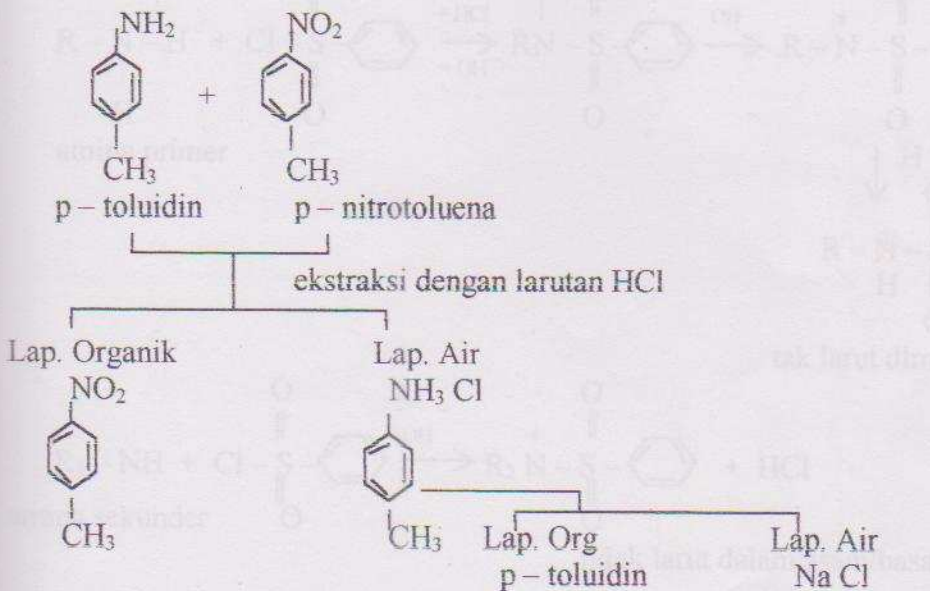
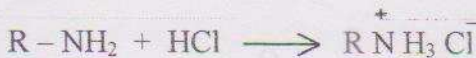
Contoh :



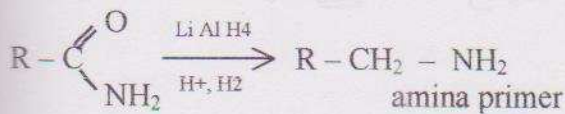
- Bagaimana untuk amina dan amida ?

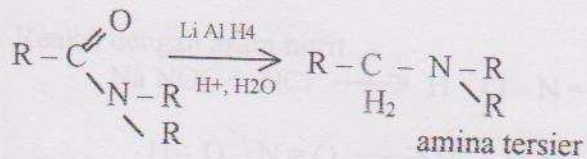
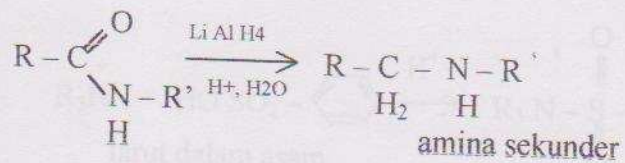


- Reaksi amina dengan asam kuat

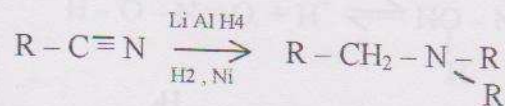


Pembuatan amina dengan reduksi

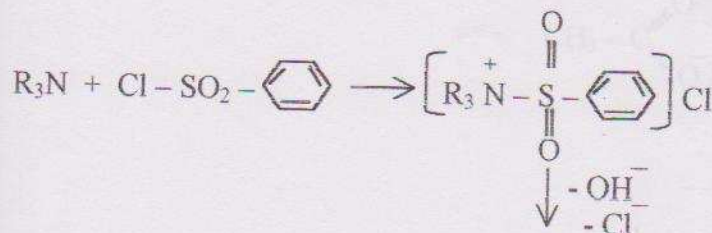
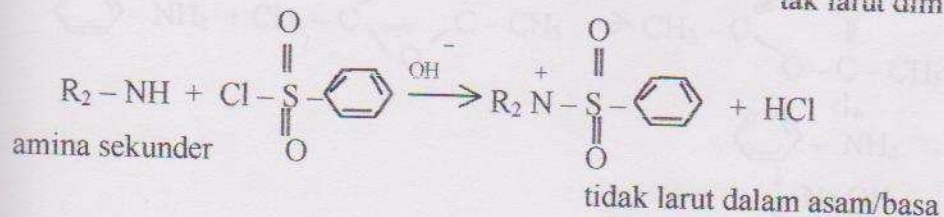
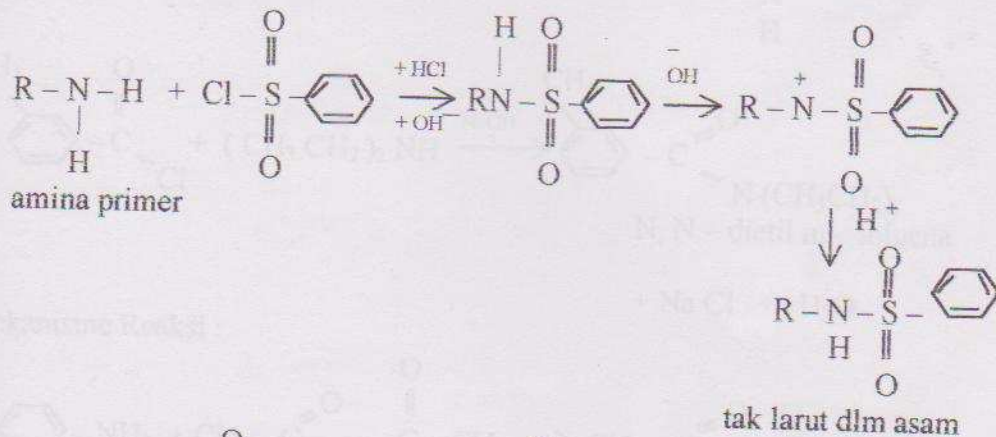
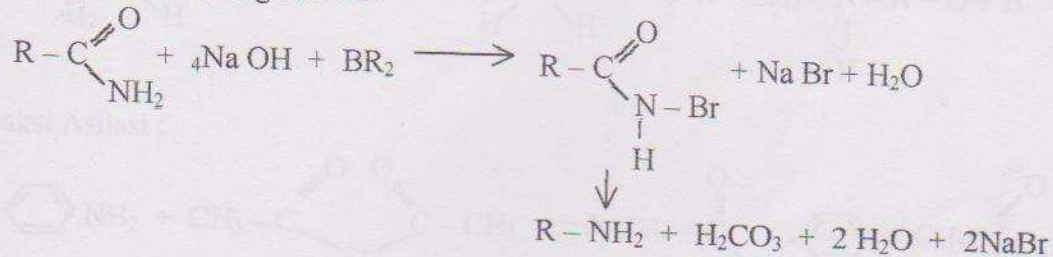


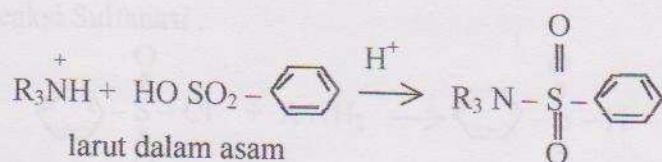


- Dari nitril

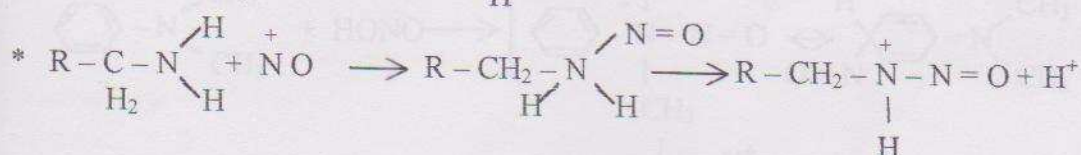
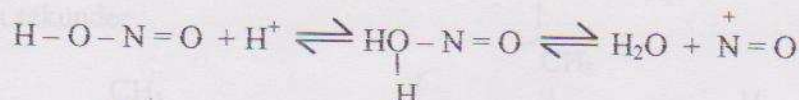


- Dari penataan ulang Hofman

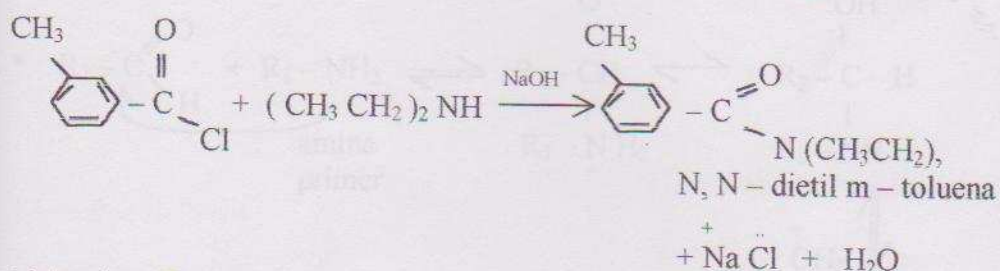
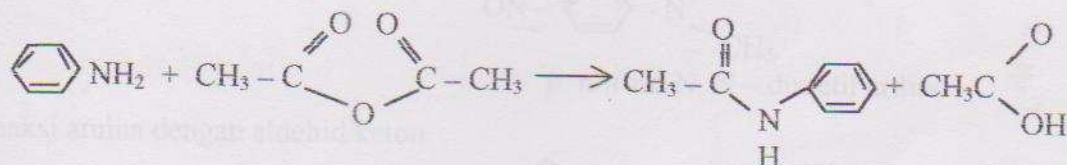




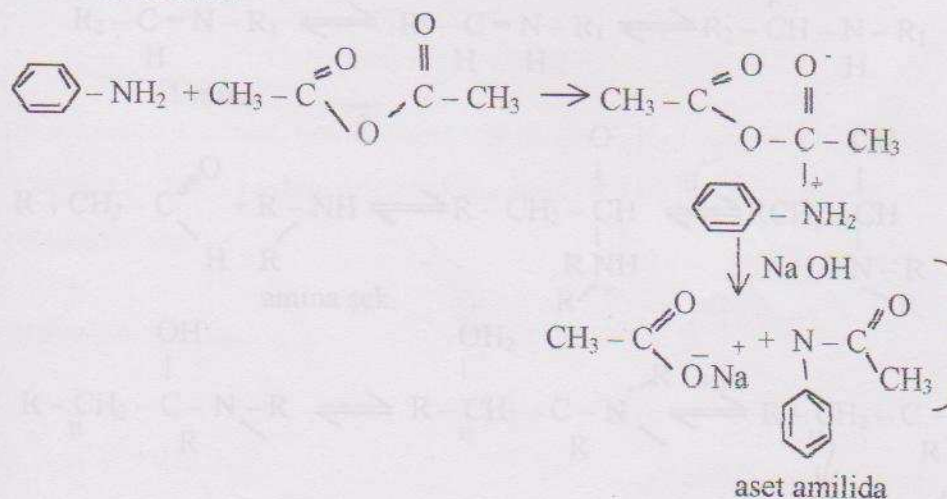
Reaksi dengan asam nitrit



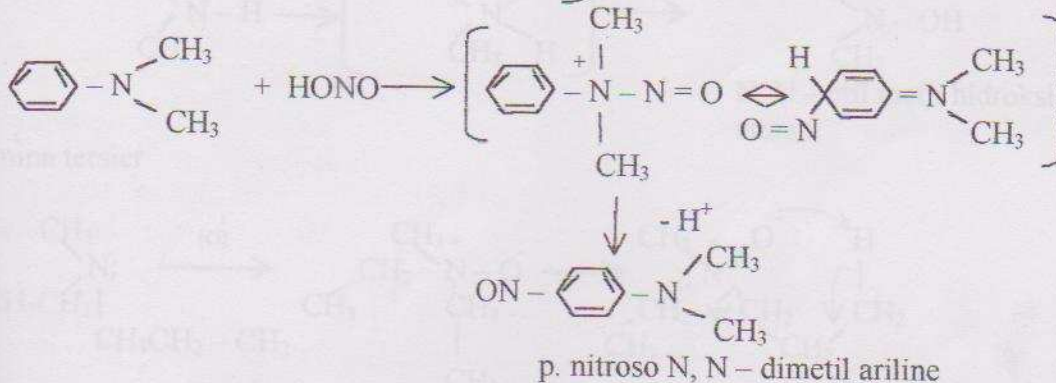
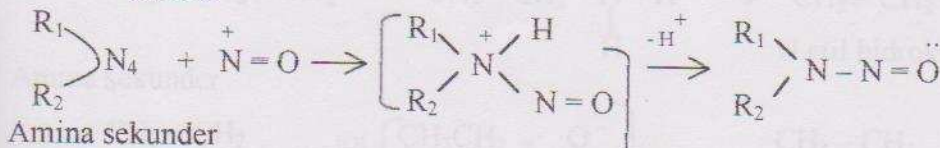
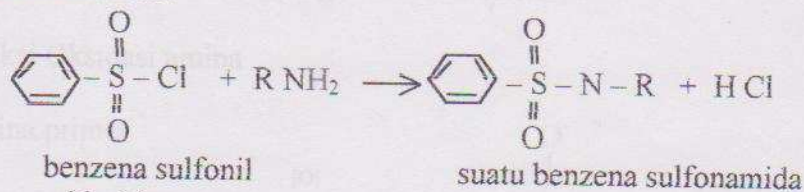
Reaksi Asilasi :



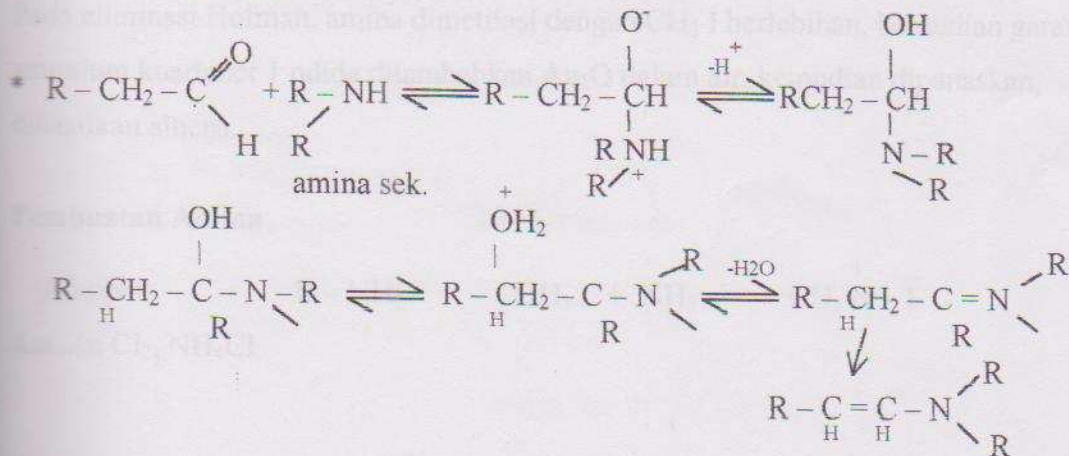
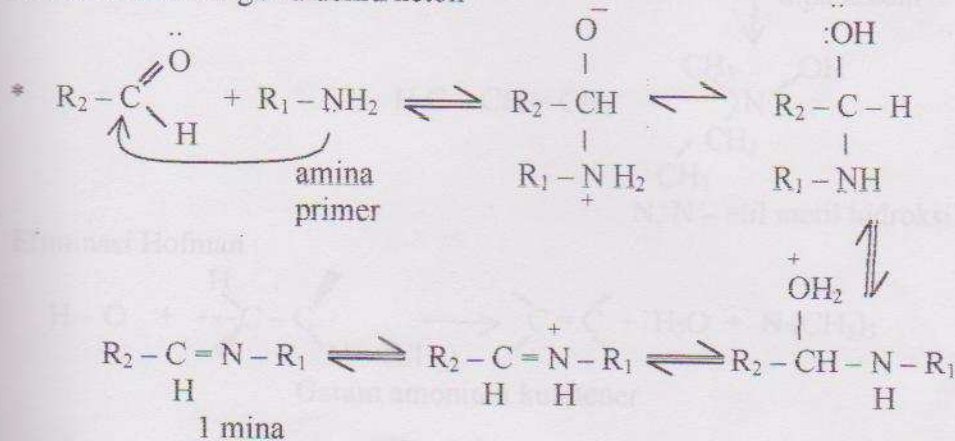
Mekanisme Reaksi :



Reaksi Sulfanasi :



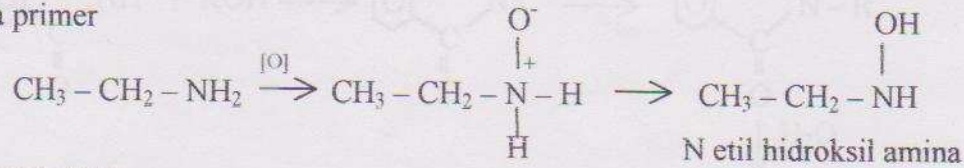
Reaksi amina dengan aldehyd/keton



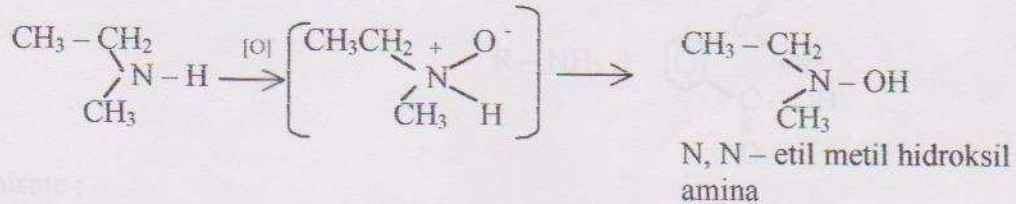
* Amina tersier \longrightarrow dengan aldehid/keton

Reaksi Oksidasi amina

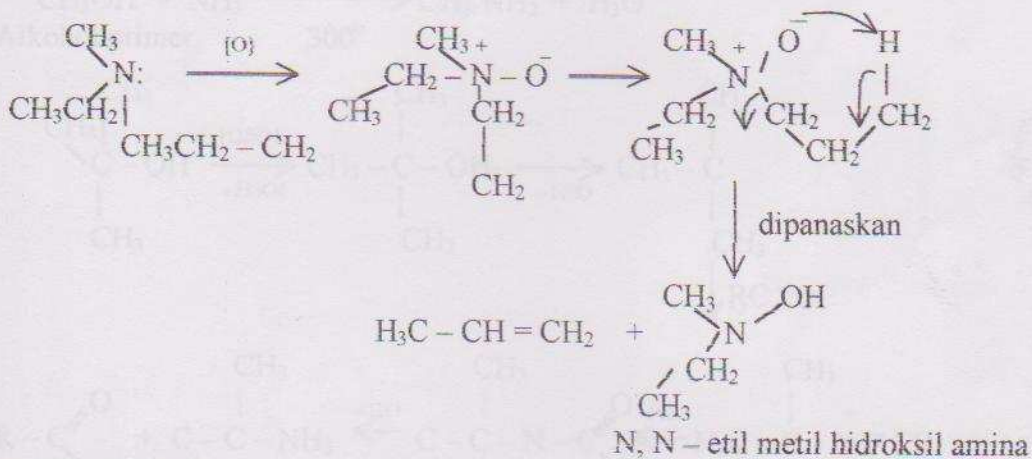
Amina primer



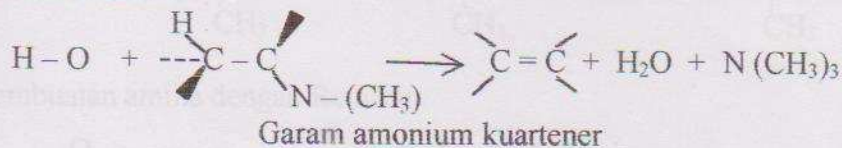
Amina sekunder



Amina tersier



Eliminasi Hofman

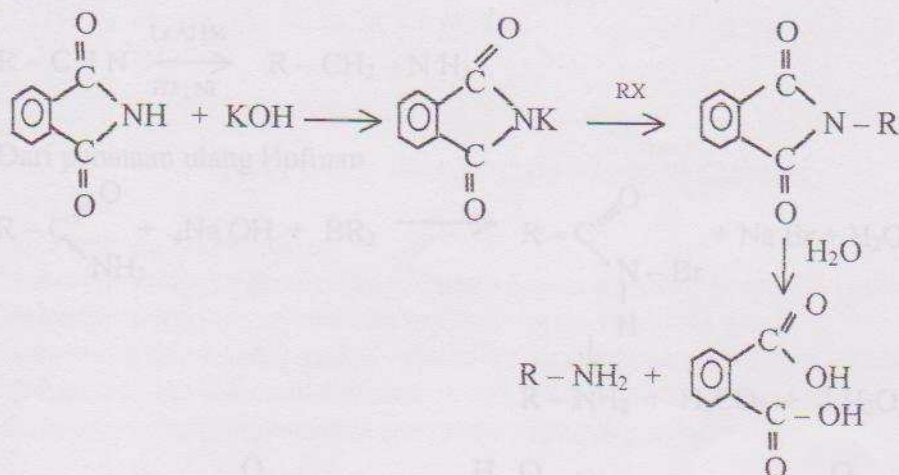


Pada eliminasi Hofman, amina dimetilasi dengan CH_3I berlebihan, kemudian garam amonium kuartener 1 odida ditambahkan Ag_2O dalam air, kemudian dipanaskan, dihasilkan alkena.

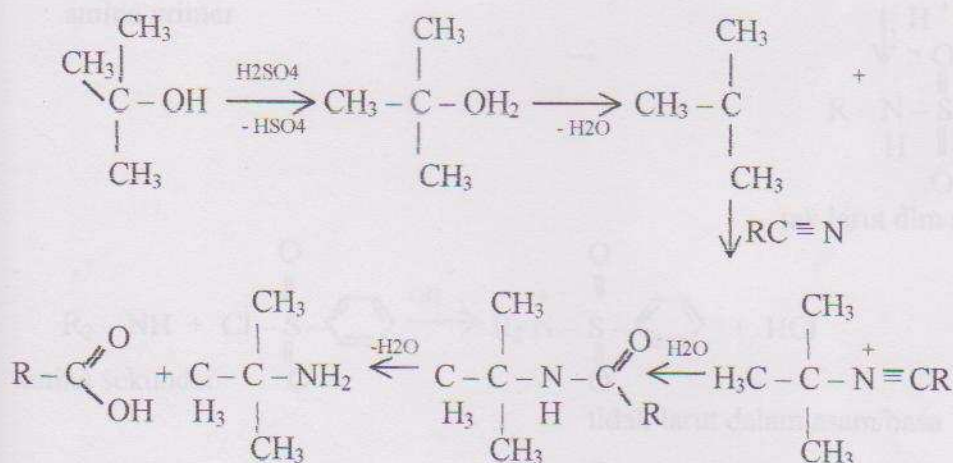
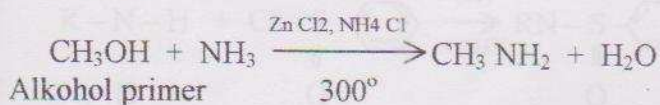
Pembuatan Amina



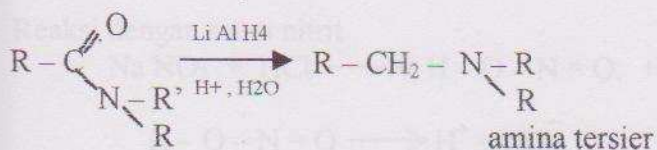
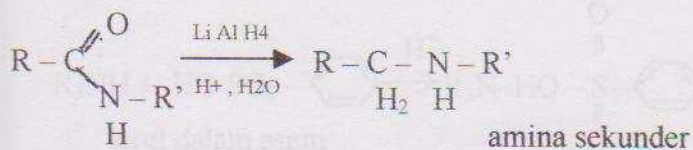
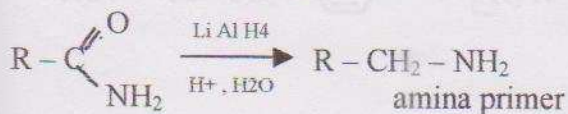
Misal :



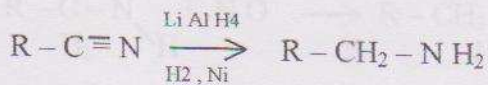
Mekanisme :



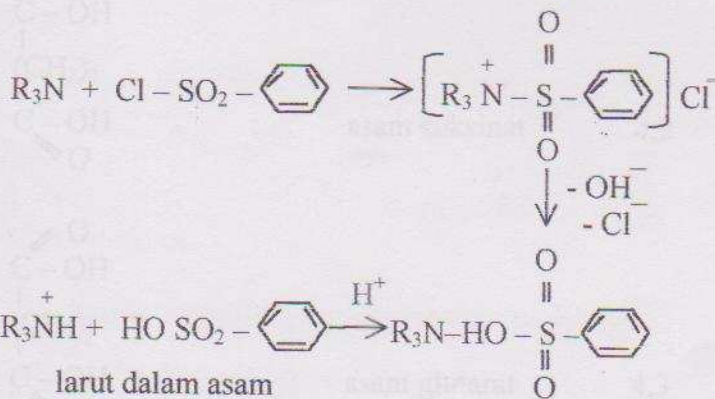
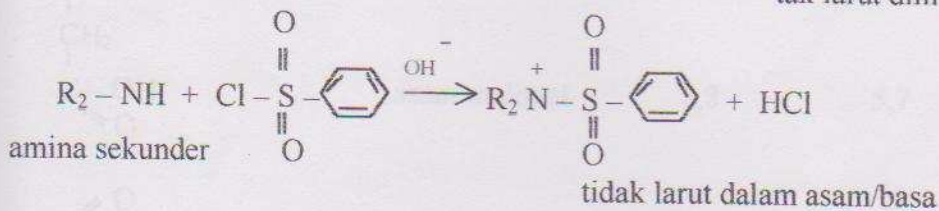
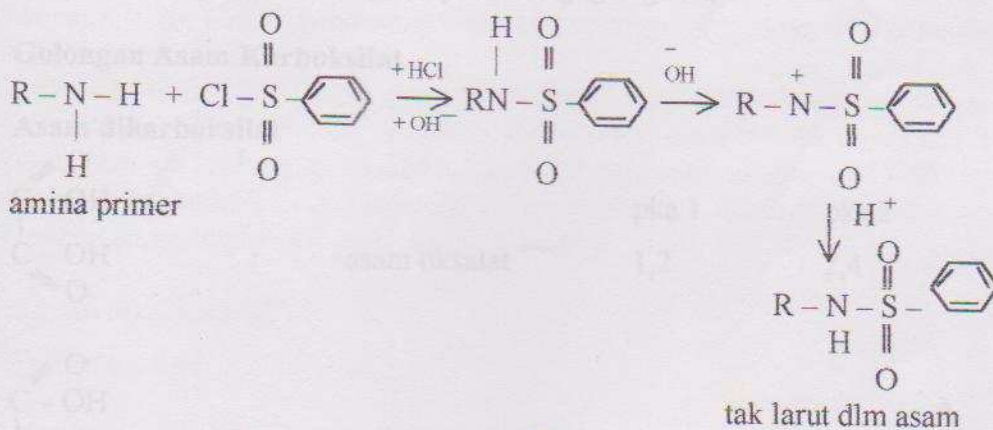
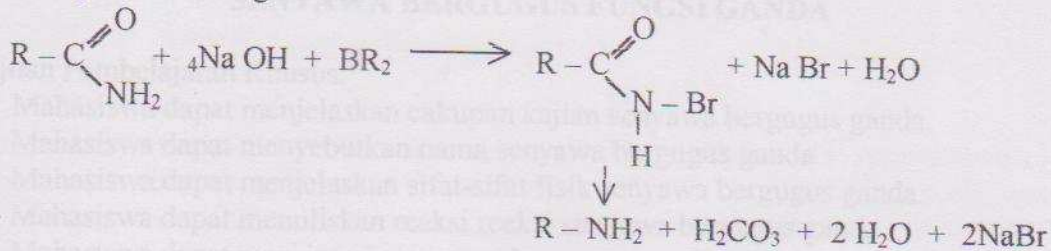
Pembuatan amina dengan Reduksi



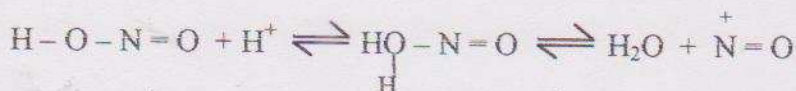
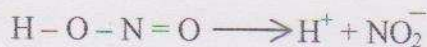
- Dari nitril

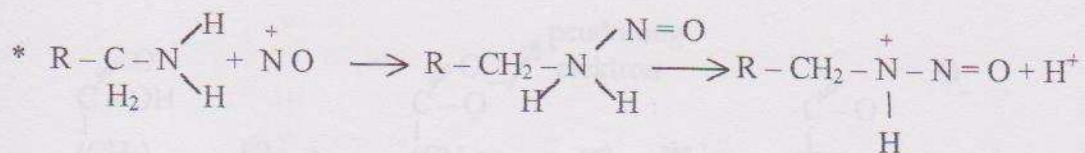


- Dari penataan ulang Hofman



Reaksi dengan asam nitrit





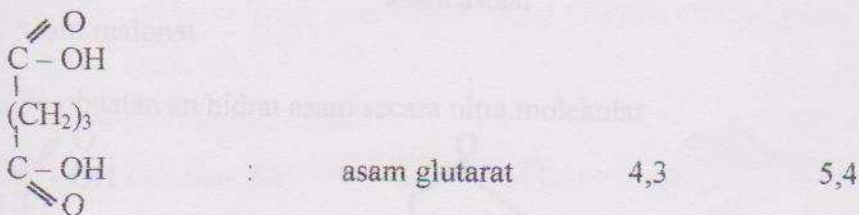
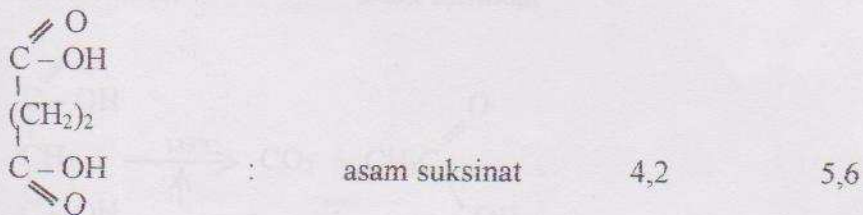
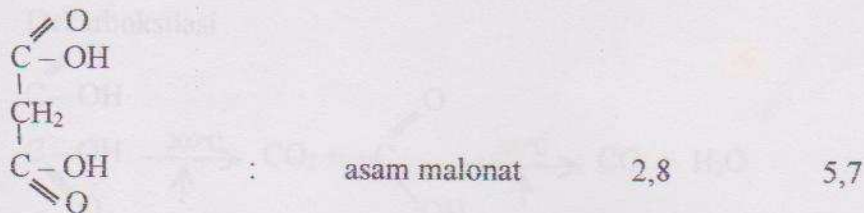
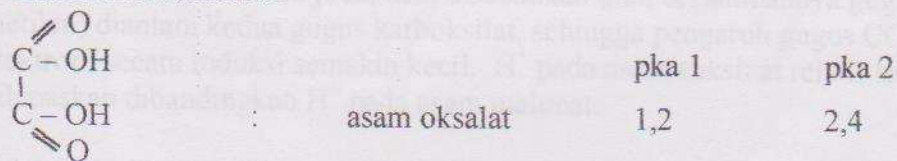
SENYAWA BERGUGUS FUNGSI GANDA

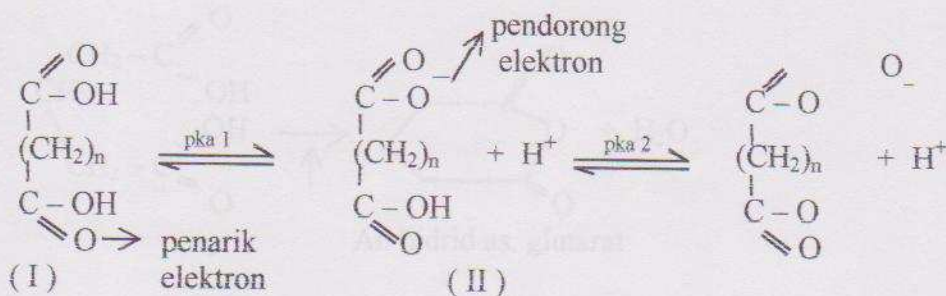
Tujuan Pembelajaran Khusus:

1. Mahasiswa dapat menjelaskan cakupan kajian senyawa bergugus ganda.
2. Mahasiswa dapat menyebutkan nama senyawa bergugus ganda.
3. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat-sifat fisik senyawa bergugus ganda.
4. Mahasiswa dapat menuliskan reaksi reaksi senyawa bergugus ganda.
5. Mahasiswa dapat mensintesis senyawa bergugus ganda.

A. Golongan Asam Karboksilat

1. Asam dikarboksilat



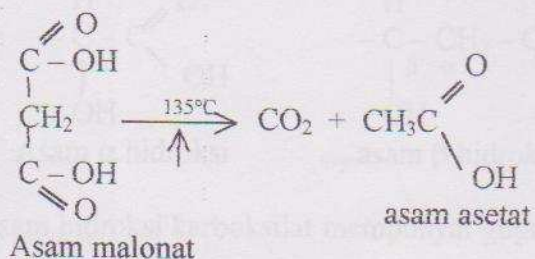
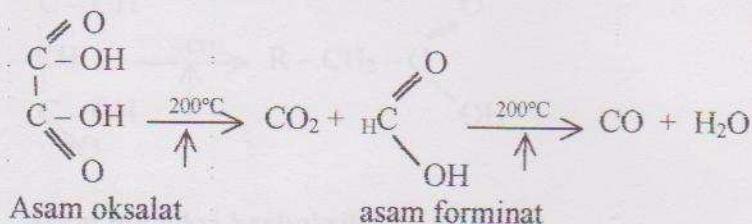


$pka_1 < pka_2$; senyawa I lebih bersifat asam dari pada senyawa II. H^+ pada senyawa I lebih mudah dilepaskan dari pada H^+ pada senyawa II. Hal ini disebabkan oleh gugus COOH (penarik elektron) secara induksi, sehingga kerapatan elektron di H (pada ikatan OH) semakin berkurang dan H^+ mudah dilepaskan. Sedangkan $pka_2 > pka_1$, hal ini disebabkan gugus COO^- (pendorong elektron), sehingga kerapatan di H semakin besar dan H^+ semakin sukar dilepaskan.

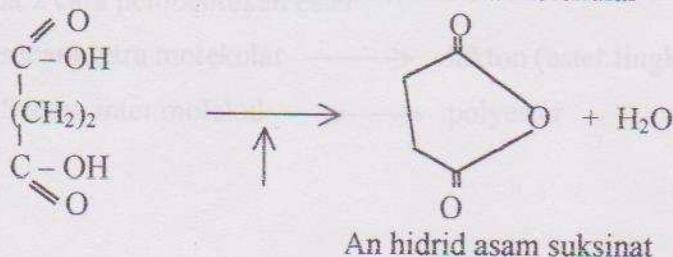
pka_1 asam malonat $<$ pka_1 asam suksinat. Hal ini karena jarak dua gugus fungsi karboksilat yang semakin jauh, atau disebabkan oleh bertambahnya gugus CH_2 (gugus metilen) diantara kedua gugus karboksilat, sehingga pengaruh gugus COOH (penarik elektron) secara induksi semakin kecil. H^+ pada asam suksinat relatif lebih sukar dilepaskan dibandingkan H^+ pada asam malonat.

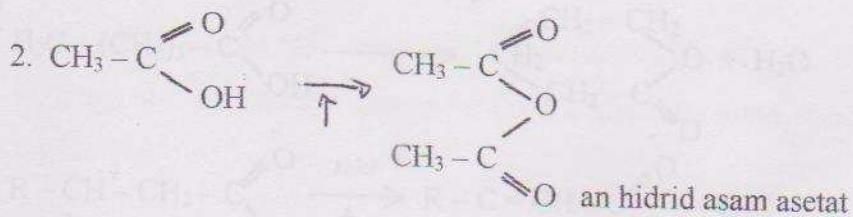
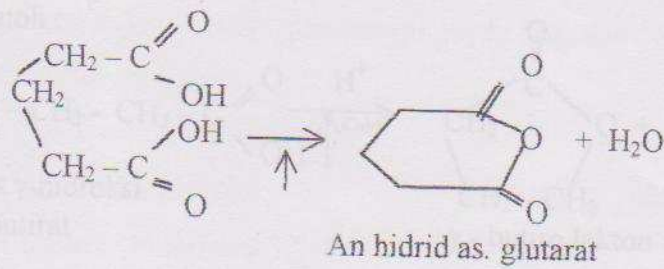
Sifat asam dikarboksilat

1. Dekarboksilasi

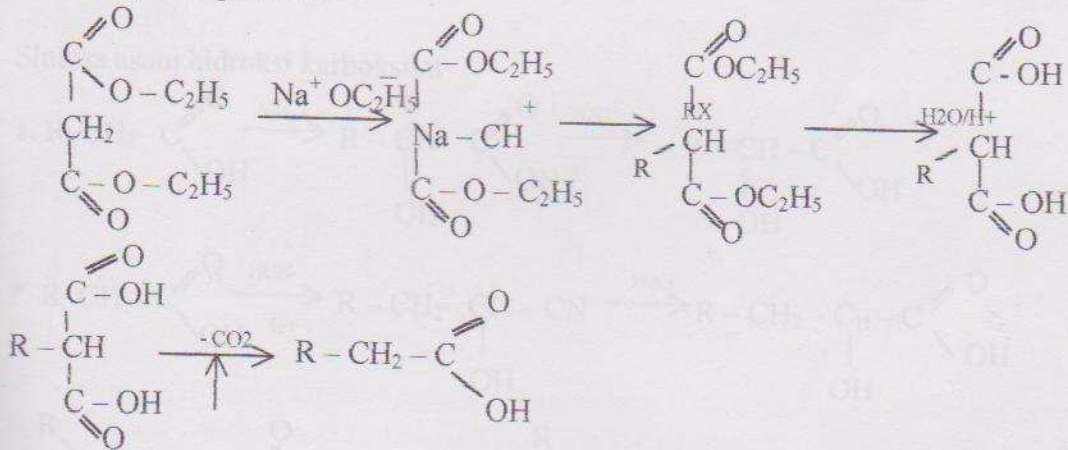


2. Pembuatan an hidrat asam secara ultra molekular

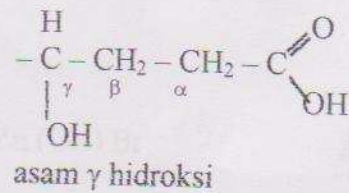
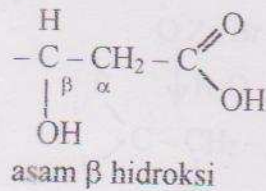
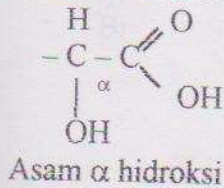




Untuk kepentingan sintesis



2. Asam hidroksi karboksilat

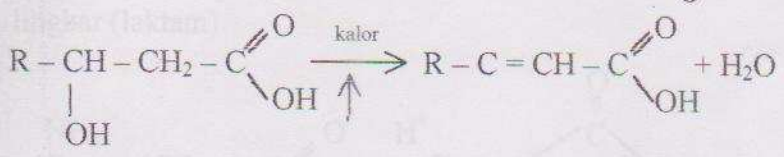
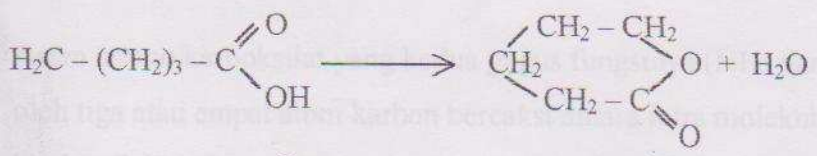
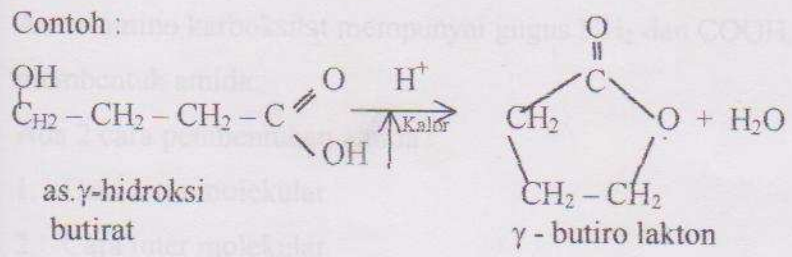


Asam hidroksi karboksilat mempunyai gugus OH dan COOH, maka bila dipertemukan akan membentuk ester.

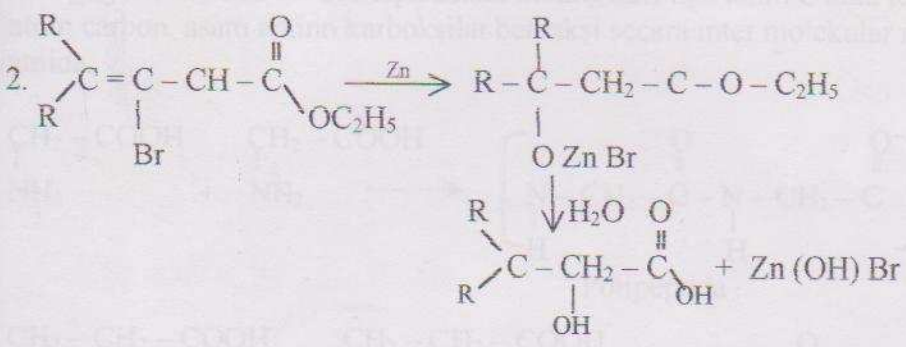
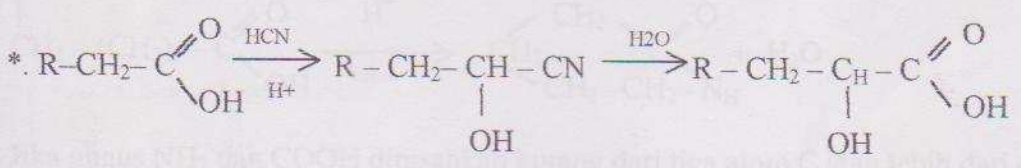
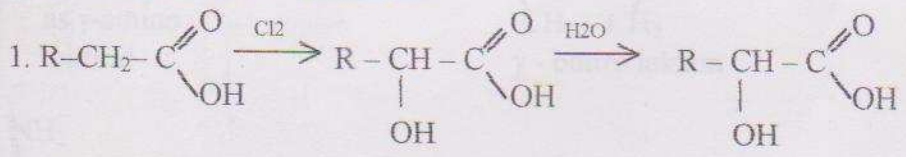
Ada 2 cara pembentukan ester :

1. secara intra molekular \longrightarrow lakton (ester lingkar)
2. Secara inter molekul \longrightarrow polyester

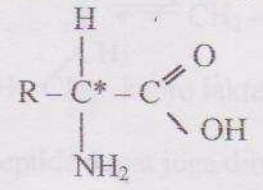
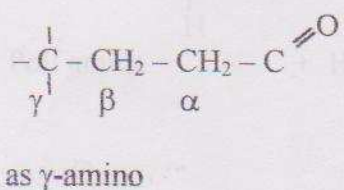
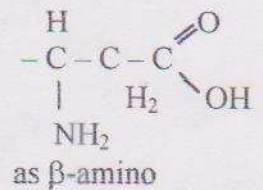
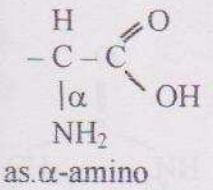
Contoh :



Sintesa asam hidroksi karboksilat



3. Asam Amino Karboksilat



Jika R = H maka optis aktif

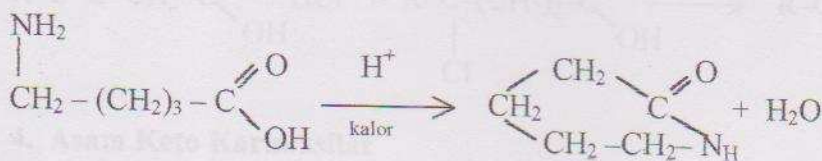
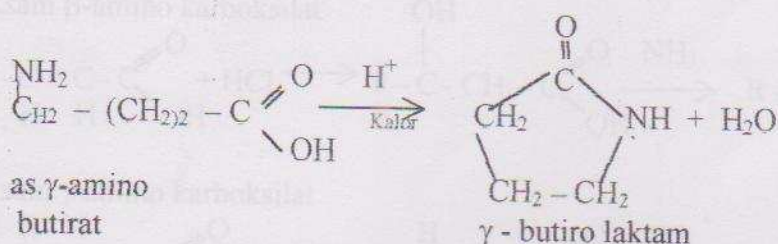
Jika R = H maka tidak optis aktif

Asam amino karboksilat mempunyai gugus NH_2 dan COOH , jika dipertemukan akan membentuk amida.

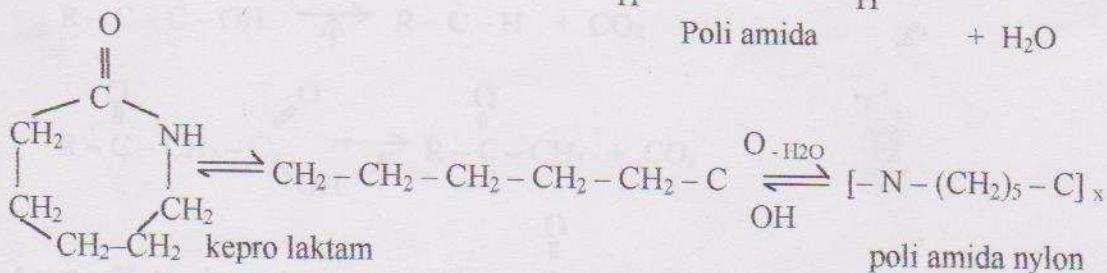
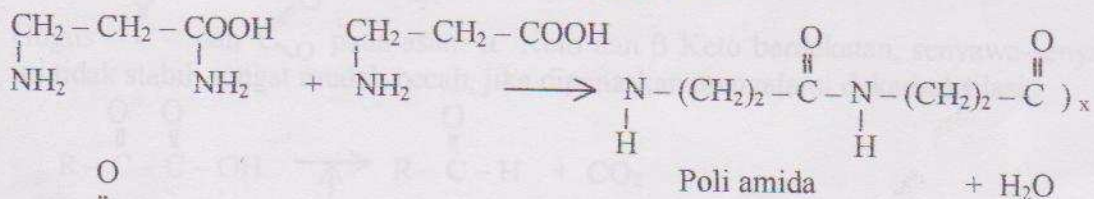
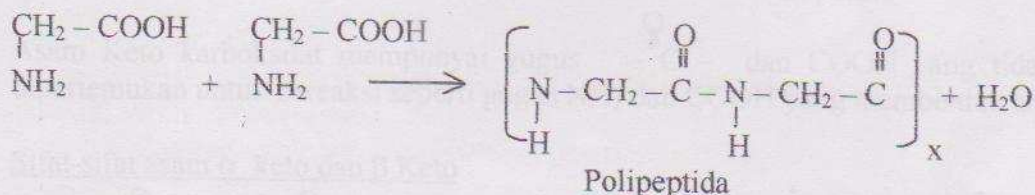
Ada 2 cara pembentukan amida :

1. Cara intra molekular
2. Cara inter molekular

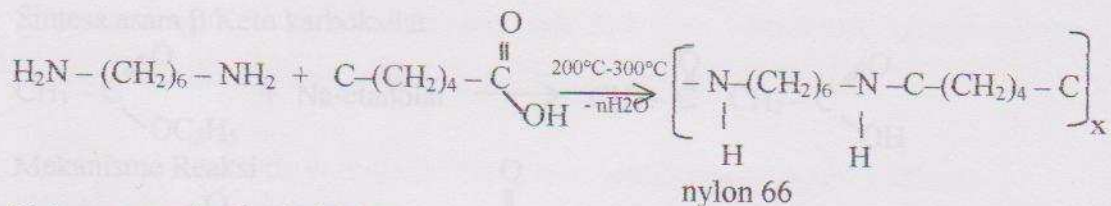
Asam amino karboksilat yang kedua gugus fungsinya (NH_2 dan COOH) dipisahkan oleh tiga atau empat atom karbon bereaksi antara intra molekular membentuk amida lingkaran (laktam).



Jika gugus NH_2 dan COOH dipisahkan kurang dari tiga atom C atau lebih dari empat atom carbon, asam amino karboksilat bereaksi secara inter molekular membentuk poli amida.

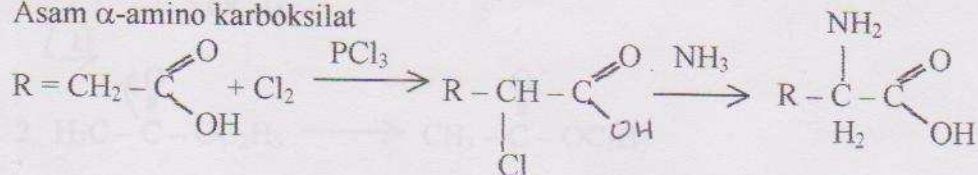


Poli peptida dapat juga dibentuk antara di karboksilat dan diamin

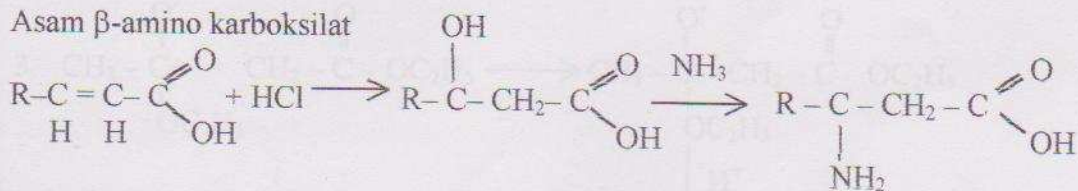


Sintesa as. amino karboksilat

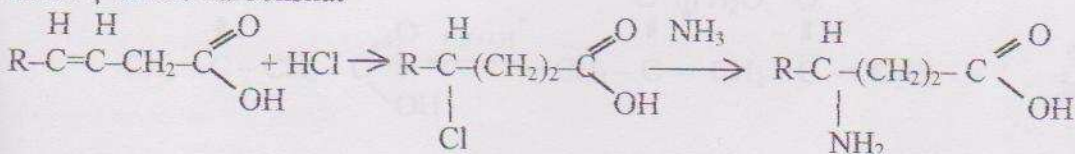
Asam α -amino karboksilat



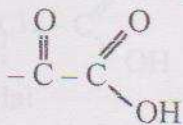
Asam β -amino karboksilat



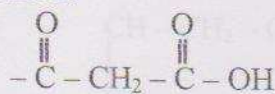
Asam γ -amino karboksilat



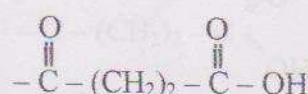
4. Asam Keto Karboksilat



as. α Keto



as. β Keto

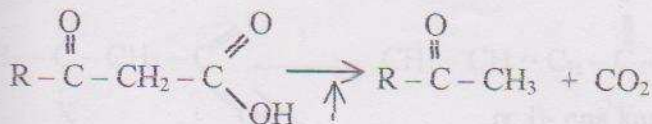


as. γ Keto

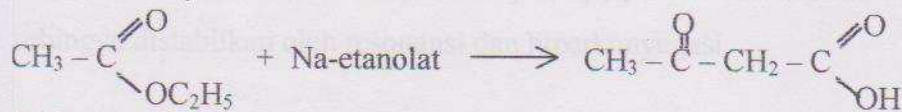
Asam Keto karboksilat mempunyai gugus $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ dan COOH yang tidak dapat dipertemukan untuk bereaksi seperti gugus NH_2 dan COOH yang membentuk amida.

Sifat-sifat asam α keto dan β Keto

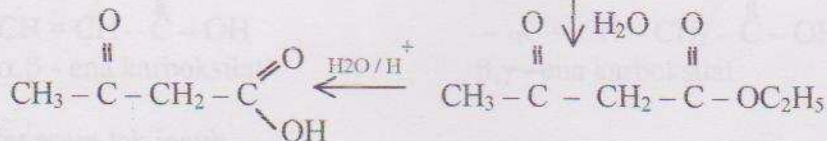
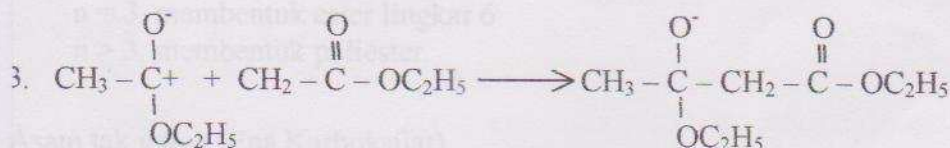
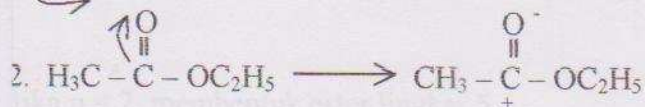
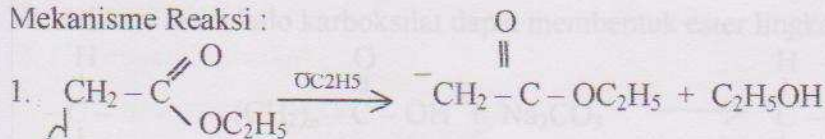
Gugus $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ dan $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ pada asam α Keto dan β Keto berdekatan, senyawa-senyawa ini tidak stabil, sangat mudah pecah, jika dipanaskan mengalami dekarboksilasi.



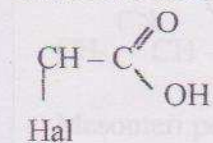
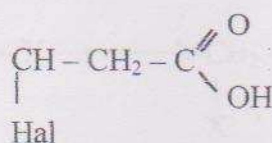
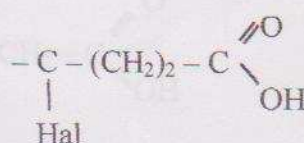
Asam γ Keto, dan seterusnya, gugus $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ dan COOH berjauhan senyawa ini stabil, tidak mudah pecah, jika dipanaskan dan tidak mengalami dekarboksilasi.

Sintesa asam β Keto karboksilat

Mekanisme Reaksi :

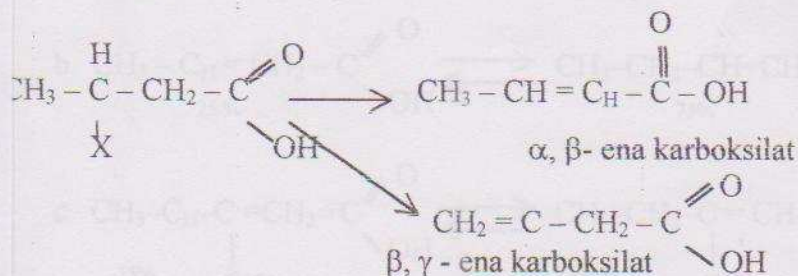
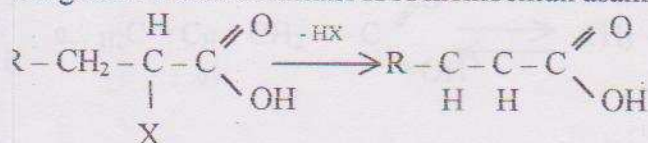


Asam Halo Karboksilat

asam α halo-asam β haloasam γ halo

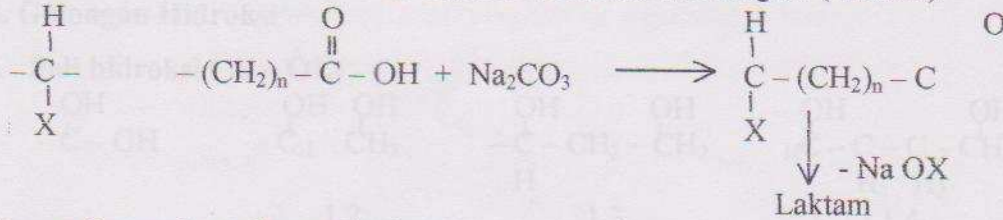
Halo (Cl, Br, I), keasaman asam halo karboksilat sebagai berikut: Halogen adalah gugus penarik elektron secara induksi, sehingga kerapatan elektron di COO^- berkurang dan H^+ lebih mudah lepas. Makin jauh posisi X terhadap COOH pengaruh induksi makin berkurang, sehingga keasamannya pun makin berkurang.

Keasaman α halo > asam β halo > asam γ halo. Semakin Halo karboksilat mudah mengalami reaksi eliminasi HX membentuk asam tak jenuh.



α , β - ena karboksilat lebih stabil dari pada β , γ - ena karboksilat, karena terkonyugasi sehingga distabilkan oleh resonansi dan hiperkonyugasi.

Esterifikasi asam halo karboksilat dapat membentuk ester lingkar (Laktam).



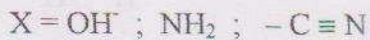
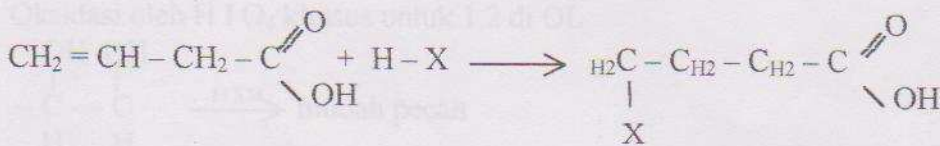
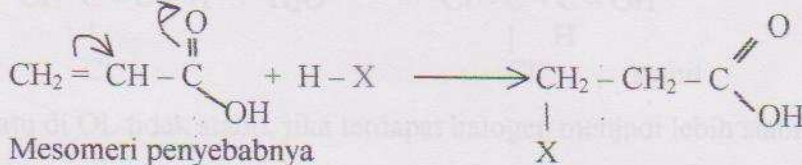
Jika $n = 2$, membentuk ester lingkar 5
 $n = 3$, membentuk ester lingkar 6
 $n > 3$, membentuk poliester.

Asam tak jenuh (Ena Karboksilat)

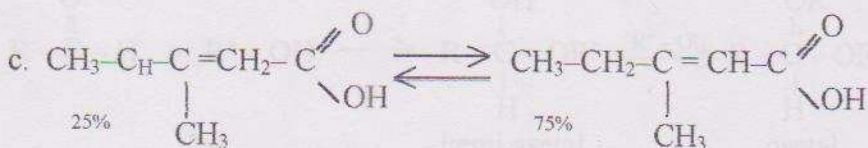
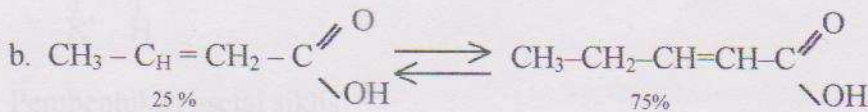
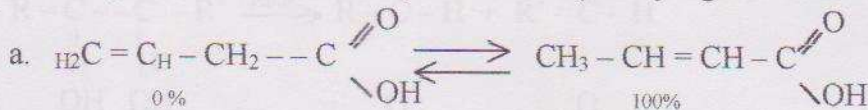


Sifat-sifat asam tak jenuh :

1. Sifat Orientasi



2. Kemampuan isomerisasi menuju ke arah senyawa yang lebih stabil

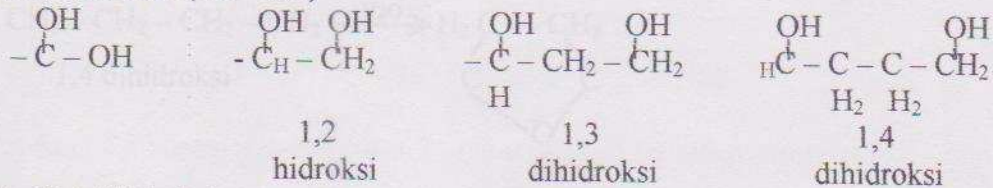


Faktor-faktor yang menstabilkan :

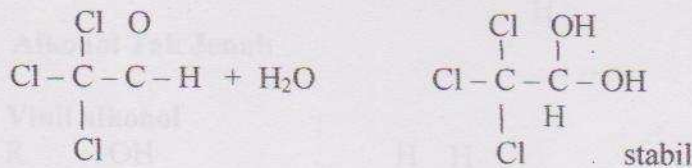
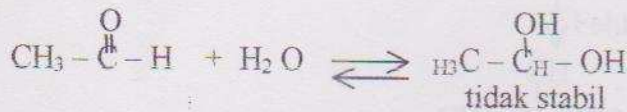
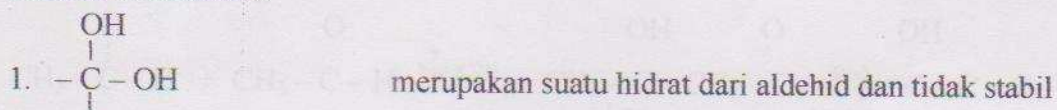
- Resonansi
- Induksi CH_3
- Hiperkonyugasi

B. Golongan Hidroksi

1. Poli hidroksi (di-OL)

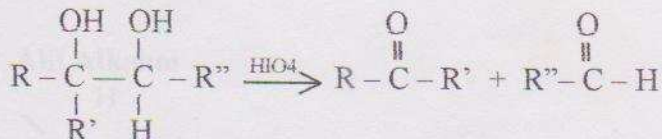
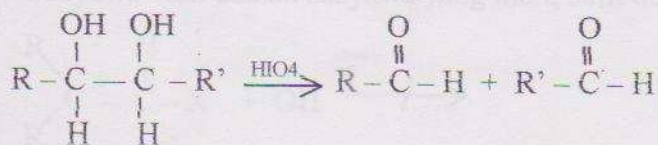
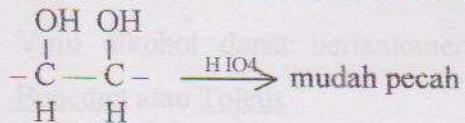


Sifat-sifat dihidroksi

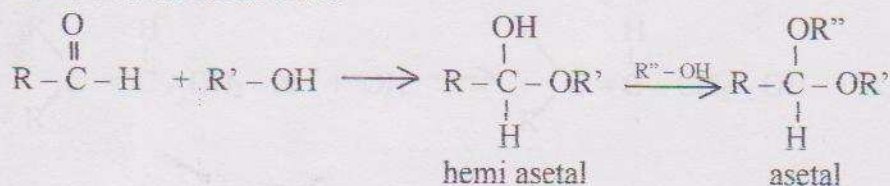


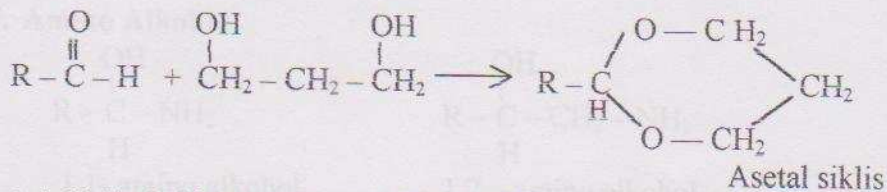
Suatu di OL tidak stabil, jika terdapat halogen menjadi lebih stabil.

2. Oksidasi oleh HIO_4 khusus untuk 1,2 di OL

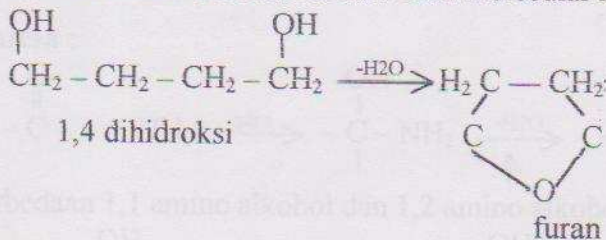


3. Pembentukan asetal siklis

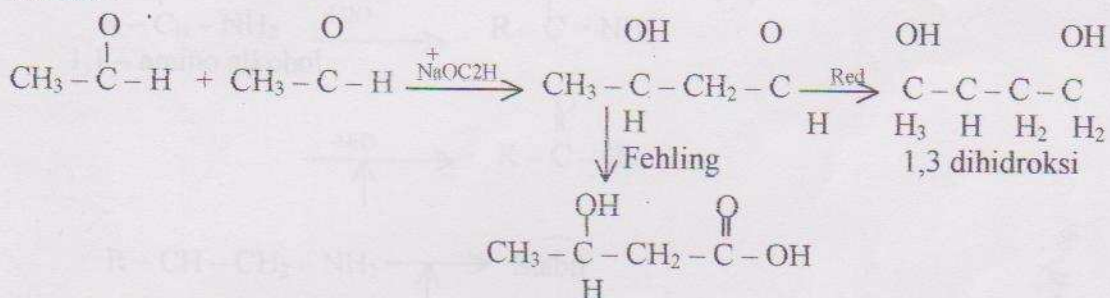




4. 1,4 dihidroksi bereaksi secara intra molecular membentuk furan.

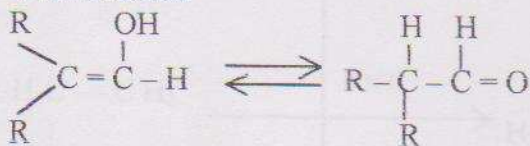


Sintesa :



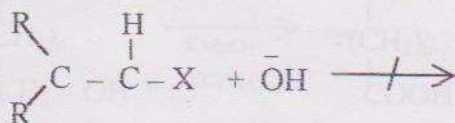
II. Alkohol Tak Jenuh

1. Vinil alkohol

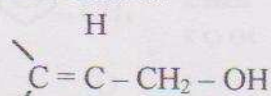


Vinil alkohol dapat bertautomeri menjadi aldehyd, sehingga positif terhadap Benedict atau Toleus.

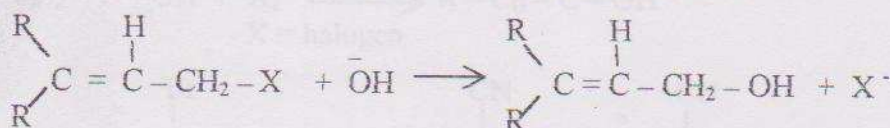
Senyawa vinil adalah senyawa yang inert, sulit disubstitusi.



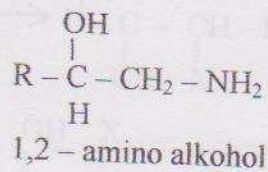
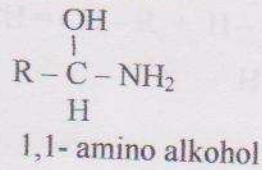
2. Alil Alkohol



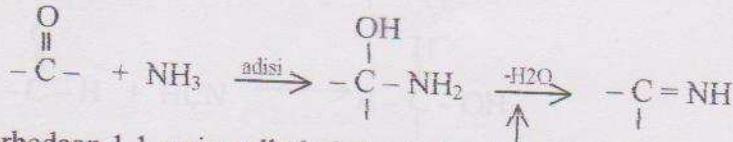
Senyawa alil alkohol sangat reaktif terhadap substitusi.



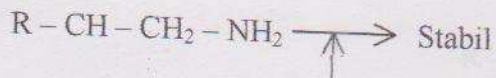
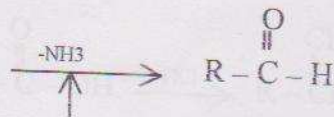
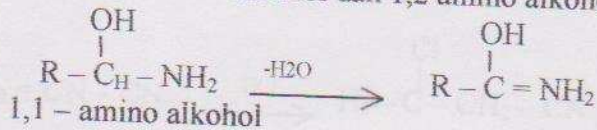
III. Amino Alkohol



Sintesa :

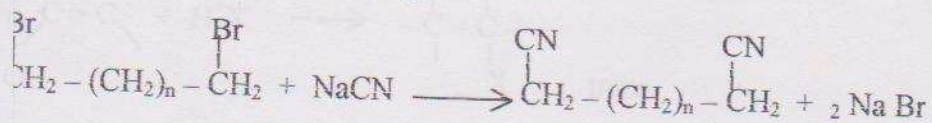
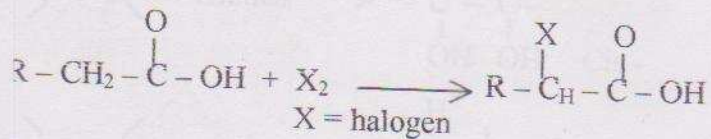
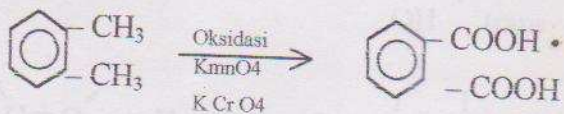
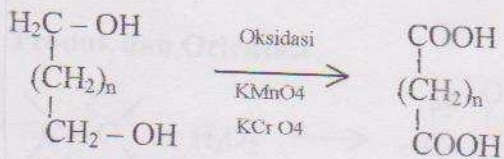
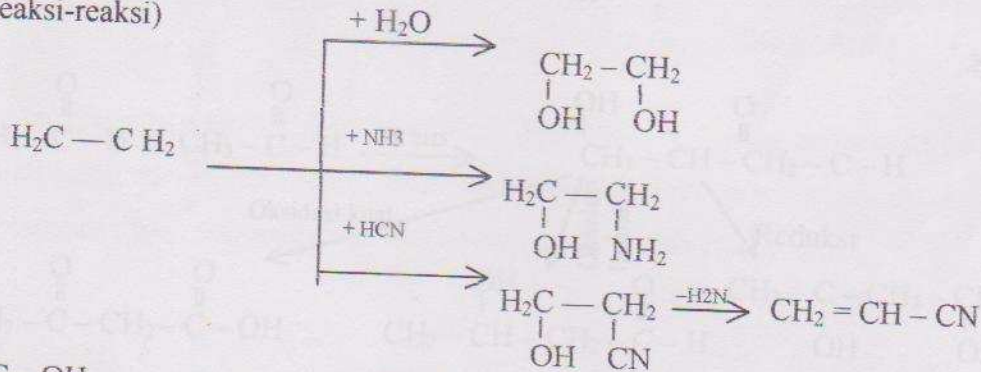


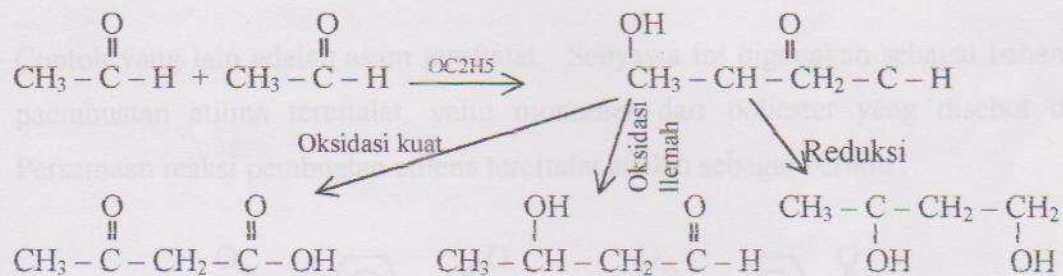
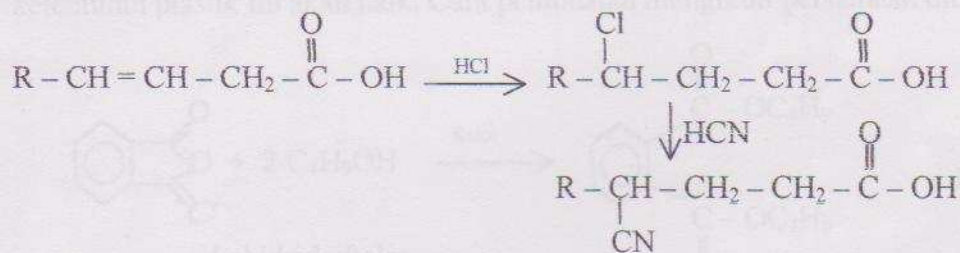
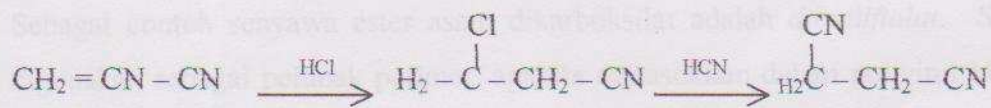
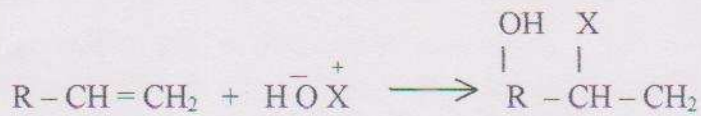
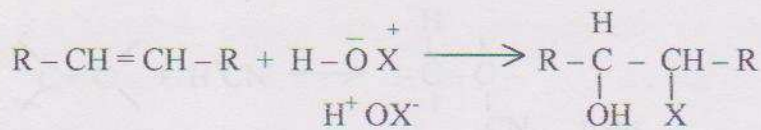
Perbedaan 1,1 amino alkohol dan 1,2 amino alkohol terhadap pemanasan.



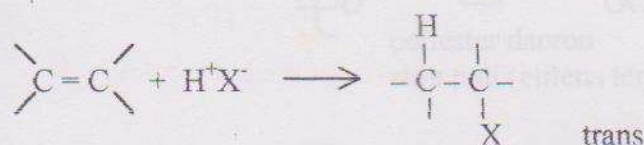
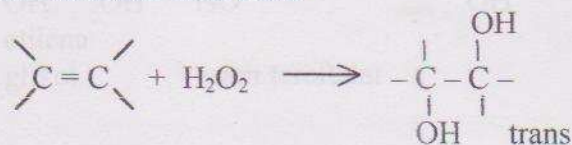
Sintesa

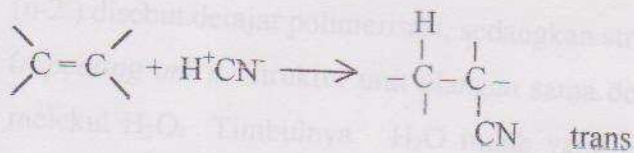
(Reaksi-reaksi)





Produk dan Orientasi

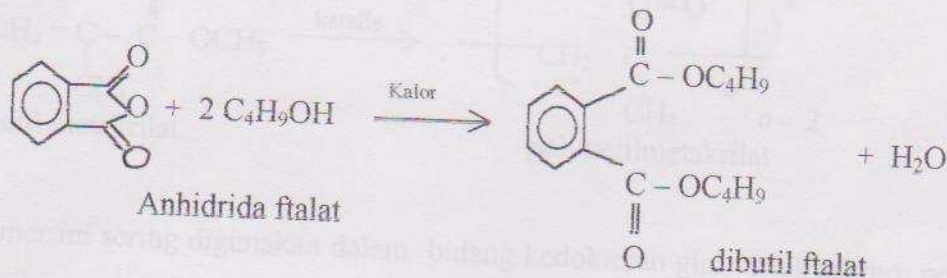




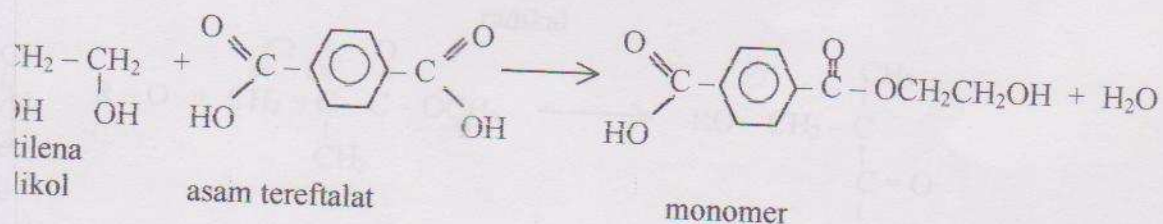
ESTER BERGUGUS FUNGSI JAMAK

1. Ester dari asam dikarboksilat

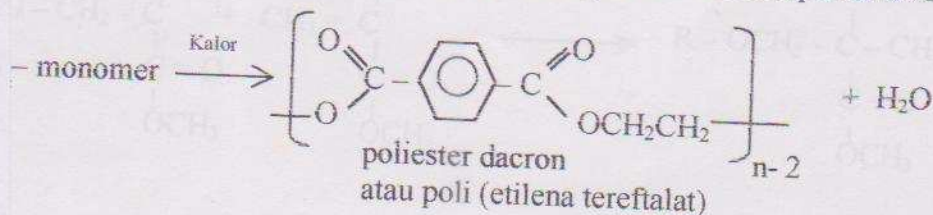
Sebagai contoh senyawa ester asam dikarboksilat adalah *dibutilftalat*. Senyawa ini digunakan sebagai pelunak polimer, apabila dimasukkan dalam polivinil klorida maka kelenturan plastik itu akan naik. Cara pembuatan mengikuti persamaan dibawah ini :



Contoh yang lain adalah asam tereftalat. Senyawa ini digunakan sebagai bahan dasar pembuatan atilina tereftalat, yaitu monomer dari poliester yang disebut dacron. Persamaan reaksi pembuatan etilena tereftalat adalah sebagai berikut :



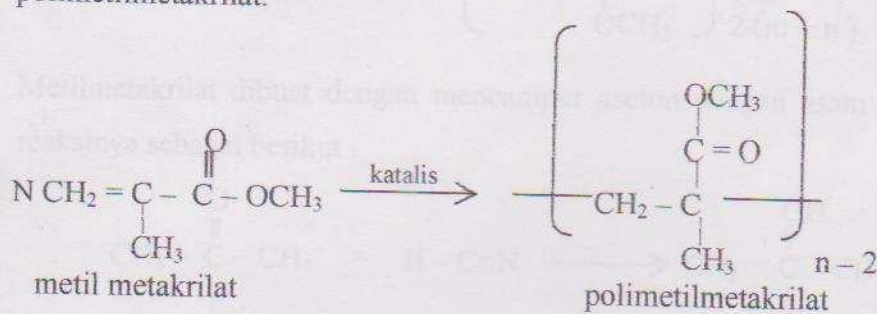
Jika n-monomer dipanaskan akan memperoleh polimer dacron, persamaannya :



(n-2) disebut derajat polimerisasi, sedangkan struktur dalam tanda [] disebut unit ulang (*repeating unit*). Struktur unit ulangan sama dengan struktur monomer dikurangi satu molekul H₂O. Timbulnya H₂O itulah yang menyebabkan polimerisasi dengan cara seperti itu disebut polimerisasi kondensasi.

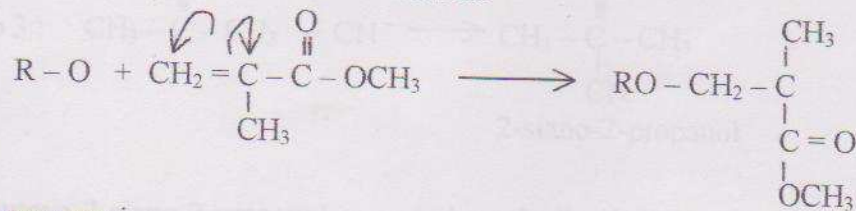
Ester Tak Jenuh

salah satu contoh ester yang mempunyai ikatan rangkap dua pada rantai induknya adalah metil metakrilat. Senyawa ini merupakan bahan dasar pembentukan polimer polimetilmetakrilat.

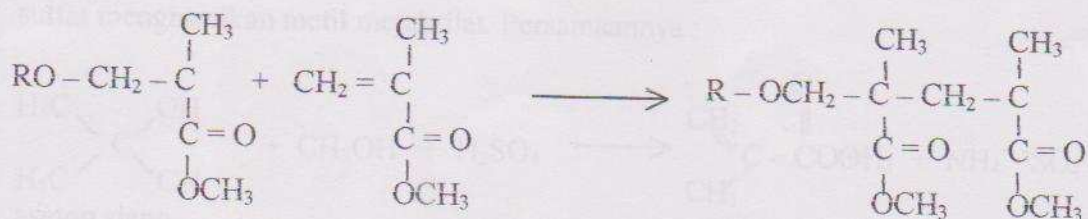


Polimer ini sering digunakan dalam bidang kedokteran gigi. Mekanisme polimerisasi polimer tersebut terdiri atas tiga tahap, yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Tahap-tahap mekanisme reaksi adalah sebagai berikut :

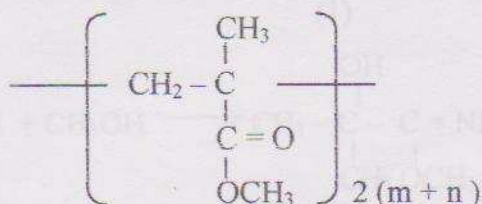
Tahap inisiasi :



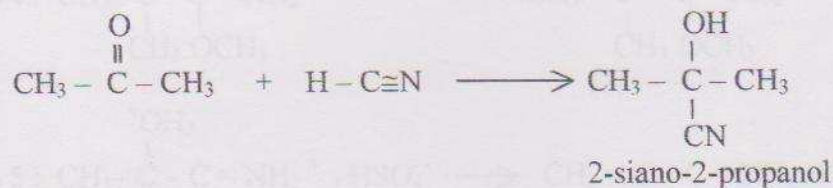
Tahap propagasi :



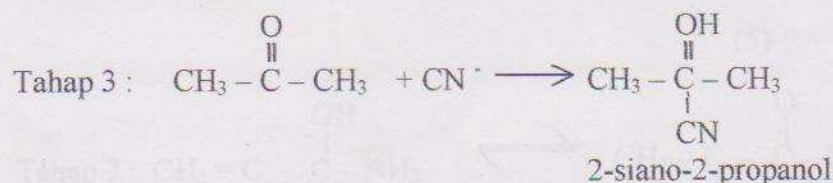
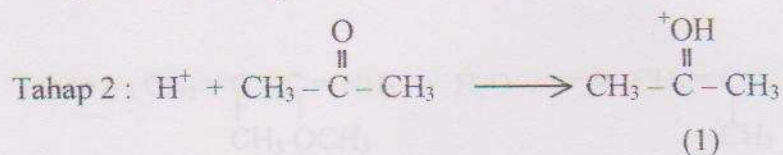
Tahap terminasi :



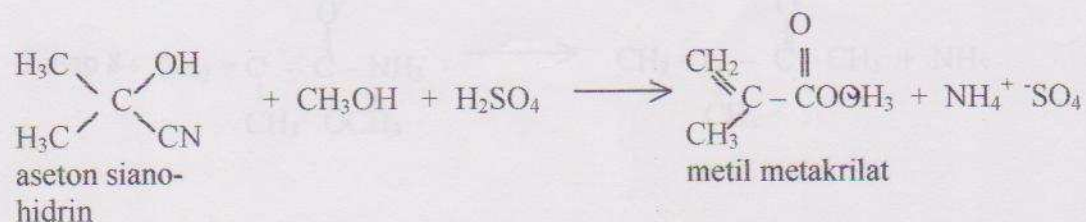
Metilmetakrilat dibuat dengan mencampur aseton dengan asam sianida. Persamaan reaksinya sebagai berikut :



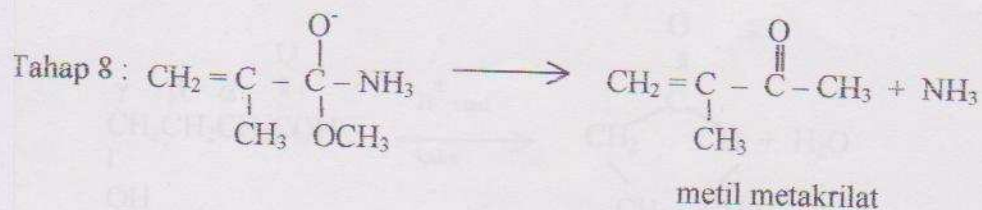
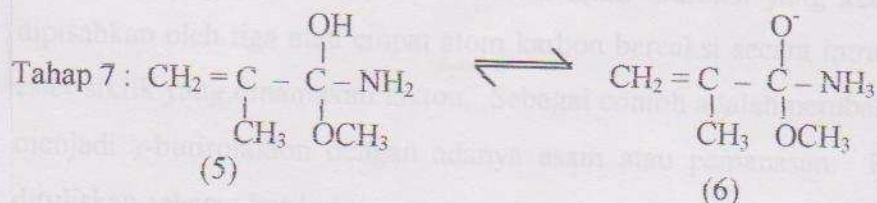
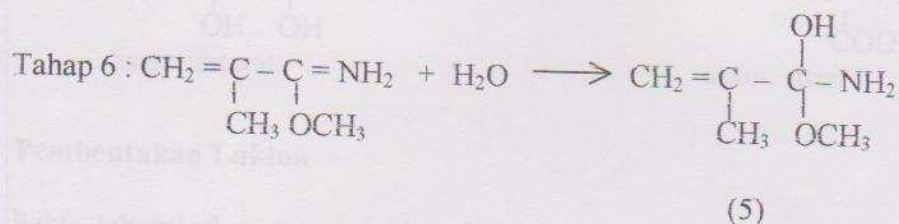
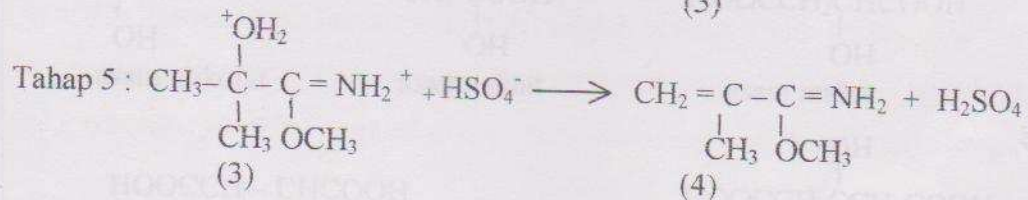
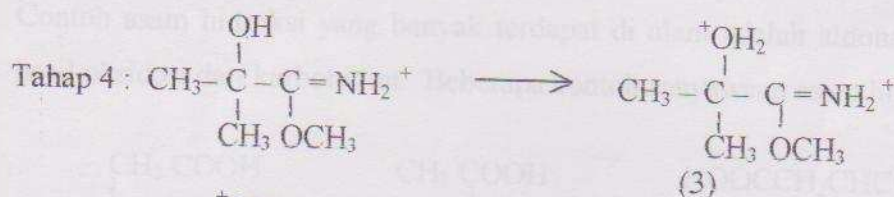
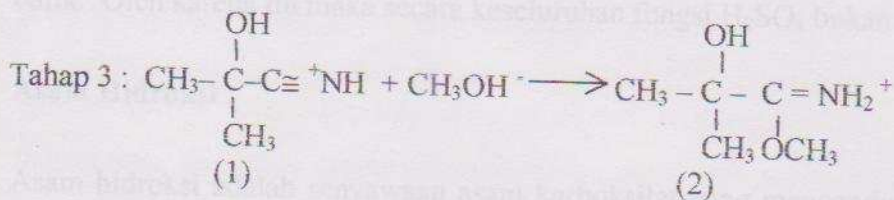
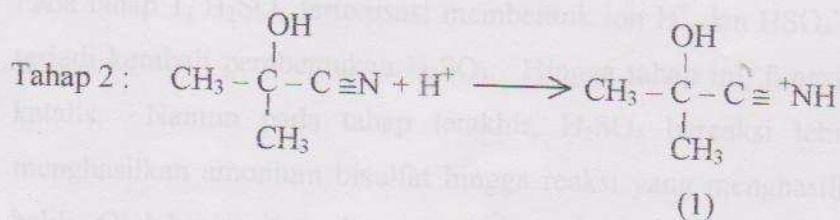
Mekanisme reaksi itu adalah :

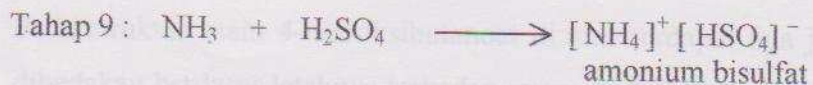


Selanjutnya 2-siano-2-propanol yang terbentuk direaksikan dengan metanol dan asam sulfat menghasilkan metil metakrilat. Persamaannya :



Mekanisme yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut :

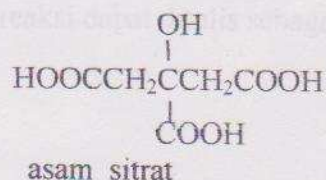
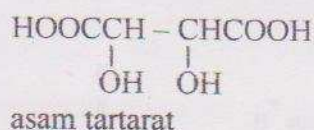
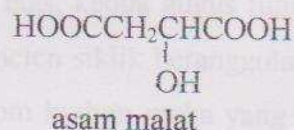
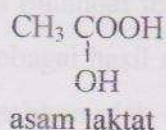
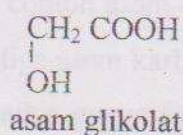




Pada tahap 1, H_2SO_4 terionisasi membentuk ion H^+ dan HSO_4^- , namun pada tahap 3 terjadi kembali pembentukan H_2SO_4 . Hingga tahap ini, fungsi H_2SO_4 adalah sebagai katalis. Namun pada tahap terakhir, H_2SO_4 bereaksi lebih lanjut dengan NH_3 menghasilkan amonium bisulfat hingga reaksi yang menghasilkan amoniak tak dapat balik. Oleh karena itu maka secara keseluruhan fungsi H_2SO_4 bukan sebagai katalis.

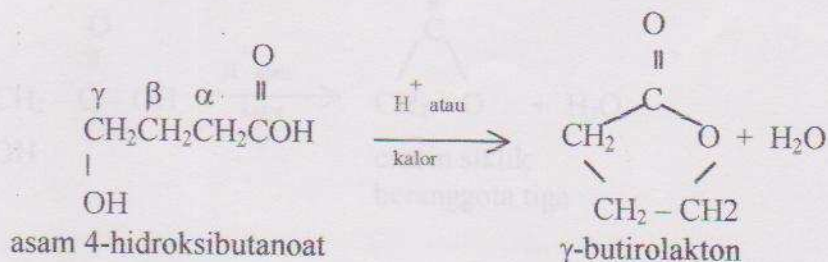
Asam Hidroksi

Asam hidroksi adalah senyawaan asam karboksilat yang mengandung gugus hidroksi. Contoh asam hidroksi yang banyak terdapat di alam adalah aldolat dan aldarat yaitu hasil oksidasi dari karbohidrat. Beberapa contoh senyawaan asam hidroksi adalah :



Pembentukan Lakton

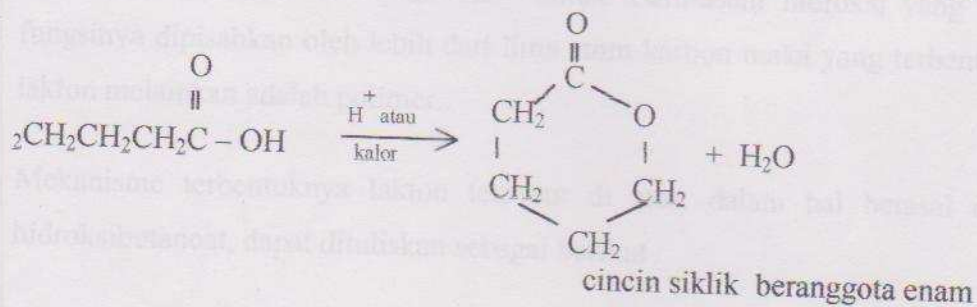
Fakta laboratorium menunjukkan bahwa asam hidroksi yang kedua gugus fungsinya dipisahkan oleh tiga atau empat atom karbon bereaksi secara intramolekul membentuk ester siklik yang dinamakan lakton. Sebagai contoh adalah perubahan hidroksibutanoat menjadi γ -butirolakton dengan adanya asam atau pemanasan. Persamaan reaksinya dituliskan sebagai berikut :



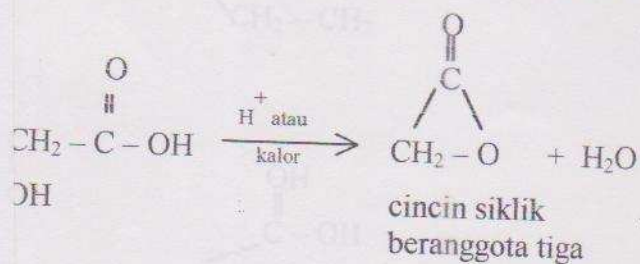
Pada struktur asam 4-hidroksibutanoat di atas terdapat tiga jenis atom hidrogen yang dibedakan berdasar letaknya terhadap gugus karboksilat. Ketiga jenis tersebut masing-masing adalah H- α yang terikat pada atom karbon yang berhubungan langsung dengan gugus COOH, H- β yang terikat pada atom karbon dengan dipisahkan oleh satu atom karbon terhadap gugus COOH dan H- γ yang terikat pada atom karbon dengan dipisahkan oleh dua atom karbon terhadap gugus COOH. Jenis-jenis hidrogen ini penting diketahui berkaitan dengan bahasan selanjutnya.

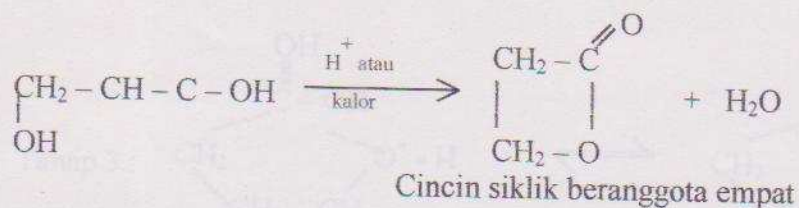
Sehubungan dengan fakta laboratorium di atas terdapat permasalahan mengapa ada persyaratan tiga atau empat atom karbon untuk pembentukan lakton bersesuaian. Dengan kata lain, dalam hal tidak memenuhi persyaratan itu, mengapa diperoleh lakton yang tidak stabil.

Pada contoh asam-4-hidroksi butanoat tersebut di atas, kedua gugus fungsi dipisahkan oleh tiga atom karbon dan sebagai hasil adalah cincin siklik beranggota lima. Dalam hal kedua gugus fungsi dipisahkan oleh empat atom karbon maka yang terjadi adalah lakton berupa siklik beranggota enam. Persamaan reaksi dapat ditulis sebagai berikut :



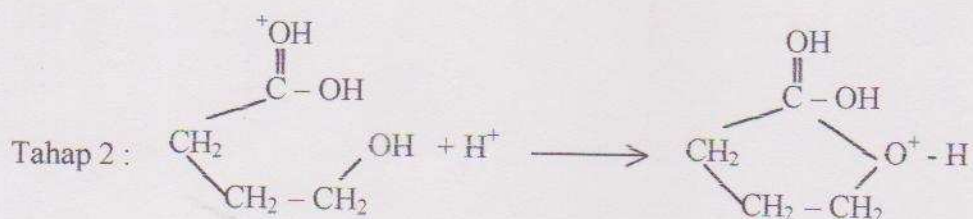
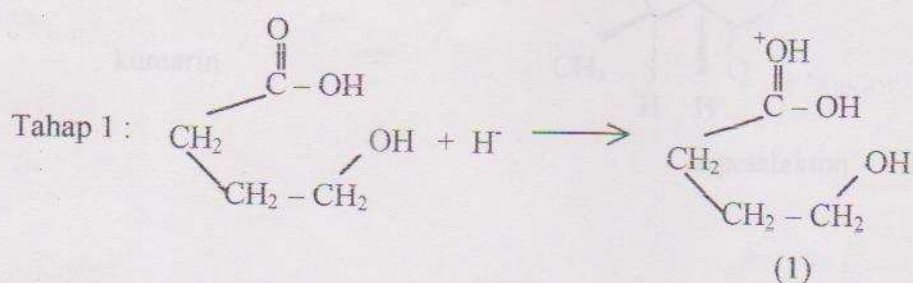
Untuk asam hidroksi yang kedua gugus fungsinya dipisahkan oleh satu atau dua atom karbon masing-masing akan membentuk lakton berupa cincin siklik beranggota tiga dan empat. Skema masing-masing reaksi dituliskan sebagai berikut :

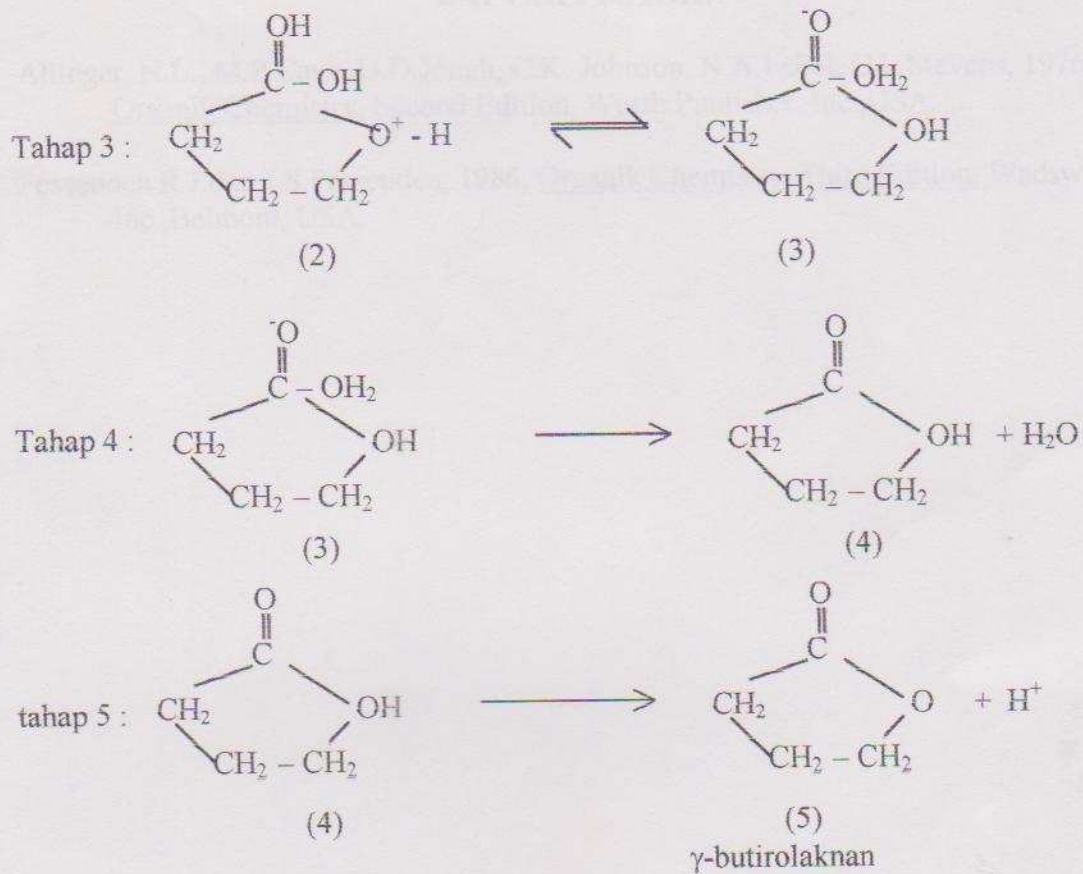




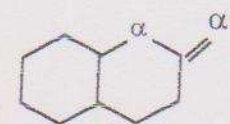
Atom karbon gugus karbonil berada dalam keadaan sp^2 hibrid dengan sudut ikatan 120° . Dalam keadaan cincin siklik beranggota lima dan enam, sudut ikat atom karbon gugus karbonil masing-masing mendekati 108° dan 109° seperti halnya siklopentana dan sikloheksana. Sedangkan bila dalam keadaan cincin siklik beranggota tiga dan empat maka sudut ikat atom karbon gugus karbonil masing-masing mendekati 60° dan 90° , seperti halnya siklopropana dan siklobutana. Beda sudut ikat atom karbon gugus karbonil pada cincin siklik beranggota lima dan enam terhadap sudut sp^2 normal lebih kecil dibanding beda sudut dari cincin siklik beranggota tiga dan empat. Oleh karena itu kekangan (strain) yang terdapat dalam lakton beranggota lima dan enam lebih kecil dibanding lakton beranggota tiga dan empat. Hal inilah yang menyebabkan mengapa lakton hanya dapat terbentuk bila kedua gugus fungsi dari asam hidroksil dipisahkan oleh tiga atau empat atom karbon. Untuk asam-asam hidroksi yang kedua gugus fungsinya dipisahkan oleh lebih dari lima atom karbon maka yang terbentuk bukannya lakton melainkan adalah polimer.

Mekanisme terbentuknya lakton tersebut di atas, dalam hal berasal dari asam-4-hidroksibutanoat, dapat dituliskan sebagai berikut :

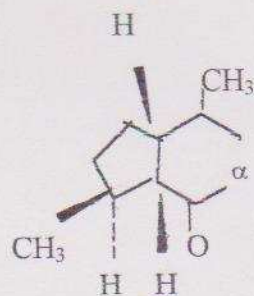




Lakton yang terdapat di alam antara lain adalah kumarin yang terdapat dalam jerami dan nepetalakton. Struktur keduanya dituliskan sebagai berikut :



kumarin



nepetalakton

DAFTAR PUSTAKA

Allinger, N.L., M.P.Cava, D.D.Jongh, C.K. Johnson, N.A.Lebel, C.L.Stevens, 1976, Organik Chemistry, Second Edition, Worth Publisher, Inc.,USA.

Fessenden R.J.dan J.S.Fessenden, 1986, Organik Chemistry, Third Edition, Wadsworth, Inc.,Belmont, USA.