



e-MODUL

BAHAN AJAR INTERAKTIF BERBASIS PROYEK

REAKSI KIMIA ORGANIK



**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023

PRAKATA

Segala puji syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Kuasa atas berkat dan karunia-NYA yang diberikan kepada tim peneliti, sehingga penelitian yang berjudul : Pengembangan e-Modul Interaktif Berbasis Proyek Sesuai Konsep Kurikulum Terintegrasi KKNI Pada Pembelajaran Reaksi Kimia Organik Untuk Meningkatkan Kompetensi Kimia Mahasiswa dapat terselesaikan tepat waktu sebagaimana mestinya. Sesuai tujuan utama penelitian maka pada kesempatan ini telah didapatkan sebuah produk utama bahan ajar Reaksi Kimia Organik bentuk e-Modul, yang didesign dan dirancang secara interaktif berbasis proyek sesuai konsep kurikulum terintegrasi KKNI dalam pencapaian CPL dan CP_MK. Produk bahan ajar ini terdiri atas 7 e-Modul interaktif yaitu : **e-Modul-1** berjudul **Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik**, **e-Modul-2 Reaksi Adisi**, **e-Modul-3 Reaksi Eliminasi**, **e-Modul-4 Subsitusi Nucleofilik**, **e-Modul-5 Enolat dan Karbanion**, **e-Modul-6 Subsitusi Elektrofilik**, dan **e-Modul-7 Radikal Bebas**. Semua e-Modul interaktif produk penelitian ini memuat proyek Video Pembelajaran dan praktek pecobaan lengkap dengan web/link, yang didesign dan dirancang oleh mahasiswa sebagai sampel penelitian. Bahan ajar bentuk e-Modul interaktif ini akan terdaftar dan ber-ISBN, dipublikasikan secara online sehingga dengan mudah dapat diakses oleh pengguna dari internet dengan cara mengklik web/link yang tertera pada bahan ajar ini.

Pada kesempatan ini tim peneliti mengucapkan terimakasih banyak kepada Rektor Unimed dan kepada Lembaga Penelitian Dan Pengabdian Kepada Masyarakat (LPPM) Unimed, atas bantuan dan kerjasamanya memberikan dana penelitian kepada tim peneliti, sehingga penelitian ini dapat diselesaikan sesuai kontrak yang telah ditentukan. Tim peneliti menyadari bahwa produk utama bahan ajar bentuk e-Modul interaktif ini masih terdapat kelemahan disana sisi, baik berupa konten, tutur kata maupun susunan kalimatnya.

Oleh karena itu dengan senang hati tim menerima masukan maupun kritikan yang bersifat membangun dari khalayak pengguna demi kesempurnaan bahan ajar ini, atas masukan dan kritikan yang diberikan kami ucapkan terimakasih. Semoga bahan ajar ini dapat bermanfaat bagi pengguna dalam meningkatkan kompetensi hasil belajar kimia mahasiswa.

Medan, Mei 2023
Tim Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

Kata Pengantar	i
Daftar Isi	iii
Capaian Pembelajaran Lulusan (CPL)	1
Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK)	3
Peta Konsep	15
Petunjuk Penggunaan e-Modul.....	19
e-Modul-1	21
e-Modul-2	52
e-Modul-3	106
e-Modul-4	154
e-Modul-5	187
e-Modul-6	223
e-Modul-7	284

CAPAIAN PEMBELAJARAN LULUSAN (CPL)

Capaian Pembelajaran Lulusan (**CPL**) pada mata kuliah Reaksi Kimia Organik sesuai Kurikulum Prodi Kimia dan Pendidikan Kimia Terintegrasi KKNI adalah seperti berikut ini.

Capaian Pembelajaran Lulusan (**CPL**) mata kuliah Reaksi Kimia Organik

- CPL Bertakwa kepada Tuhan Yang Maha Esa dan mampu menunjukkan sikap religious, menghayati dan mengamalkan ajaran agama yang dianutnya.**
- 1** Menjunjung tinggi nilai kemanusiaan dalam menjalankan tugas berdasarkan agama, moral, dan etika, berperilaku jujur, disiplin, santun, dan peduli (gotong royong, kerjasama, toleran, damai).
 - 2** Bertanggung jawab, responsif, dan pro-aktif dalam berinteraksi secara efektif sesuai perkembangan peserta didik (mahasiswa) di lingkungan, keluarga, sekolah, masyarakat, alam sekitar, bangsa, negara, kawasan regional dan internasional.
 - 3** Memahami, menerapkan, dan menganalisis pengetahuan faktual, konseptual, prosedural, dan metakognitif berdasarkan keingintahuan tentang ilmu pengetahuan, teknologi, seni, budaya, dan humaniora berwawasan kemanusiaan, kebangsaan, kenegaraan, dan peradaban tentang fenomena dan kejadian, serta menerapkan pengetahuan prosedural pada bidang yang spesifik sesuai bakat dan minatnya dalam memecahkan masalah.
 - 4** Menguasai konsep teoretis, prinsip, metoda, teknik identifikasi, mekanisme reaksi transformasi dan sintesis molekul secara mendalam yang dihasilkan dari percobaan (eksperimen) bidang kimia dan penerapannya
 - 5** Mengolah, menalar, dan menyaji dalam ranah konkret dan abstrak terkait pengembangan dari yang dipelajarinya di sekolah secara mandiri, bertindak efektif dan kreatif, mampu penerapan metode sesuai kaidah keilmuan. Menguasai konsep umum,

prinsip, dan teknik aplikasi piranti lunak untuk analisis dan sintesis bidang kimia dan pendidikan kimia yang umum minimal satu bidang yang lebih spesifik yaitu bidang kimia organik

- 7 Memanfaatkan keilmuan kimia dan pendidikan kimia dalam kehidupan sehari-hari.
-

CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Setelah pembelajaran matakuliah ini mahasiswa mampu memprediksi produk reaksi-reaksi senyawa organik dan melakukan analisis kritis terhadap data struktur, pereaksi, mekanisme reaksi dan kondisi reaksi senyawa-senyawa kimia bahan alam. Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) ini diuraikan atas CP_MK e-Modul-1, CP_MK e-Modul-2, CP_MK e-Modul-3, CP_MK e-Modul-4, CP_MK e-Modul-5, CP_MK e-Modul-6, dan CP_MK e-Modul-7 sebagai berikut.

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-1, CP_MK e-Modul-2, CP_MK e-Modul-3, CP_MK e-Modul-4, CP_MK e-Modul-5, CP_MK e-Modul-6, dan CP_MK e-Modul-7

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_1)	Sub Matakuliah CP_MK	Sub (P)	Mahasiswa mampu menjelaskan pengertian kimia organik, menganalisis dan mengkodekan konsep dasar reaksi, sifat dan kereaktifan senyawa organik berdasarkan strukturnya
			Mampu menganalisis konsep polaritas pada ikatan molekul senyawa, merasionalkan contoh ion/molekul nukleofilik dan elektrofilik
			Mampu menjelaskan jenis-jenis reaksi kimia organik, menghubungkan antara elektron dan ikatan kimia, serta rumus molekul senyawa organik..
			Mampu menghubungkan antara panjang ikatan dan sudut ikatan, serta energi disosiasi ikatan., menguasai dan mendalami konsep asam basa organik
			Mampu menjelaskan pengertian reaksi substitusi nukleofilik alifatik dan aromatik
			Mampu menjelaskan hubungan antara struktur substrat dan kereaktifannya dalam substitusi nukleofilik senyawa alifatik dan aromatik

	Mampu memberikan contoh-contoh reaksi substitusi nukleoflik senyawa alifatik dan aromatik
Sub CP_MK (KU)	Terampil melakukan identifikasi konsep karbokation melalui model reaksi dan model ion
Sub CP_MK (KK)	Terampil menggambarkan resonansi struktur molekul atau ion serta mengkodekan contoh pemutusan homolitik dan heterolitik
	Secara interaktif mampu dan terampil merancang dan medesign media pembelajaran Phet Interactive Simulation dalam pembelajaran Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik
	Secara interaktif mampu dan terampil merancang dan medesign Video pembelajaran lengkap dengan web/Link dalam pembelajaran Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik
Sub CP_MK (S)	Dengan seksama terampil menentukan gugus penarik dan pendorong elektron pada reaksi substitusi Dengan semangat dan penuh tanggungjawab menerapkan proses reaksi substitusi dalam kehidupan sehari-hari. Secara kelompok tertarik dan dapat menilai fenomena yang terjadi pada contoh penerapan reaksi dalam kehidupan sehari-hari Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas merancang dan mendesign media pembelajaran Phet Interactive Simulation dan video pembelajaran lengkap dengan web/linknya . Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_2)	Sub CP_MK (P)	<p>secara mandiri maupun kelompok</p> <p>Mahasiswa dapat mengkarakteristikkan jenis-jenis reaksi dan mengkreasikan mekanisme reaksi adisi elektrofilik dan nukleofilik</p> <p>Menganalisis suatu reaksi adisi dengan halogen</p> <p>Merasionalkan suatu rumus struktur berdasarkan suatu reaksi hidroborasi alkena</p> <p>Memerinci konsep dari reaksi Oxymercurasi Demercurasi</p> <p>Menjelaskan keterkaitan berbagai konsep berdasarkan reaksi diels alder</p> <p>Mampu menyimpulkan aturan markovnikov pada berbagai kondisi</p> <p>Mengetahui reaksi adisi melalui percobaan terhadap minyak dan lemak</p> <p>Dapat menyimpulkan besar kecilnya ketidakjenuhan dan esensialitasnya suatu lemak</p> <p>Mampu membuat laporan praktikum yang dilakukannya</p>
	Sub CP_MK (KU)	<p>Dengan interaktif terampil membandingkan bilangan iodida minyak dan lemak hasil percobaan dengan bilangan iodida standar</p> <p>Menginterpretasi konsep aturan markovnikov yang abstrak berdasarkan struktur geometrinya</p>
	Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil merancang percobaan penentuan bilangan iodida berbagai jenis minyak dan lemak yang berbeda melalui reaksi adisi</p> <p>Terampil menginterpretasi konsep pada pembentukan senyawa acetal</p> <p>Terampil melakukan pemodelan suatu reaksi Esterifikasi asil halida (reaksi asilasi)</p> <p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video</p>

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_3)

		pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran materi Reaksi adisi elektrofilik dan nucleofilik Mampu dan terampil melakukan percobaan penentuan bilangan iodida lemak hewani
Sub CP_MK (S)	Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan penentuan bilangan iodida lemak dan minyak Secara kelompok penuh tanggungjawab membuat proyek video pembelajaran lengkap dengan web/link Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok	
Sub CP_MK (P)	Mahasiswa memahami pengertian reaksi eliminasi, menggambarkan reaksi umum eliminasi, dan jenis-jenis reaksi eliminasi, tahap dehidrogenasi, dehidrasi, dan dehalogenasi Mampu menyelesaikan reaksi dan mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2) Mampu menentukan jenis mekanisme reaksi E2 pada kinetika, mekanisme satu tahap, suasana basa, gugus fungsi, pelarut, identitas alkil halida, dan aturan zaitsev stereokimia reaksi bimolekuer (E2) Menentukan mekanisme reaksi unimolekuler (E1) pada kinetika, mekanisme dua tahap, dan karakteristik reaksi eliminasi unimolekuler (E1) Mengetahui syarat berlangsungnya mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2) Mengetahui produk reaksi eliminasi menurut aturan zaitsev dan produk	

		<p>reaksi eliminasi unimolekuler (E1)</p> <p>Mampu menganalisis dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)</p> <p>Mengetahui kandungan minyak atsiri (esensial oil) dari jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar)</p> <p>Mengetahui komponen utama minyak atrisi adalah monoterpenoid (2 unit Isoprena) dan seskueterpenoid (3 unit isoprene).</p>
	Sub CP_MK (KU)	<p>Membandingkan gugus pergi (leaving grup) dan gugus datang (nukleofilik) pada reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)</p> <p>Membandingkan kereaktifan nukleofilik pada reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)</p> <p>Mempediksi mekanisme reaksi eliminasi bertahap unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2) pada stereokimia dan kinetika reaksi</p>
	Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil melakukan destilasi uap (penyulingan) terhadap jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar) untuk menghasilkan minyak atsiri</p> <p>Terampil melakukan isolasi campuran sitronelol dan geraniol (rodinol) dari minyak sereh dan mentransformasinya menjadi ester</p> <p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran reaksi eliminasi E1 dan E2</p> <p>Terampil merancang percobaan destilasi dalam pemurnian campuran</p>
	Sub CP_MK (S)	<p>Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok</p> <p>Secara kelompok bekerjasama melakukan</p>

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_4)

**Sub
CP_MK
(P)**

praktikum percobaan destilasi uap (penyulingan) terhadap jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar) untuk menghasilkan minyak atsiri

Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

Mampu dan terampil membuat dan menyusun laporan akhir hasil pekerjaannya serta mempresentasikannya

Secara kelompok penuh tanggungjawab membuat proyek **video** pembelajaran reaksi eliminasi E1 dan E2 lengkap dengan **web/link**

Mahasiswa memahami pengertian reaksi substitusi nucleofilik dan menggambarkan secara umum persamaan reaksi substitusi nucleofilik

Memahami nucleofil yang bertindak penyerang dalam reaksi substitusi nucleofilik yang memberi pasangan elektron ke atom lain utk membentuk ikatan kovalen

Mampu menggambarkan reaksi dan mekanisme reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)

Membandingkan dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)

Membandingkan reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1) serta reaksi bersaing

**Sub
CP_MK
(KU)**

Mempediksi mekanisme reaksi substitusi nukleofilik serentak atau bimolekuler (SN2), reaksi stereokimia dan kinetika reaksinya berdasarkan kestabilan

	<p>karbokation pada reaksinya</p> <p>Memprediksi mekanisme reaksi substitusi bertahap atau unimolekuler (SN1), stereokimia dan kinetika reaksinya berdasarkan kestabilan karbokation pada reaksinya</p>
Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil melakukan percobaan pembuatan ester melalui reaksi substitusi nucleofilik</p> <p>Terampil menggambar diagram energy reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)</p> <p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran reaksi substitusi nucleofilik</p> <p>Dengan penuh keterampilan merancang proyek percobaan dalam reaksi substitusi nucleofilik</p>
Sub CP_MK (S)	<p>Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama</p> <p>Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi substitusi nucleofilik pembuatan ester dari asam karboksilat dan alcohol dikatalisis asam</p> <p>Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek video pembelajaran materi reaksi substitusi nucleofilik lengkap web/link</p> <p>Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat</p>

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_5)	Sub CP_MK (P)	<p>secara mandiri maupun kelompok</p> <p>Mahasiswa mampu menjelaskan aturan penulisan mekanisme reaksi kimia organic</p> <p>Mampu menjelaskan reaksi substitusi elektrofilik</p> <p>Mampu menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik unimolekuler (SE1)</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik bimolekuler (SE2)</p> <p>Mampu membandingkan dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik</p> <p>Mampu membandingkan kereaktifan benzena dalam reaksi substitusi elektrofilik</p> <p>Mampu membandingkan efek substituen (gugus penarik elektron dan pendorong elektron)</p>
	Sub CP_MK (KU)	<p>Terampil mempediksi mekanisme reaksi halogenasi , reaksi nitrasi, mekanisme reaksi sulfonasi, mekanisme reaksi alkilasi, mekanisme reaksi asilasi, mekanisme reaksi hidrolasi</p> <p>Terampil memprediksi mekanisme reaksi Friedel-Crafts</p> <p>Terampil menggambarkan diagram energi reaksi subsitusi unimolekuler (SE1) dan bimolekuler (E2), memposisikan kompleks transisi dan zat antara serta dalam perhitungan energy reaksi</p>
	Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran Reaksi subsitusi elektrofilik</p> <p>Dengan penuh keterampilan merancang</p>

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_6)

**Sub
CP_MK
(S)**

proyek percobaan dalam reaksi substitusi elektrofilik

**Sub
CP_MK
(P)**

Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama
Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi substitusi elektrofilik

Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek **video pembelajaran** materi reaksi substitusi elektrofilik lengkap **web/link**

Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

Mahasiswa memiliki kemampuan menganalisis dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi reaksi radikal bebas

Mampu menganalisis sumber pemicu radikal bebas dan reaksi pembentukan radikal bebas

Mampu menjelaskan pengelompokan radikal bebas dan menganalisis kereaktifan radikal bebas

Mampu menjelaskan sifat radikal bebas dan menggambarkan reaksi-reaksi radikal bebas

Mampu menganalisis dan menggambarkan reaksi-reaksi substitusi radikal bebas

Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi radikal bebas serta menganalisis reaksi fragmentasi radikal bebas

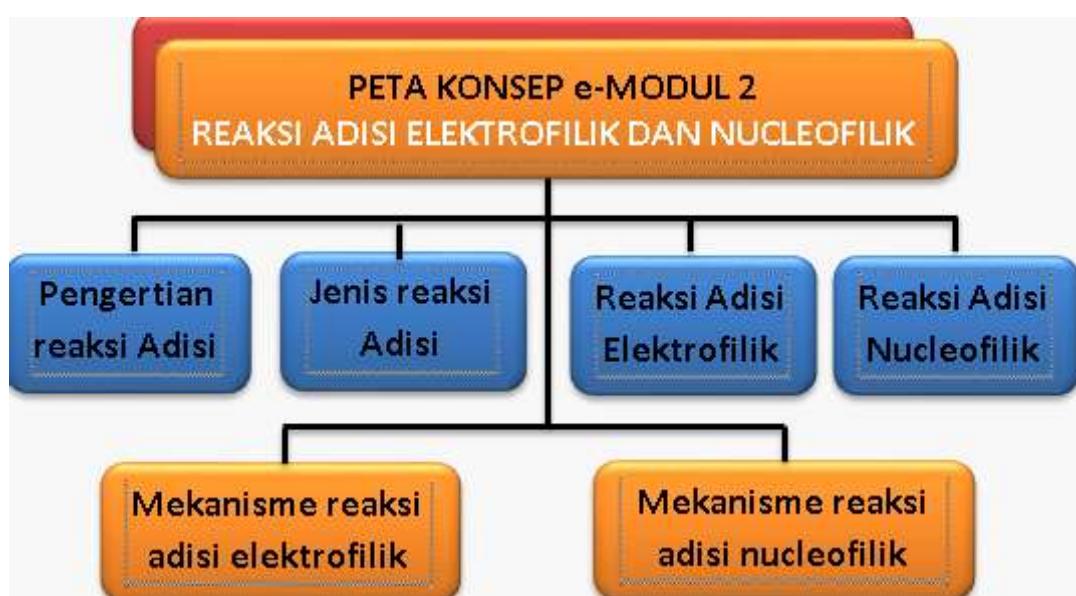
Mampu mendeskripsikan mekanisme reaksi reduksi radikal bebas

Memprediksi mekanisme reaksi adisi radikal bebas dan reaksi oksidasi radikal

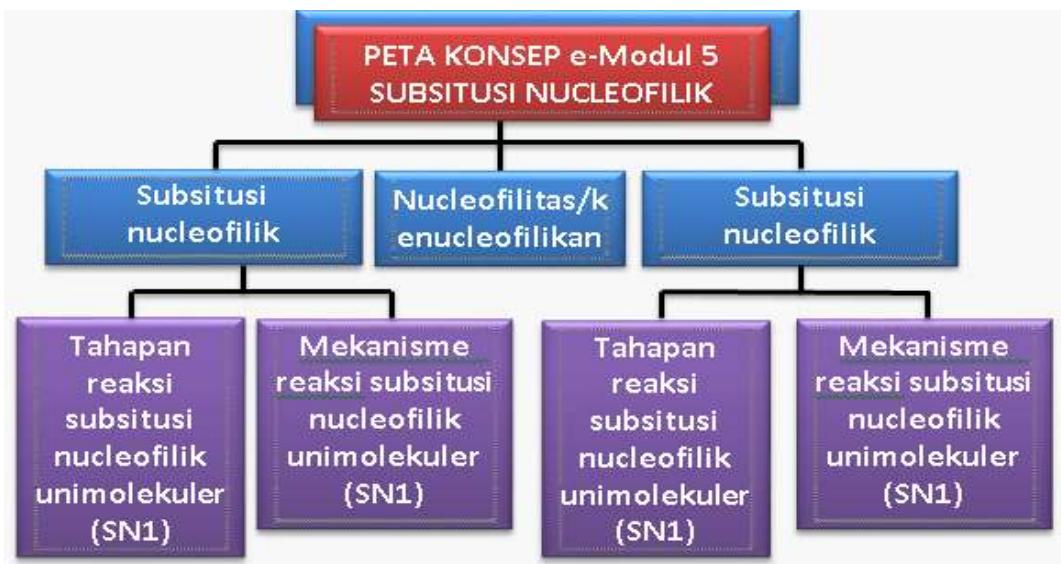
		bebas
		Mampu menjelaskan reaktivitas relatif halogen dan stereokimia halogenasi radikal bebas
		Mampu menjelaskan abstraksi hydrogen, tahap penentu laju reaksi radikal bebas
Sub CP_MK (KU)		Memprediksi konsep dan mekanisme reaksi radikal bebas, dan terampil menggambarkan mekanisme reaksinya Terampil memprediksi reaksi halogenasi radikal bebas selektif
Sub CP_MK (KK)		Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran radikal bebas
		Kreatif dan terampil merancang percobaan Pengujian Aktivitas Antioksidan Menggunakan Metode DPPH pada Daun Tanjung (Mimusops elengi L)
		Interaktif penuh keterampilan melakukan percobaan pengujian aktivitas antioksidan dengan metode DPPH pada daun Tanjung (Mimusops elengi L)
Sub CP_MK (S)		Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama
		Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi radikal bebas mengenai Pengujian Aktivitas Antioksidan Menggunakan Metode DPPH pada Daun Tanjung (Mimusops elengi L)
		Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek video pembelajaran materi radikal bebas lengkap web/link
		Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_7)	Sub CP_MK (P)	<p>secara mandiri maupun kelompok</p> <p>Mahasiswa memahami reaksi-reaksi enolat dan karbanion</p> <p>Mampu membandingkan mekanisme reaksi enolat dan karbanion.</p> <p>Membandingkan keasaman hydrogen alfa, betha, gamma</p> <p>Menganalisis mekanisme reaksi pembentukan keto-enol senyawa tak jenuh.</p> <p>Membandingkan keasaman suatu senyawa berdasarkan struktur senyawa yang memiliki hydrogen alfa</p> <p>Mampu menganalisis produk reaksi enolat dan karbanion</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi alkilasi ester malonat</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi alkilasi ester aseto asetat</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi alkilasi enamin</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi asilasi enamin</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi Cannizaro</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi kondensasi Claisen</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi kondensasi Knoevenagel</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan reaksi adisi nukleofilik senyawa karbonil tak jenuh alfa-beta</p>
--	----------------------	--

	Sub CP_MK (KU)	Mampu dan terampil merancang percobaan yang berkaitan dengan reaksi enolat dan karbanion
	Sub CP_MK (KK)	Terampil melakukan percobaan pembuatan dibenzil aseton melalui reaksi kondensasi aldol dengan mereaksikan dibenzaldehid dengan aseton Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran materi enolat dan karbanion
	Sub CP_MK (S)	Salin membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan pembuatan dibenzil aseton melalui reaksi kondensasi aldol Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek video pembelajaran materi tentang enolat dan karbanion lengkap web/link Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok







PETA KONSEP e-MODUL 7 RADIKAL BEBAS



PETUNJUK PENGGUNAAN e-MODUL

1. Sebelum penggunaan bahan ajar interaktif ini maka agar terlebih dahulu membaca dengan seksama dan menyeluruh petunjuk penggunaan e-Modul ini
2. Bahan ajar Reaksi Kimia Organik ini disusun atas tujuh bagian bentuk e-Modul interaktif berbasis proyek yang dapat diakses secara online dari internet untuk dipelajari karena telah dilengkapi dengan web/link dan video pembelajaran masing masing e-Modulnya , sehingga dapat dipelajari dimana saja dan pada waktu kapan saja.
3. Adapun urutan e-Modul yang tersusun dalam bahan ajar interaktif berbasis proyek ini adalah sebagai berikut :
 - a. e-Modul-1 berjudul : Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik, dengan web/link : <https://aniflyp.com/iealw/bogf/>, web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/IqOrIHwlQDE>
 - b. e-Modul-2 berjudul : Reaksi Adisi Elektrofilik dan Nucleofilik, dengan web/link :<https://online.pubhtml5.com/ygwy/mmcl/>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/HGJKzp-MLtI>
 - c. e-Modul 3 berjudul : Reaksi Eliminasi, dengan web/link :
<https://online.pubhtml5.con/cfbip/canc/>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/4GzPyjxCkY4>
 - d. e-Modul 4 berjudul : Enolat dan Karbanion, dengan web/link :
<https://anyflip.com/phtyc/hhxq/>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/TauZISIEbho>
 - e. e-Modul 5 berjudul : Reaksi Subsitusi Nucleofilik, dengan web/link :
<https://anyflip.com/ictqk/azfs/>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/aejKFyB6B4o>

- f. e-Modul 6 berjudul : Reaksi Subsitusi Elektrofilik, dengan web/link :
<https://online.pubhtml5.com/eafb/tfje/#p=37>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://youtu.be/xvMSkrI1Pdo>
- g. e-Modul 7 berjudul : Reaksi Radikal Bebas, dengan web/link :
<https://online.pubhtml5.com/qiqpr/ksrw/#p=1>, dan web/link video pembelajarannya :
<https://www.youtube.com/watch?v=bwMyI2Gwc6Y>
4. Dalam mempelajari materi Reaksi Kimia Organik pada masing masing pokok bahasan, anda dapat mengklik **web/link** bahan ajar interaktif berbasis proyek Reaksi Kimia Organik yang terdapat pada cover depan, kemudian pilih pokok bahasan yang akan dipelajari dengan cara mengklik **web/link** e-Modulnya.
 5. Setelah e-Modulnya dibuka kemudian klik **web/link** video untuk mengikuti pembelajarannya
 6. Kerjakanlah soal-soal tugas uji kompetensi yang dimuat dalam LKPD masing-masing e-Modul sesuai pokok bahasan yang dipelajari.
 7. Secara kelompok kerjakanlah tugas proyek berupa praktikum percobaan mini riset yang terdapat dalam LKPD, hasilnya disusun dalam makalah laporan akhir proyek mini riset, dan dipresentasikan di depan kelas untuk ditanggapi oleh kelompok lainnya.
 8. Bila terdapat hal hal penting yang kurang jelas dapat di konsultasikan kepada dosen pengampu matakuliah..



e-Modul 1

KONSEP DASAR REAKSI KIMIA ORGANIK



<https://youtu.be/JqOrlHw1QDE>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-1 Pokok Bahasan Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi Pokok Bahasan Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_1)	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa mampu menjelaskan pengertian kimia organik, menganalisis dan mengkodekan konsep dasar reaksi, sifat dan kereaktifan senyawa organik berdasarkan strukturnya
		Mampu menganalisis konsep polaritas pada ikatan molekul senyawa, merasionalkan contoh ion/molekul nukleofilik dan elektrofilik
		Mampu menjelaskan jenis-jenis reaksi kimia organik, menghubungkan antara elektron dan ikatan kimia, serta rumus

	<p>molekul senyawa organik..</p> <p>Mampu menghubungkan antara panjang ikatan dan sudut ikatan, serta energi disosiasi ikatan., menguasai dan mendalami konsep asam basa organik</p> <p>Mampu menjelaskan pengertian reaksi subsitusi nukleofilik alifatik dan aromatik</p> <p>Mampu menjelaskan hubungan antara struktur substrat dan kereaktifannya dalam substitusi nukleoflik senyawa alifatik dan aromatik</p> <p>Mampu memberikan contoh-contoh reaksi substitusi nukleoflik senyawa alifatik dan aromatik</p>
Sub CP_MK (KU)	<p>Terampil melakukan percobaan identifikasi konsep karbokation melalui model reaksi dan model ion</p>
Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil menggambarkan resonansi struktur molekul atau ion serta mengkodekan contoh pemutusan homolitik dan heterolitik</p> <p>Secara interaktif mampu dan terampil merancang dan medesign media pembelajaran Phet Interactive Simulation dalam pembelajaran Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik</p> <p>Secara interaktif mampu dan terampil merancang dan medesign Video pembelajaran lengkap dengan web/Link dalam pembelajaran Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik</p>
Sub CP_MK (S)	<p>Dengan seksama terampil menentukan gugus penarik dan pendorong elektron pada reaksi substitusi</p> <p>Dengan semangat dan penuh tanggungjawab menerapkan proses reaksi substitusi dalam kehidupan sehari-hari.</p> <p>Secara kelompok tertarik dan dapat menilai fenomena yang terjadi pada</p>

contoh penerapan reaksi dalam kehidupan sehari-hari

Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas merancang dan mendesign media pembelajaran **Phet Interactive Simulation** dan **video pembelajaran lengkap dengan web/linknya.**

Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

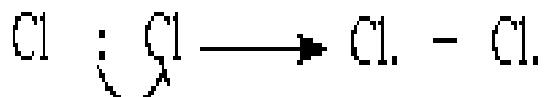
A. PEMUTUSAN HOMOLITIK DAN HETEROLITIK

Reaksi kimia yang terjadi pada senyawa organik melibatkan pemutusan dan pembentukan ikatan kovalen yang baru. Pemutusan ikatan kovalen yang terjadi pada reaksi senyawa organik dapat berupa pemutusan homolitik ataupun heterolitik.

1. Pemutusan homolisis

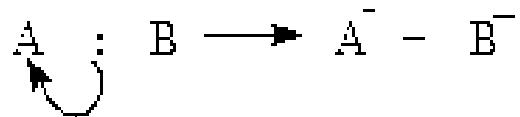
Pemutusan homolisis yaitu pemutusan ikatan dimana masing-masing atom membawa elektron dalam jumlah yang sama (simetris), sehingga membentuk radikal. Pemutusan homolitik terjadi apabila setiap spesi hasil pemutusan ikatan masing-masing membawa satu elektron ikatannya. Proses ini menghasilkan spesi yang mengikat satu elektron tidak berpasangan yang dikenal sebagai radikal bebas. Radikal bebas bersifat sementara dan sangat reaktif, sehingga cepat bergabung membentuk molekul kembali. Pemutusan homolisis terjadi karena adanya energi panas atau cahaya.

Contoh : Cl_2 dapat digambarkan $\text{Cl} - \text{Cl}$, atau $\text{Cl} : \text{Cl}$, pemutusan homolisis dapat digambarkan sebagai berikut:

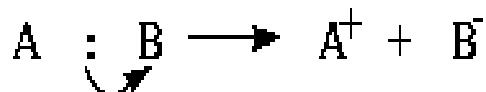


2. Pemutusan heterolisis

Pemutusan heterolisis terjadi apabila hanya salah satu atom yang membawa elektron, sedangkan atom yang lain tidak membawa elektron (asimetris). Atom yang membawa sepasang elektron akan bermuatan negatif, sedangkan atom yang tidak membawa elektron bermuatan positif. Pemutusan heterolisis molekul AB dapat terjadi dalam dua cara, yaitu: Jika elektronegativitas A lebih besar dari B, pemutusan heterolisis dapat digambarkan:



Jika elektronegativitas B lebih besar dari A, pemutusan heterolisis dapat digambarkan sebagai berikut:



Pemutusan ikatan secara heterolitik biasanya mensyaratkan bahwa ikatan tersebut terpolarisasi. Polarisasi ikatan dapat dihasilkan dari adanya perbedaan elektronegativitas dari atom-atom yang berikatan. Semakin besar perbedaan elektronegativitas, semakin besar polarisasi. Namun demikian, pada ikatan yang sangat terpolarisasi sekalipun, heterolisis jarang terjadi tanpa adanya bantuan. Hal ini disebabkan pada proses heterolisis dihasilkan ion-ion yang memiliki muatan yang berlawanan satu sama lain sehingga membutuhkan energi yang besar untuk memisahkan ion-ion yang dihasilkan tersebut. Sering kali, heterolisis dibantu oleh molekul yang memiliki pasangan elektron bebas (PEB) yang dapat disumbangkan untuk membentuk ikatan ke salah satu atom. Sebagian besar reaksi organik melibatkan interaksi antara molekul yang memiliki kerapatan elektron yang lebih tinggi dan molekul yang memiliki kerapatan elektron yang lebih rendah yang kemudian melahirkan istilah nukleofil dan elektrofil.

Perlu diperhatikan bahwa anak panah yang digunakan untuk menggambarkan proses pemutusan ikatan secara heterolitik dan homolitik berbeda. Pada pemutusan ikatan secara heterolitik, digunakan anak panah penuh, sementara pada pemutusan ikatan secara homolitik digunakan anak panah setengah penuh.

B. KARBOKATION DAN KABANION

1. Karbokation

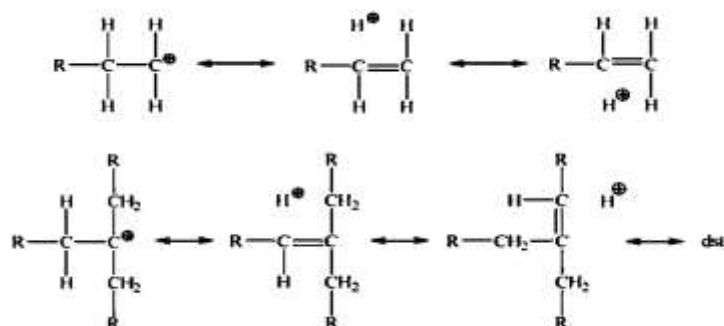
1.1 Struktur

Karbokation adalah spesies-antara dalam beberapa reaksi. carbokation yang lebih stabil telah dibuat dalam larutan dan bahkan sebagai garam padat. Di dalam larutan, carbokation dapat bebas (hal ini lebih disukai dalam pelarut polar di mana carbokation dapat tersolvasi) atau ada sebagai pasangan ion, hal ini berarti bergabung dengan ion negatif yang disebut **counterion** atau **gegenion**

Urutan kestabilan carbokation alkil sederhana adalah tersier > sekunder > primair. Banyak contoh yang diketahui di mana terjadi penataan ulang carbokation primair atau sekunder menjadi karkation tersier. Carbokation sederhana tidak stabil di dalam larutan asam kuat biasa, sebagai contoh H_2SO_4 . Keberadaan yang lebih lama (larutan sangat stabil) dapat terjadi dalam SO_2 atau SO_2ClF , atau ada di antara larutan asam yang paling kuat yang sering disebut **asam super**.



Urutan kestabilan carbokation dapat dijelaskan dengan hiperkonjugasi dan efek medan. Di dalam penjelasan hiperkonjugasi, tampak bahwa hiperkonjugasi lebih banyak ditemukan di dalam carbokation tersier dibanding dengan dalam carbokation primair

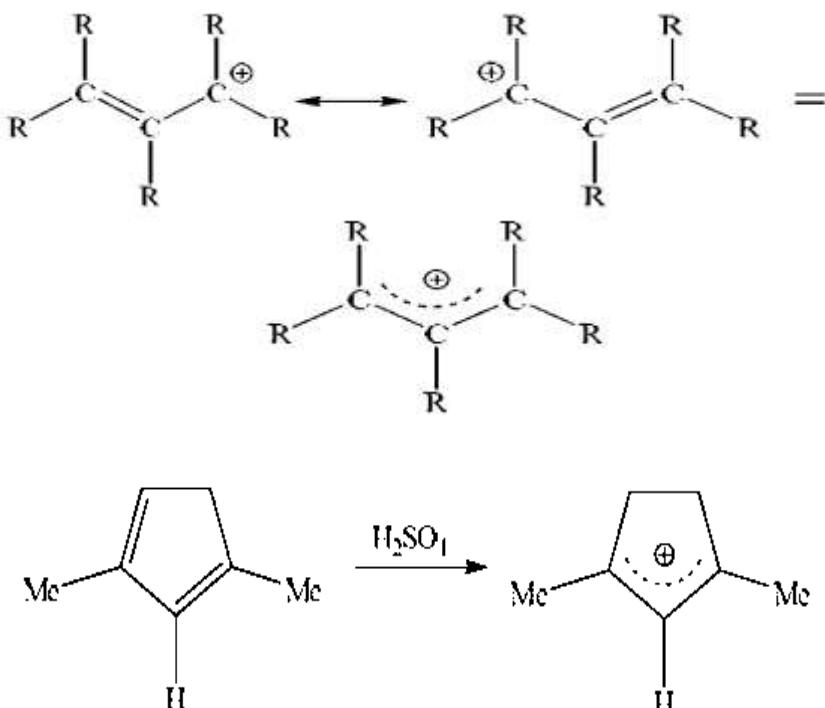


Gambar 1. Kestabilan Carbokation

Dalam contoh yang diperlihatkan di atas, karbokation primair hanya ditemukan dua hiperkonjugasi sedangkan dalam karbokation tersier ditemukan enam. Semakin banyak bentuk ekuivalen semakin besar kestabilan resonansinya.

Penjelasan efek medan adalah bahwa efek pemberi elektron gugus alkil akan meningkatkan kerapatan elektron pada karbon yang mengembang muatan, mengurangi muatan netto karbon, dan efek ini menyebarluaskan muatan ke karbon- α . Adalah hukum umum bahwa semakin terkonsentrasi muatan pada atom pengembang muatan maka semakin kurang stabil spesies pengembang muatan tersebut.

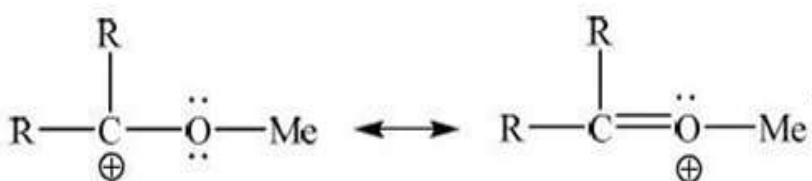
Karbon positif berkonjugasi dengan ikatan rangkap dua maka kestabilannya semakin tinggi karena adanya peningkatan delokalisasi oleh resonansi, dan oleh karenanya muatan tersebar ke dua atom. Masing-masing atom tersebut mempunyai muatan sekitar 1/2.



Gambar 2. Reaksi Pembuatan Kation Jenis Alilik Stabil

Spektrum nmr ion ini memperlihatkan bahwa kedua bentuk kanonik berkontribusi seimbang. Hanya ada tiga puncak, satu disebabkan oleh enam hidrogen metil, satu untuk empat hidrogen metilen, dan satu untuk hidrogen tunggal C-H dengan perbandingan luasan puncak seperti yang diharapkan. Kation siklopropilmetil jauh lebih stabil daripada kation benzil. Spesies **8** telah dibuat melalui pelarutan senyawa alkoholnya dalam larutan asam sulfat 96%, dan ion **6**, **7**, dan yang serupa dibuat melalui pelarutan senyawa alkoholnya dalam $\text{FSO}_3\text{H}^- \text{SO}_2^- \text{SbF}_5^-$. Kestabilan yang istimewa ini, yang mana meningkat pada setiap penambahan gugus siklopropil adalah suatu hasil konjugasi antara orbital cincin siklopropil dengan orbital **p** kosong karbon kation. Studi nmr dan studi lain memperlihatkan bahwa orbital **p** kosong terletak paralel dengan ikatan **C2–C3** cincin siklopropana. Geometri ini mirip dengan apabila siklopropana berkonjugasi dengan ikatan rangkap.

Ciri-ciri lain bagian struktur yang kestabilan karbokationnya bisa meningkat dengan keberadaannya di dekat pusat kation adalah adanya heteroatom yang mengembang pasangan elektron bebas, seperti oksigen, nitrogen, atau halogen. Ion-ion semacam itu distabilkan oleh resonansi



Gambar 3. Resonansi Kation Metoksimetil

Kation metoksimetil dapat diperoleh sebagai padatan yang stabil, $\text{MeOCH}_2^+ \text{SbF}_6^-$. Kation asil sederhana RCO^+ telah dibuat dalam larutan dan dalam keadaan padat. Kation asetil CH_3CO^+ kira-kira sama kestabilnannya dengan kation *t*-butil. 2,4,6-trimetilbenzoil dan 2, 3, 4, 5, 6-pentametilbenzoil adalah sangat stabil (alasan sterik) dan mudah terbentuk dalam H_2SO_4 96%. Kestabilan dari

kebanyakan karbokation yang stabil dapat juga ditujukan ke resonansi. Di antaranya adalah kation tropilium, siklopropenium, dan kation aromatik yang lain. Apabila kestabilan resonansi hilang sama sekali, seperti dalam fenil ($C_6H_5^+$) atau kation vinil, jika ion-ion itu terbentuk; maka biasanya waktu hidup karbokation seperti itu adalah sangat singkat.

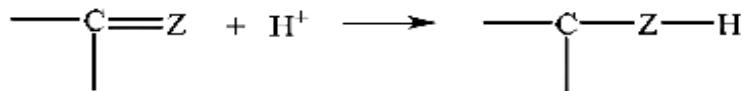
1.2. Pembentukan dan reaksi karbokation

Karbokation, stabil ataupun tidak stabil biasanya terbentuk melalui salah satu dari dua cara umum sebagai berikut:

- Ionisasi langsung, yaitu dalam mana gugus yang terikat ke atom karbon pergidengan pasangan elektronnya.



- Suatu proton atau spesies positif lain menambah ke suatu atom sistem tak jenuh, meninggalkan atom karbon didekatnya dengan satu muatan positif.



- Karbokation adalah spesies antara yang paling sering pendek waktu hidupnya, dan bereaksi lebih lanjut tanpa diisolasi. Ada beberapa karbokation bereaksi, beberapa di antaranya memberikan produk yang stabil dan yang lain mengarah kepada pembentukan karbokation yang berbeda, yang mana karbokation tersebut bereaksi lebih lanjut memberikan produk yang stabil..

Dua cara utama karbokation bereaksi untuk memberikan produk stabil adalah merupakan kebalikan dari cara yang dikemukakan di atas.

- Karbokation dapat bergabung dengan suatu spesies yang memiliki pasangan elektron bebas (reaksi asam-basa Lewis).



Spesies ini boleh OH⁻, ion halida, atau ion negatif lain. Dapat pula spesies netral dengan pasangan elektron untuk didonorkan; dan untuk spesies semacam ini akan memberikan produk yang muatan positif.

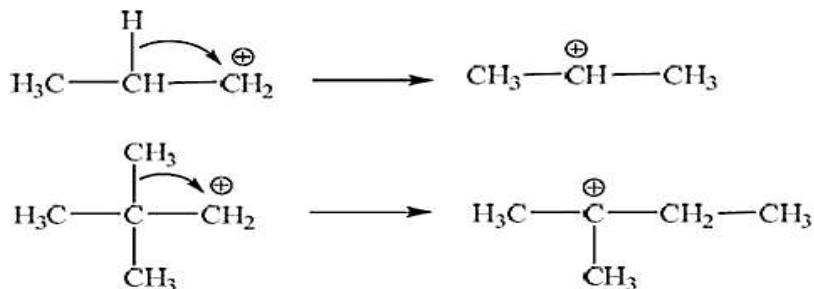
- Karbokation dapat kehilangan sebuah proton dari atom di dekatnya.



Dua cara yang mengarah kepada karbokation yang lain adalah:

- Penataan ulang.**

Gugus alkil atau aril atau hidrogen (kadang gugus lain) berpindah dengan pasangan elektronnya ke pusat positif meninggalkan muatan positif.



2. Adisi.

Karbokation dapat mengadisi ke dalam ikatan rangkap menghasilkan muatan positif pada posisi yang baru.



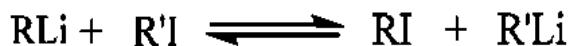
12

3. **Karbokation** yang terbentuk melalui cara 3 atau 4 akan bereaksi lebih lanjut untuk mendapat kestabilannya, biasanya melalui cara 1 dan 2. Akan tetapi, carbokation 1 dan 2 dapat mengadisi ke molekul olefin yang lain, dan produk ini dapat mengadisi lagi ke olefin yang lain, demikian seterusnya.

2. Karbanion

2.1. Kestabilan dan Struktur

Menurut definisi, setiap karbanion memiliki pasangan elektron bebas dan oleh karenanya karbanion adalah basa. Apabila karbanion menerima proton maka karbanion tersebut berubah menjadi asam konjugasinya. Kestabilan karbanion berhubungan langsung dengan kekuatan asam konjugasi. Semakin lemah asamnya maka semakin kuat basanya dan semakin rendah kestabilan karbanionnya. Kestabilan di sini berarti kestabilan terhadap donor proton; semakin rendah kestabilannya maka semakin kuat keinginan carbokation tersebut untuk menerima proton dari sumber yang tersedia, dan oleh karenanya mengakhiri keberadaannya sebagai karbanion. Jadi penentuan urutan kesetabilan sederet karbanion adalah ekuivalen dengan penentuan kekuatan asam konjugasi. Applequist dan O'Brien mempelajari posisi kesetimbangan untuk reaksi dibawah ini.



Membentuk karbanion yang lebih stabil akan menyukai berikatan dengan litium daripada dengan iodida. Kestabilan karbanion yang ditemukan adalah sesuai dengan urutan:

vinil > fenil > siklopropil > etil > *n*-propil > isobutil > neopentil > siklobutil > siklopentil. Melalui pendekatan yang serupa, Dassy dkk menperlakukan sejumlah senyawa alkilmagnesium dengan sejumlah alkilraksa di dalam tetrahidrofuran.

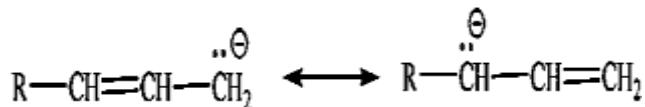


Dimana yang kestabilan karbonionnya stabil akan berikatan dengan magnesium. Urutan kestabilan karbanion yang diperoleh menurut cara ini adalah fenil > vinil > siklopropil > metil > etil > isopropil. Kedua urutan kestabilan ini tampak bersesuaian, dan keduanya juga memperlihatkan urutan kestabilan karbanion sederhana: metil > primer > sekunder. Banyak karbanion yang jauh lebih stabil daripada karbokation sederhana yang telah disebutkan di atas. Kestabilan meningkat karena keistimewaan struktur tertentu.

- a. Konjugasi pasangan elektron bebas dengan suatu ikatan tak jenuh:



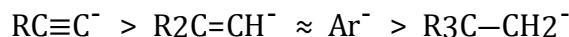
Karbon karbanion maka ion akan distabilkan melalui resonansi dalam mana pasangan elektron bebas overlap dengan elektron π ikatan rangkap. Faktor ini bertanggung jawab terhadap kestabilan karbanion jenis allilik dan benzilik:



Karbon karbanion berkonjugasi dengan ikatan rangkap karbon-oksigen atau karbon nitrogen ($\text{Y}=\text{O}$ atau $\text{Y}=\text{N}$) maka kestabilan ion tersebut akan lebih besar daripada anion tralkilmetil. Hal ini terjadi karena atom elektronegatif lebih mampu membawa muatan negatif daripada karbon.

b. Kestabilan karbanion

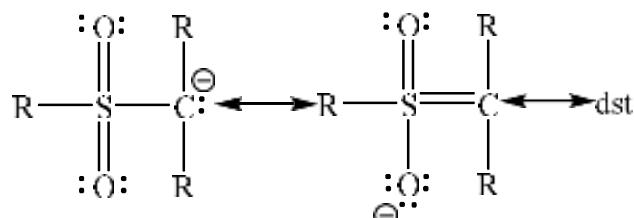
Kestabilan karbanion meningkat dengan meningkatnya bobot karakter s pada karbon karbanion. Jadi urutan kestabilan spesies-spesies berikut ini adalah:



Asetilena di mana karbon berhibrida sp dengan karakter s 50% adalah jauh lebih asam daripada etilena (sp^2 , 33% s), etilena lebih asam daripada etana (karakter s 25%). Karakter s meningkat berarti elektron lebih dekat ke inti dan oleh karena itu energinya lebih rendah. Alasan ini dapat diterapkan pada karbanion siklopropil yang lebih stabil daripada karbanion metil, pemilikan karakter s yang lebih besar sebagai hasil dari tegangan (**strain**).

c. Kestabilan oleh sulfur atau fosfor.

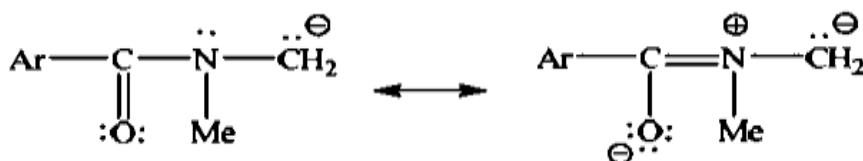
Pengikatan sulfur atau fosfor ke karbon karbanion menyebabkan peningkatan kestabilan karbanion, meskipun alasan untuk hal ini masih diperdebatkan. Salah satu teori menjelaskan bahwa ada overlap pasangan elektron bebas dengan orbital d kosong (ikatan $p\pi-d\pi$). Sebagai contoh, karbanion yang mengandung gugus SO_2R dituliskan sebagai berikut:



d. Efek Medan.

Kebanyakan gugus yang menstabilkan karbanion dengan efek resonansi mempunyai efek medan penarik elektron, dan dengan cara demikian maka gugus seperti itu menstabilkan karbanion melalui penyebaran muatan negatif, meskipun sulit untuk memisahkan efek medan dari efek resonansi. Akan tetapi di dalam *ylide* nitrogen $R_3N^+ - ^-CR_2$ di mana muatan positif nitrogen berdampingan dengan karbon bermuatan negatif, hanya efek medan yang bekerja. *Ylide* jauh lebih jauh lebih stabil daripada karbanion sederhana. Karbanion dapat distabilkan oleh efek medan bilamana ada atom hetero (O, N, atau S) yang terikat pada karbon karbanion asalkan atom hetero yang memuat muatan positif ada dalam bentuk kanonik yang utama.

Sebagai contoh:



Gambar 4. Karbonion yang distabilkan oleh efek medan

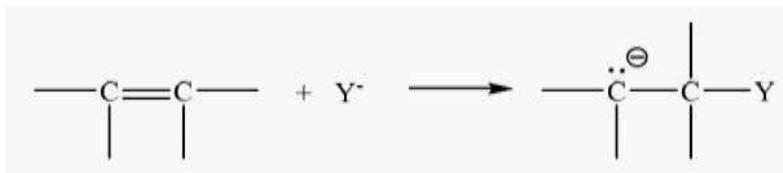
2.2. Pembentukan dan reaksi karbanion

1. Gugus yang terikat pada suatu karbon pergi tanpa pasangan elektronnya. Gugus pergi biasanya adalah proton



Peristiwa ini adalah reaksi asam-basa sederhana, dan basa diperlukan untuk mengambil proton. Akan tetapi ada gugus pergi yang lain yang telah diketahui.

2. Ion negatif mengadisi ke ikatan rangkap dua atau ikatan rangkap tiga.



Penambahan ion negatif ke ikatan rangkap dua karbon oksigen tidak menghasilkan karbanion karena muatan negatif ada pada sisi oksigen. Reaksi karbanion yang paling umum adalah kombinasi dengan spesies positif, biasanya proton, atau spesies lain yang mempunyai orbital kosong di dalam kulit terluarnya (reaksi asam-basa Lewis).



Karbanion juga dapat membentuk ikatan dengan karbon yang telah mempunyai empatikatan melalui pelepasan satu gugus dari empat gugus yang ada (reaksi SN2).

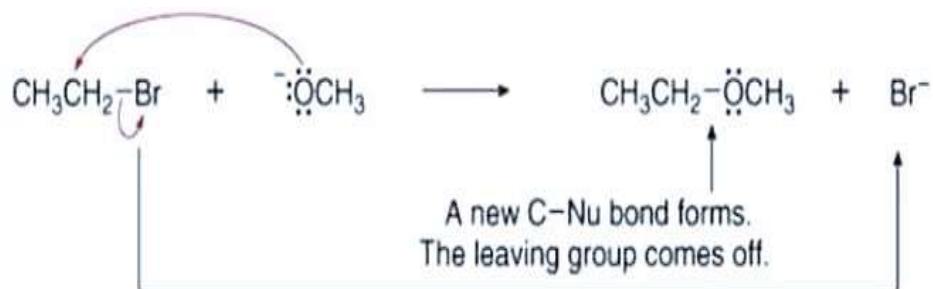
C. Nukelofilik Dan Elektrofilik

Pada proses heterolisis pada pemutusan ikatan akan terjadi nukleofil dan elektrofil pada reaksi tersebut. Berikut dibahas mengenai nukleofilik dan elekrofilik:

1. Nukleofil

Nukleofil adalah spesies (atom / ion/ molekul) yang kaya elektron, sehingga dia tidak suka akan elektron tetapi suka akan nukleus (inti yang kekurangan elektron). Nukleofil memiliki pasangan elektron yang dapat disumbangkan (basa Lewis). Beberapa nukleofil merupakan molekul netral yang memiliki PEB dan beberapa yang lain bermuatan negatif. Dalam suatu reaksi kimia, elektron dari nukleofil menyerang pusat elektrofil sehingga membentuk ikatan baru sebagai hasil reaksi. Untuk memperjelas pergerakan elektron dalam suatu reaksi organik, digunakan simbol panah.

Nukleofil (pecinta nukleus) sering diberi lambang :Nu⁻ (mempunyai pasangan elektron bebas). Umumnya, sebuah nukleofil adalah spesi yang tertarik ke suatu pusat positif.



Gambar 5. Contoh senyawa dan reaksi yang memiliki nukleofil

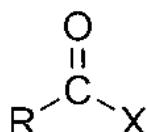
Kebanyakan nukleofil adalah anion, namun molekul polar yang netral seperti H_2O , CH_3OH , dan CH_3NH_2 dapat bertindak sebagai nukleofil. Molekul-molekul ini memeliki pasangan electron bebas.

	Nucleophile	Name	Base (pK_a conjugate acid)	Base (pK_a conjugate acid)
Very good nucleophiles	NC^-	Cyanide	H_2N^- (38) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (10.6)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (16)
	HS^-	Thiolate		
	I^-	Iodide		
Good nucleophiles	HO^-	Hydroxide	H_3N^- (9.2) PhNH_2 (4.6)	HO^- (15.7) PhO^- (10.0)
	Br^-	Bromide		
	NH_3	Ammonia		
Reasonable nucleophiles	Cl^-	Chloride	CH_3CO_2^- (4.8) H_2O (-1.7)	Decreasing basicity and decreasing nucleophilicity
	CH_3CO_2^-	Acetate		
	F^-	Fluoride		
	CH_3OH	Methanol		
	H_2O	Water		

Gambar 6. Nukleofilitas reagen umum

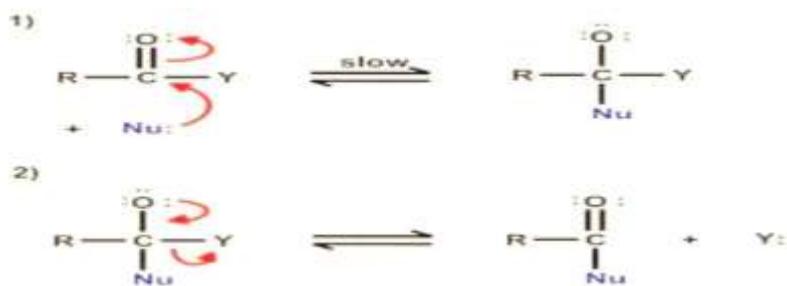
Contoh:

Penyerangan nukleofilik pada gugus asil berikut :



Gugus Asil merupakan gugus yang ada pada setiap asam karboksilat dan derivatnya. Semua interkonversi antara asam karboksilat dan derivatnya terjadi dalam satu mekanisme yaitu penyerangan nukleofilik pada gugus asil.

Mekanismenya secara umum adalah sebagai berikut :



Gambar 7. Mekanisme Penyerangan Nukleofilik Pada Gugus Asil

2. Elekteofil

Elektrofil adalah spesies (atom / ion / molekul) yang kekurangan elektron, sehingga suka akan elektron. Elektrofil adalah suatu atom atau molekul yang kekurangan elektron. Dalam reaksi organik, elektrofil berperan sebagai penerima elektron (asam Lewis). Reagen ini dapat berupa kation ataupun molekul netral yang memiliki atom yang bermuatan relatif positif. Beberapa contoh elektrofil di antaranya adalah ion H^+ boron pada BF_3 , karbon pada karbonil, serta hidrogen pada hidrogen halida.

Contoh : elektrofil:



Keterangan: atom yang diberi tanda * adalah atom yang kekurangan elektron.

Menurut konsep asam basa Lewis nukleofil adalah suatu basa, sedangkan elektrofil adalah suatu asam. Reaksi senyawa karbon pada dasarnya adalah reaksi antara suatu nukleofil dengan suatu elektrofil.

UJI KOMPETENSI

A. Pilhan Ganda

1. Pemutusan ikatan dimana masing-masing atom membawa elektron dalam jumlah yang sama (simetris), sehingga membentuk radikal disebut dengan...
 - a. Pemutusan ikatan
 - b. Pemutusan homolitik
 - c. Pemutusan heterolitik
 - d. Pemutusan dua ikatan
 - e. Pembentukan ikatan
2. Reaksi kimia yang terjadi pada senyawa organik....dan ikatan kovalen yang baru.
 - a. Pemutusan dan pemakaian
 - b. Peletakan dan pemutusan
 - c. Pembentukan dan peletakan
 - d. Pemutusan dan pembentukan
3. Spesies (atom / ion/ molekul) yang kaya enlektron, sehingga dia tidak suka akan elektron tetapi suka akan nukleus (inti yang kekurangan elektron) disebut ...
 - a. Polimer
 - b. Elektronik
 - c. Nukleofil
 - d. Karbokation
 - e. Karbonion
4. Urutan kestabilan karbokation alkil sederhana adalah:
 - a. Primer > sekunder > tersier
 - b. Primer > sekunder > tersier
 - c. Sekunder < primer < tersier
 - d. Sekunder > primer > tersier
 - e. Tersier > sekunder > primer
5. Kestabilan karbanion berhubungan langsung dengan kekuatan dari..
 - a. Asam konjugasi
 - b. Basa konjugasi
 - c. Asam basa

- d. Asam
- e. Basa

B. Essay

1. Apa yang dimaksud dengan pemutusan homolitik dan pemutusan heterolitik? Jelaskan!
2. Karbokation stabil ataupun tidak stabil biasanya terbentuk melalui salah satu dari dua cara umum. Jelaskan kedua cara umum tersebut!
3. Sebutkan faktor yang mempengaruhi kestabilan karbonion
4. Jelaskan apa yang dimaksud dengan nukleofil dan berikan contohnya!
5. Jelaskan apa yang dimaksud dengan elektrofil dan berikan contohnya!

Kunci Jawaban

A. Pilihan Ganda

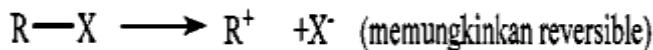
1. a
2. b
3. c
4. e
5. b

B. Essay

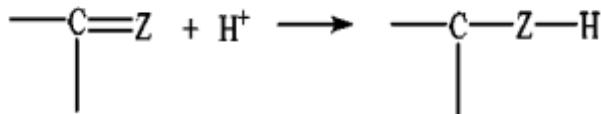
1. Pemutusan homolisis yaitu pemutusan ikatan dimana masing-masing atom membawa elektron dalam jumlah yang sama (simetris), sehingga membentuk radikal. Pemutusan homolitik terjadi apabila setiap spesi hasil pemutusan ikatan masing-masing membawa satu elektron ikatannya. Proses ini menghasilkan spesi yang mengikat satu elektron tidak berpasangan yang dikenal sebagai radikal bebas. Pemutusan heterolisis terjadi apabila hanya salah satu atom yang membawa elektron, sedangkan atom yang lain tidak membawa elektron (asimetris). Atom yang membawa sepasang elektron akan bermuatan negatif, sedangkan atom yang tidak membawa elektron bermuatan positif.

2. Karbokation, stabil ataupun tidak stabil biasanya terbentuk melalui salah satu dari dua cara umum sebagai berikut:

- Ionisasi langsung, yaitu dalam mana gugus yang terikat ke atom karbon pergi dengan pasangan elektronnya.



- Suatu proton atau spesies positif lain menambah ke suatu atom sistem tak jenuh, meninggalkan atom karbon didekatnya dengan satu muatan positif.



3. Adapun faktor yang mempengauhinya adlaah :

- Konjugasi pasangan elektron bebas dengan suatu ikatan tak jenuh
 - Kestabilan karbanion meningkat dengan meningkatnya bobot karakter s pada karbon karbanion.
 - Kestabilan oleh sulfur atau fosfor.
 - Efek Medan
4. Nukleofil adalah spesies (atom / ion/ molekul) yang kaya elektron, sehingga dia tidak suka akan elektron tetapi suka akan nukleus (inti yang kekurangan elektron). Nukleofil memiliki pasangan elektron yang dapat disumbangkan (basa Lewis). Beberapa nukleofil merupakan molekul netral yang memiliki PEB dan beberapa yang lain bermuatan negatif. Kebanyakan nukleofil adalah anion, namun molekul polar uyang netral seperti H_2O , CH_3OH , dan CH_3NH_2 dapat bertindak sebagai nukleofil
5. Elektrofil adalah spesies (atom / ion / molekul) yang kekurangan elektron, sehingga ia suka akan elektron. Elektrofil adalah suatu atom atau molekul yang kekurangan elektron. Dalam reaksi organik, elektrofil berperan sebagai penerima elektron (asam Lewis). Reagen ini dapat berupa

kation ataupun molekul netral yang memiliki atom yang bermuatan relatif positif. Beberapa contoh elektrofil di antaranya adalah ion H⁺, boron pada BF₃, karbon pada karbonil, serta hidrogen pada hidrogen halida.

C. POLARITAS IKATAN

Polaritas adalah sifat fisis kelistrikan karena ada dua kutub yang berbeda muatannya. Polaritas Ikatan Ikatan kimia yang terjadi antara dua atom karena kerja elektron valensi.

- a. Ikatan nonpolar terjadi jika dua atom yang berikatan sama-sama tidak bermuatan.

Pasangan elektron yang digunakan terletak pada garis asimetri. contoh ikatan dalam molekul unsur H₂,Cl₂. Ikatan polar terjadi jika pasangan elektron yang digunakan bersama lebih tertarik dengan salah satu atom . contoh HCl, HBr, NH₃, H₂O.

- b. Hubungan antara elektronegativitas dan karakter ikatan dapat digunakan untuk mengidentifikasi apakah suatu molekul polar atau kovalen non-polar. Dengan memahami konsep elektronegativitas kita dapat menjelaskan tidak hanya jenis ikatan kimia tetapi juga polaritasnya.
- c. Polaritas ikatan adalah ukuran dari seberapa setara atau tidak sama elektron dalam ikatan kovalen dibagi. Ikatan kovalen nonpolar adalah ikatan di mana elektron dibagi secara merata, seperti pada Cl₂ dan H₂.
- d. Dalam ikatan kovalen polar, salah satu atom memiliki daya tarik yang lebih besar untuk elektron ikatan daripada yang lainnya.
- e. Jika perbedaan kemampuan relatif untuk menarik elektron cukup besar, ikatan ion terbentuk. Kita dapat menggunakan perbedaan keelektronegatifan antara dua atom untuk mengukur polaritas ikatan bentuk atom. Seperti pada tiga senyawa berikut ini.

Senyawa	O ₂	H ₂ O	MgCl
ΔEN	3.44 - 3.44 = 0	3.44 - 2.22 = 1.24	3.16 - 1.31 = 1.85
Jenis Ikatan	Kovalen Non-polar	Kovalen polar	Ionik
Kriteria	$\Delta EN < 0.4$	$\Delta EN = 0.4 - 1.7$	$\Delta EN > 1.7$

The diagram illustrates the electron density distribution for three cases: non-polar covalent (O₂), polar covalent (H₂O), and ionic (MgCl).
 - For O₂, two grey circles representing oxygen atoms are side-by-side with uniform electron density.
 - For H₂O, one small grey circle representing hydrogen and one large grey circle representing oxygen are positioned close together, with the oxygen circle showing a higher density of small black dots representing electrons.
 - For MgCl, two grey circles representing magnesium and chlorine are side-by-side, with the chlorine circle showing a significantly higher density of small black dots than the magnesium circle.

Gambar 8. Hubungan antara perbedaan EN, Jenis Ikatan dan Polaritas

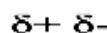
Dalam O₂ elektron dibagi rata antara atom klorin dan, dengan demikian, ikatan kovalen adalah nonpolar. Ikatan kovalen nonpolar terjadi ketika keelektronegatifan atom yang terikat sama.

Dalam HCl atom klor memiliki elektronegativitas yang lebih besar daripada atom hidrogen, dengan hasil bahwa elektron dibagi secara tidak merata, sehingga ikatannya adalah kovalen polar.

Secara umum, ikatan kovalen polar terjadi ketika atom berbeda dalam keelektronegatifan dan cenderung terjadi antara atom dengan keelektronegatifan yang cukup berbeda (0,4 - 1,7).

Polaritas memainkan peran penting dalam kimia karena dua alasan. Pertama, molekul polar dan nonpolar tidak bercampur membentuk larutan. Kedua, polaritas memengaruhi beberapa sifat fisik materi, seperti kelarutan, tegangan permukaan, dan titik lebur. Molekul polar dan senyawa ionik biasanya larut dalam zat polar, tetapi molekul non-polar hanya larut dalam zat non-polar.

Dalam HCl, atom klor yang lebih elektronegatif menarik kerapatan elektron menjauh dari atom hidrogen yang kurang elektronegatif, meninggalkan muatan positif parsial pada atom hidrogen dan muatan negatif parsial pada atom klor yaitu:



δ^+ dan δ^- (baca delta plus dan delta minus) melambangkan muatan parsial positif dan negatif. Dalam ikatan polar, angka- angka ini

kurang dari muatan penuh ion. Dalam NaCl perbedaan keelektronegatifan sangat besar. Ini secara efektif berarti bahwa satu elektron valensi Na ditransfer ke Cl untuk menghasilkan sepasang ion. Ikatan yang dihasilkan karenanya paling akurat digambarkan sebagai ion. Jadi, jika kita menganggap ikatan dalam NaCl sepenuhnya ionik, kita dapat mengatakan $\delta+$ untuk Na adalah +1 dan $\delta-$ untuk Cl adalah 1-. Keelektronegatifan juga memberi kita cara sederhana untuk memprediksi atom mana dalam kovalen polar yang memiliki muatan negatif parsial dan yang memiliki muatan positif parsial. Dalam ikatan kovalen polar, atom dengan keelektronegatifan lebih tinggi memiliki muatan negatif parsial, dan atom dengan elektronegativitas lebih rendah memiliki muatan positif parsial. Sebagai contoh, keelektronegatifan fluor (4.0) lebih tinggi daripada hidrogen (2.1). Dalam ikatan H-F, kami memperkirakan bahwa atom fluor menarik lebih kuat dari atom hidrogen dan mendapatkan muatan negatif parsial

1. Senyawa polar dan non polar

Pada ikatan kovalen yang terbentuk antara dua atom yang berbeda, satu atom memiliki keelektronegatifan yang lebih tinggi dibanding atom lainnya. Atom yang memiliki keelektronegatifan yang lebih tinggi menarik lebih kuat elektron yang digunakan bersama. Sehingga atom tersebut cenderung lebih bermuatan negatif ($\delta-$) sedangkan atom lainnya cenderung lebih bermuatan positif ($\delta+$). Perbedaan distribusi elektron ini yang menyebabkan ikatan mengalami polarisasi ikatan (terbentuk $\delta+$ dan $\delta-$). Molekul sederhana dengan ikatan kovalen nonpolar (tidak terdapat perbedaan elektronegativitas unsur-unsur penyusunnya) seperti H₂, N₂ dan lain-lain sudah tentu bersifat nonpolar.

Akan tetapi molekul dengan ikatan polar belum tentu bersifat polar. Suatu molekul dengan ikatan polar akan bersifat nonpolar jika bentuk molekulnya simetris, sehingga pusat muatan negatif berimpit dengan pusat muatan positifnya. Untuk memeriksa kepolaran dari suatu molekul poliatom dapat dilakukan dengan menggambarkan ikatan polar sebagai suatu vektor yang arahnya dari atom bermuatan

positif (lebih rendah keelektronegatifannya) ke atom yang bermuatan negatif (lebih tinggi keelektronegatifannya). Jika resultan vektor-vektor dalam satu molekul sama dengan nol, berarti molekul itu bersifat nonpolar, sebaliknya jika resultannya tidak sama dengan nol, molekul itu bersifat polar.

Pada molekul polar, akan terbentuk kutub muatan yang disebut juga dipol, sementara kepolaran suatu senyawa diukur melalui momen dipol, yang dinyatakan dengan: $\mu = Q \cdot r$, dimana μ = momen dipol (debye), Q = selisih muatan antar kedua kutub (coulomb), dan r = jarak antara kedua kutub atau dipol (m)

Momen dipol merupakan ukuran kekuatan kepolaran suatu molekul. Semakin polar suatu molekul, akan mempunyai momen dipol yang besar, sedangkan non polar molekul tidak mempunyai momen dipol. Banyak senyawa yang membentuk ikatan yang merupakan senyawa antara ion dan kovalen.

2. Polarisasi Ikatan Kovalen

a. Polarisasi ion

Sehingga ada ikatan kovalen yang mempunyai sifat ionik yang disebabkan adanya perbedaan elektronegativiti antara dua atom..

Contoh: HCl, dimana ikatan kovalen HCl mempunyai sifat ionik karena Cl lebih elektronegatif dari pada H, sehingga elektron tertarik pada atom Cl. Karena itu, terbentuk muatan parsial negatif pada atom Cl dan muatan parsial positif pada atom H. Sifat ionik pada ikatan kovalen meningkat seiring semakin besar perbedaan elektronegativitinya.

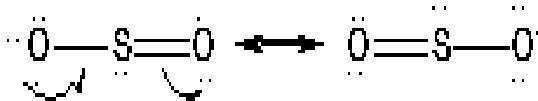
Semua ikatan ionik juga mempunyai sifat kovalen karena adanya polarisasi ion. Sifat kovalen pada ikatan ion dipengaruhi oleh: *ukuran kation yang kecil ukuran anion yang besar*. Muatan kedua ion (kation dan anion) besar: ketika kation mempunyai massa jenis muatan yang tinggi, maka kation mempunyai kekuatan mempolarisasi yang besar sehingga anion dapat mengalami polarisasi dengan mudah

b. Delokalisasi Dan Resonansi

Dalam beberapa senyawa, seperti benzena, elektron dalam ikatan, terutama orbital π mudah mengalami delokalisasi atau perpindahan secara terus menerus. Struktur molekul atau ion yang mempunyai delokalisasi elektron disebut dengan struktur resonansi. Bila menulis struktur resonansi, ingatlah bahwa inti-inti atom dalam sebuah molekul tak dapat bertukar posisi hanya elektronlah yang terdelokalisasi.

Contoh: senyawa SO_2 ditulis struktur Lewisnya maka akan diperoleh 2 struktur yang memenuhi aturan, yakni

Lambang Struktur sebenarnya dari SO_2 kemungkinan peralihan dari dua struktur resonan di atas, yang disebut dengan hibrida resonan. Perpindahan elektron antar inti ditunjukkan dengan anak panah. Perhatikan contoh berikut



c. Sifat Umum Resonansi

Dapat dituliskan dalam beberapa struktur Lewis (struktur resonan). Tetapi tidak satupun struktur tersebut melambangkan bentuk asli molekul yang bersangkutan. Perbedaan antar struktur hanyalah pada posisi elektron, bukan posisi inti. Masing-masing struktur Lewis harus mempunyai jumlah elektron valensi dan elektron tak berpasangan yang sama. Ikatan yang mempunyai orde ikatan yang berbeda pada masing-masing struktur tidak mempunyai panjang ikatan yang khas. Struktur yang sebenarnya mempunyai energi yang lebih rendah dibandingkan masing-masing struktur resonansi

UJI KOMPETENSI

A. Pilihan Berganda

1. Molekul senyawa berikut yang *bukan* merupakan senyawa kovalen polar adalah
 - a. HCl
 - b. H₂O
 - c. NH₃
 - d. CHCl
 - e. Cl₂
2. Di antara molekul-molekul berikut yang paling polar adalah
 - a. F₂
 - b. CF₄
 - c. NF₃
 - d. BeF₂
 - e. BF₃
3. Diketahui skala keelektronegatifan unsur H = 2,1; O = 3,5; C = 2,5; N = 3,0; dan Cl = 3,0. Molekul berikut yang paling polar adalah
 - a. NH₃
 - b. H₂O c. CH₄
 - c. HCl
 - d. H₂
4. Perhatikan data keelektronegatifan beberapa unsur berikut.

Unsur	Keelektronegatifan
P	2,1
Q	2,5
R	3,0
S	3,5
T	4,0

Senyawa yang bersifat paling polar adalah ...

- a. QS
- b. RS
- c. PR

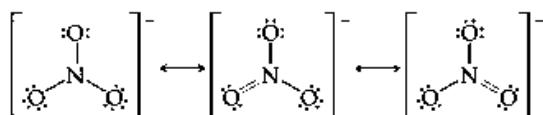
- d. PT
e. E.PQ
5. Di antara pasangan senyawa berikut yang keduanya merupakan senyawa kovalen non-polar adalah
- H₂O dan CO₂
 - CH₄ dan PCl₃
 - CHCl₃ dan H₂O
 - d. NaCl dan HCl

B. Essay

1. Tuliskan tanda panah geseran elektron untuk struktur resonansi berikut:



2. Ada berapakah struktur resonansi ion nitrat?



3. Tentukan kepolaran molekul berikut serta arah momen dipolnya (bila ada)
- H₂O
 - CO₂
4. Diketahui data berikut untuk beberapa senyawa hidrogen halida yang belum diketahui

Senyawa	Momen Dipol (D)
A	0,38
B	1,03
C	0,75
D	1,93

Perkirakan masing-masing hidrogen halida tersebut yang diketahui tersusun dari F, Cl, Br atau I

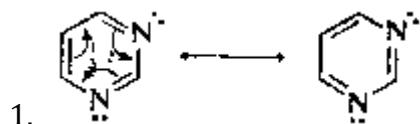
- Manakah yang lebih stabil antara $Mg(NO_3)_2$ dan $Ba(NO_3)_2$ pada pemanasan?

KUNCI JAWABAN UJI KOMPETENSI

A. Pilihan Ganda

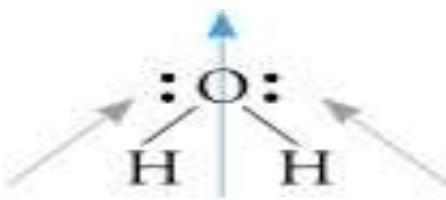
- e
- c
- b
- d
- e

B. Essay



- Ada 3 struktur resonansinya
- Jawabannya adalah :

H_2O memiliki tipe molekul / notasi AX_2E_2 , dengan geometri bengkok / bentuk V, sehingga bila digambarkan vektor pergerakan elektronnya adalah seperti :berikut



Resultannya tidak sama dengan nol, maka molekul ini bersifat polar CO_2 memiliki tipe molekul AX_2 dengan geometri linear, bila digambarkan vektor pergerakan elektron-nya:



Resultannya sama dengan nol, sehingga molekul ini bersifat nonpolar

4. Semakin besar perbedaan keelektronegatifan maka semakin besar momen dipol yang tercatat, sementara dari atas ke bawah dalam satu golongan, keelektronegatifan unsur halida cenderung menurun, sehingga HF akan memiliki momen dipol paling besar dan HI paling kecil, sehingga dapat disimpulkan:
5. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lebih stabil pada pemanasan daripada $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Karena ukuran kation Ba^{2+} lebih besar daripada Mg^{2+} , sehingga massa jenis muatannya lebih kecil dan kemampuan mempolarisasi anion NO_3^- juga menurun. Akibatnya dekomposisi senyawa semakin sulit yang artinya dibutuhkan energi lebih tinggi untuk mendekomposisi senyawa

VIDEO PEMBELAJARAN

Berikut **web/link video** pembelajaran dari **Konsep Dasar Reaksi Organik**. Klik link dibawah ini untuk menonton video pembelajarannya: <https://youtu.be/IqOrIHw1QDE>



Gambar 9. Tampilan Video Pembelajaran Produk Proyek mahasiswa sampel penelitian

LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

Dalam Lembar Kerja Peserta Didik (LKPD) Mahasiswa disajikan sebuah proyek mini riset yang akan dikerjakan mahasiswa peserta didik seperti berikut:

1. JUDUL PROYEK MINI RISET: Polaritas Ikatan Dalam Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik

2. A. Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK)

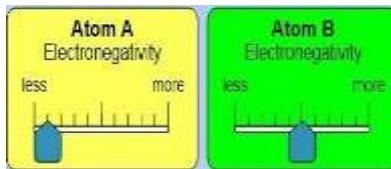
1. Mampu mendeskripsikan kepolaran molekul
2. Mampu menjelaskan faktor yang mempengaruhi polaritas molekul

B. Media yang digunakan : PHET INTERACTIVE SIMULATION

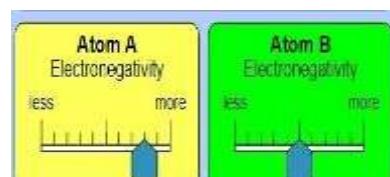
C. Langkah Kerja

1. Buka aplikasi Phet Interactive Simulation pada komputer, klik menu "simulasi", kemudian pilih sub menu "Kimia", lalu pilihlah "Polaritas Molekul".
2. Klik tombol play pada tampilan aplikasi "Polaritas Molekul", untuk memulai menjalankan program
3. Klik bagian "Two Atoms"
4. Berikut tampilan halaman awal simulasi.
5. Aktifkan dengan cara centang bagian "dipol ikatan" dan "muatan parsial" pada kotak "lihat".
6. Aturlah elektronegativitas setiap atom sesuai dengan lima gambar berikut.

Senyawa I

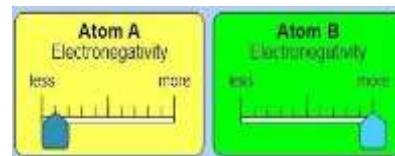
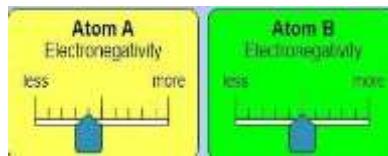


Senyawa III

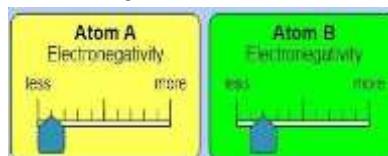


Senyawa II

Senyawa IV



Senyawa V



7. Catat hasilnya pada tabel yang sudah disediakan menunjukkan resonansi letak atom, muatan parsial, dan momen ikatan.
8. Presentasikan hasil proyek anda di depan kelas.

D. Tabel Hasil Pengamatan

Tabel 1. Tabel Hasil Pengamatan

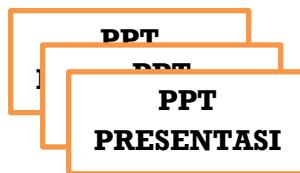
No	Senyawa	Letak Atom	Muatan Parsial	Dipol Ikatan
1	I			
2	II			
3	III			
4	IV			
5	V			

E. Pembahasan

F. Kesimpulan

G. Saran

H. Presentasi Hasil Proyek Dalam Bentuk PPT



TUGAS PROYEK

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Konsep Dasar Reaksi Kimia Organik pada e-Modul-1 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-1 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-1 ini.

GLOSARIUM

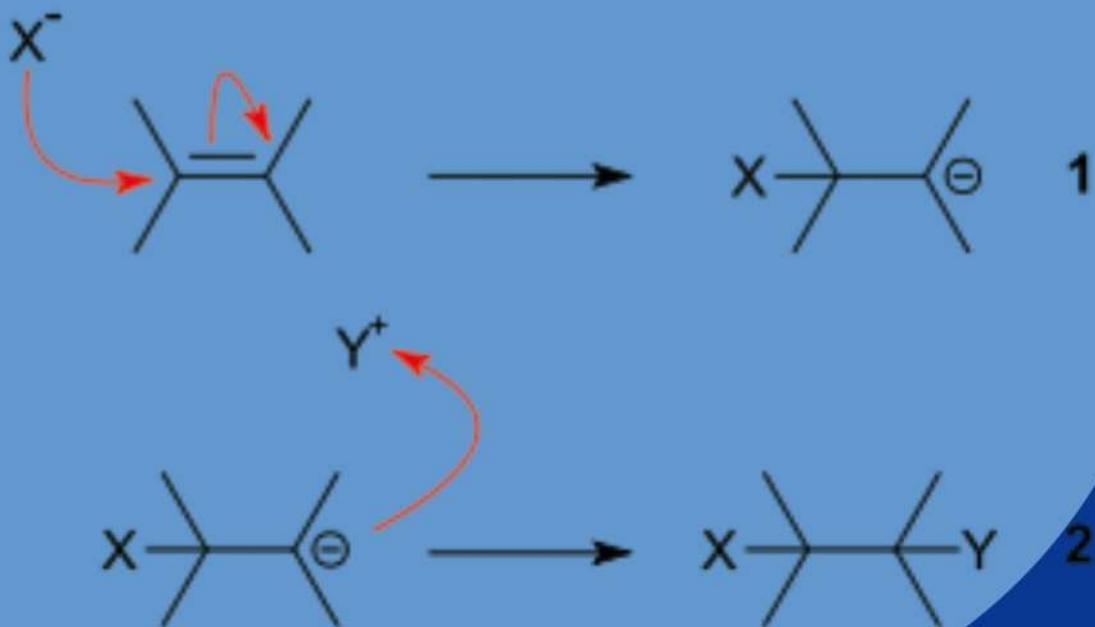
Elektrofil (electron flying/ suka elektron)	Adalah suatu atom atau molekul yang kekurangan electron/suatu atom/molekul/gugus yang suka elektron
Nukleofil (nucleo flying/ suka inti)	Adalah spesies (atom / ion/ molekul) yang kaya elektron, sehingga dia tidak suka akan elektron tetapi suka akan nukleus (inti yang kekurangan elektron)
Heterolitik	Adalah proses pembelahan ikatan kovalen dengan salah satu dari kedua atom yang mengalami pemecahan/pemutusan ikatan mengambil kedua elektron atau sepasang sedangkan yang lainnya tidak mendapatkan electron
Homolisis	Adalah proses pembelahan ikatan kovalen antara dua atom yang berikatan yang terjadi dengan cara setiap atom mempertahankan satu elektron masing-masing pemecahan ikatan
Ikatan kovalen nonpolar	Adalah ikatan di mana elektron dibagi secara merata, seperti pada Cl ₂ dan H ₂ .
Karbanion	Adalah sejenis anion dari karbon yang memiliki satu pasangan electron menyendir
Karbokation	Adalah spesies dalam keadaan zat antara/intermediet dalam beberapa reaksi yang lebih stabil yang dibuat dalam larutan dan bahkan sebagai garam padat
Penataan ulang	Adalah gugus alkil atau aril atau hidrogen (kadang gugus lain) berpindah dengan pasangan elektronnya ke pusat positif dan meninggalkan muatan positif

DAFTAR PUSTAKA

- Budimarwanti, C., Penggolongan Senyawa Organik Dan Dasar-Dasar Reaksi Organik.
[https://www.academia.edu/download/50190919/PEN
GGOOLONGAN SENYA WA ORGANIK DAN DASAR-
DASAR REAKSI.pdf](https://www.academia.edu/download/50190919/PENGGOLONGAN_SENYAWA_ORGANIK_DAN_DASAR-REAKSI.pdf)
- Marzuki, I. (2021). Pengantar Kimia Organik Fisis. TOHAR MEDIA.
- Keelektronegatifan, Jenis Ikatan Dan Polaritas :
Universitas Tanjungpura .
[https://jurnal.unnes.ac.id/nju/index.php/jpii/article/d
ownloadSuppFile/25650/5952](https://jurnal.unnes.ac.id/nju/index.php/jpii/article/downloadSuppFile/25650/5952)
- Firdaus., Kimia Organik Fisis I. Universitas hasanuddin



REAKSI ADISI ELEKTROLIT DAN NUCLEOFILIK



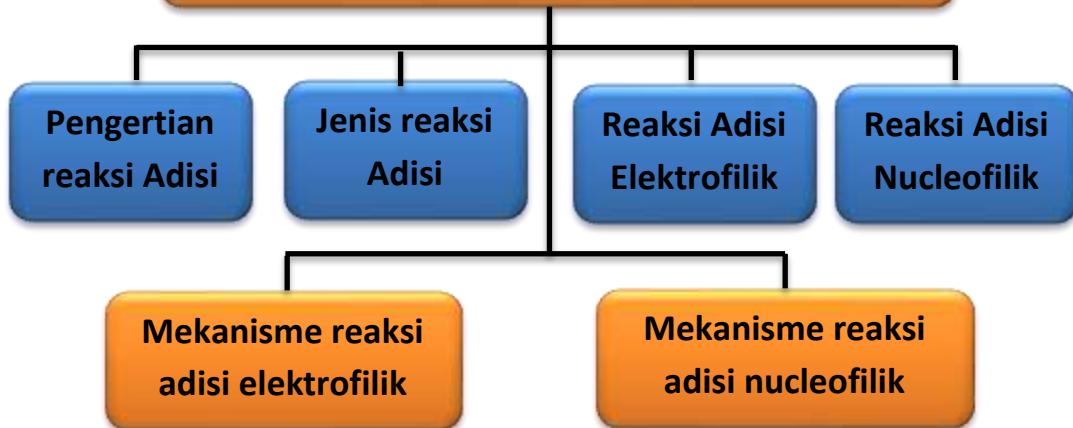
<https://youtu.be/HGJKzp-MLtl>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023

PETA KONSEP e-MODUL 2 REAKSI ADISI ELEKTROFILIK DAN NUCLEOFILIK



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-2 Pokok Bahasan Reaksi Adisi disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Materi Pokok Bahasan Reaksi Adisi

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_2)	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa dapat mengkarakteristikkan jenis-jenis reaksi dan mengkreasikan mekanisme reaksi adisi elektrofilik dan nukleofilik
		Menganalisis suatu reaksi adisi dengan halogen
		Merasionalkan suatu rumus struktur berdasarkan suatu reaksi hidroborasi alkena

	<p>Memerinci konsep dari reaksi Oxymercurasi Demercurasi</p> <p>Menjelaskan keterkaitan berbagai konsep berdasarkan reaksi diels alder</p> <p>Mampu menyimpulkan aturan markovnikov pada berbagai kondisi</p> <p>Mengetahui reaksi adisi melalui percobaan terhadap minyak dan lemak</p> <p>Dapat menyimpulkan besar kecilnya ketidakjenuhan dan esensialitasnya suatu lemak</p> <p>Mampu membuat laporan praktikum yang dilakukannya</p>
Sub CP_MK (KU)	<p>Dengan interaktif terampil membandingkan bilangan iodida minyak dan lemak hasil percobaan dengan bilangan iodida standar</p> <p>Menginterpretasi konsep aturan markovnikov yang abstrak berdasarkan struktur geometrinya</p>
Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil merancang percobaan penentuan bilangan iodida berbagai jenis minyak dan lemak yang berbeda melalui reaksi adisi</p> <p>Terampil menginterpretasi konsep pada pembentukan senyawa acetal</p> <p>Terampil melakukan pemodelan suatu reaksi Esterifikasi asil halida (reaksi asilasi)</p> <p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran materi Reaksi adisi elektrofilik dan nucleofilik</p> <p>Mampu dan terampil melakukan percobaan penentuan bilangan iodida</p>

	lemak hewani
Sub CP_MK (S)	Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas
	Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan penentuan bilangan iodida lemak dan minyak
	Secara kelompok penuh tanggungjawab membuat proyek video pembelajaran lengkap dengan web/link
	Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

KOMPONEN MATERI

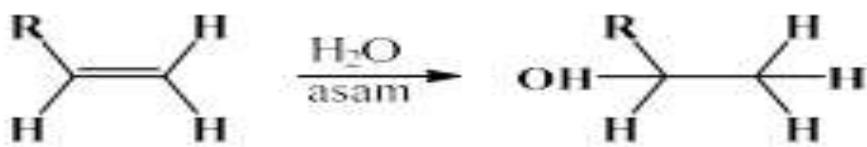
Tabel 1.1 Komponen Materi

No.	Pokok Bahasan	Sub Pokok Bahasan
1.	Reaksi Adisi Elektrofilik/Nukleofilik	<ul style="list-style-type: none">1. Pengertian Reaksi Adisi2. Reaksi Adisi Elektrofilik.3. Reaksi Adisi Nukleofilik.4. Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofilik5. Mekanisme Reaksi Adisi Nukleofilik

Pengertian Reaksi Adisi

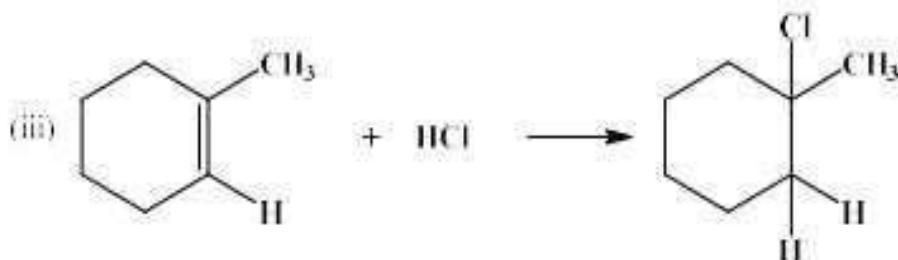
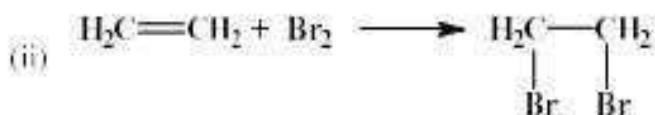
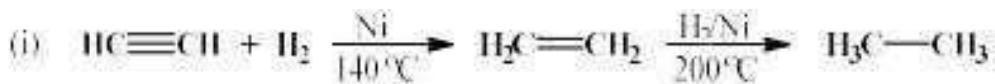
Reaksi adisi melibatkan penggabungan dua atau lebih molekul untuk membentuk satu molekul lain. Reaksi ini terbatas pada senyawa tidak jenuh, seperti molekul yang memiliki ikatan rangkap dua karbon-karbon (alkena) dan ikatan rangkap tiga karbon-karbon (alkuna). Elektron dalam ikatan π dapat bereaksi dengan suatu elektrofil sehingga disebut sebagai adisi elektrofilik. Ikatan rangkap dua pada karbon heteroatom, seperti karbonil ($C=O$) atau imin ($C=N$), menyebabkan atom karbon bermuatan parsial positif sehingga mudah diserang nukleofil. Oleh karena itu, adisi pada ikatan rangkap dua pada karbon heteroatom merupakan adisi nukleofilik.

Reaksi adisi berlangsung dengan pemutusan ikatan $C=C$ (ikatan π) dan membentuk dua ikatan tunggal baru (ikatan σ). Pada adisi elektrofilik, elektron dalam orbital p pada alkena bereaksi dengan suatu elektrofil. Reaksi adisi elektrofilik merupakan reaksi penting yang memungkinkan interkonversi $C=C$ dan $C\equiv C$ menjadi berbagai gugus fungsi lain, termasuk alkil halida dan alkohol. Salah satu reaksi adisi elektrofilik yang sangat penting adalah hidrasi alkena dengan persamaan reaksi sebagai berikut.



Gambar 1 Persamaan Hidrasi Alkena

Pada reaksi ini, alkena menyerang proton dari asam. Proton terikat pada alkena mengikuti aturan Markovnikov, yaitu proton akan terikat pada karbon yang kurang tersubstitusi. Pada langkah kedua, terbentuk ikatan antara oksigen dari molekul H_2O dan karbon alkena yang lebih tersubstitusi. Proton yang berlebih akan diambil oleh molekul H_2O lainnya. Reaksi ini bersifat eksotermik dan cenderung menghasilkan banyak produk samping yang tidak diinginkan, misalnya dietil eter pada proses pembuatan etanol. Beberapa contoh reaksi adisi sebagai berikut.



Gambar 2 Contoh-contoh Reaksi Adisi

UJI KOMPETENSI

1. Pada etana dapat terjadi reaksi adisi, karena etana mengandung
 - A. Ikatan pi yang lemah
 - B. Ikatan pi yang kuat
 - C. Ikatan sigma yang lemah
 - D. Ikatan sigma yang kuat

Jawaban: A

2. Reaksi antara etanol dengan asam sulfat pekat yang menghasilkan etana, merupakan reaksi ...
 - A. Substitusi
 - B. Adisi
 - C. Eliminasi
 - D. Polimerisasi

Jawaban: A

3. Reaksi pertukaran atom H dengan atom lain disebut reaksi
 - A. Eliminasi
 - B. Substitusi
 - C. Adisi
 - D. Oksidasi

Jawaban: B

4. Perhatikan reaksi adisi berikut !



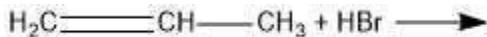
Hasil reaksi adisi pada alkena di atas adalah

- A. 3,4-diklorobutana

- B. 1,2-diklorobutana
- C. 3,4-dikloropropana
- D. 1,2-dikloropentana

Jawaban: B

- 5. Perhatikan persamaan reaksi berikut!



Nama senyawa utama yang dihasilkan dari reaksi tersebut adalah

- A. 1-bromopropana
- B. 2-bromopropana
- C. 1-bromo-2-propena
- D. 2-bromo-1-propena

Jawaban : B

SOAL ESSAY TEST

- 1. Jelaskan apa yang dimaksud reaksi adisi dan berikan contohnya!

Pembahasan : reaksi adisi adalah pemutusan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Contoh : $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$

- 2. Pada senyawa golongan apa saja reaksi adisi terjadi?

Pembahasan : Reaksi adisi merupakan reaksi penggabungan dua atau lebih molekul membentuk suatu produk tunggal yang ditandai dengan hilangnya ikatan rangkap. Reaksi ini merupakan reaksi karakteristik dari senyawa hidrokarbon tak jenuh, seperti alkena dan alkuna

- 3. Alkena dapat mengalami reaksi adisi. Tuliskan reaksi yang terjadi antara etena dengan gas H_2 .

Pembahasan: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

4. Tentukan apakah reaksi berikut tergolong reaksi adisi? Jelaskan alasannya! $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

Pembahasan : Ya, reaksi di atas merupakan reaksi adisi, di mana pereaksi dengan ikatan rangkap membentuk produk ikatan tunggal melalui penambahan dua substituen -Br

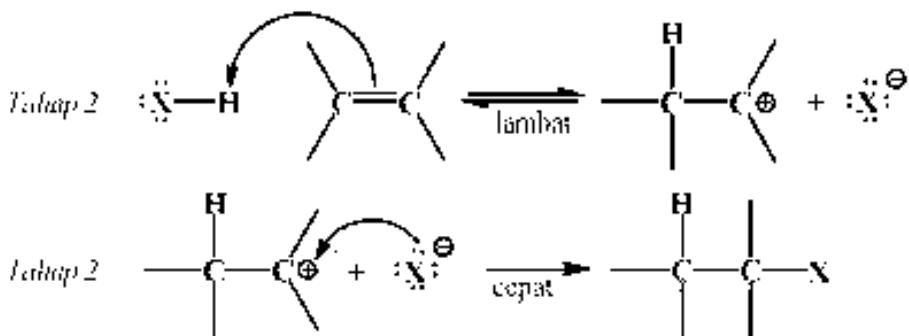
5. Salah satu sifat kimia alkena yaitu dapat mengalami reaksi adisi. Tuliskan reaksi yang terjadi, jika etena direaksikan dengan asam klorida!

Pembahasan: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Reaksi Adisi Elektrofilik

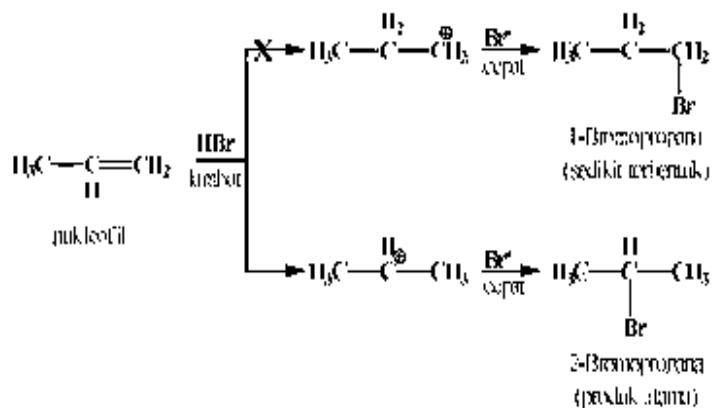
Reaksi adisi dapat berlangsung dengan mekanisme pembentukan karbokation ataupun mekanisme langsung tanpa pembentukan karbokation. Pada reaksi adisi dikenal mekanisme bimolekuler dan termolekul

Gambar 3 Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofilik



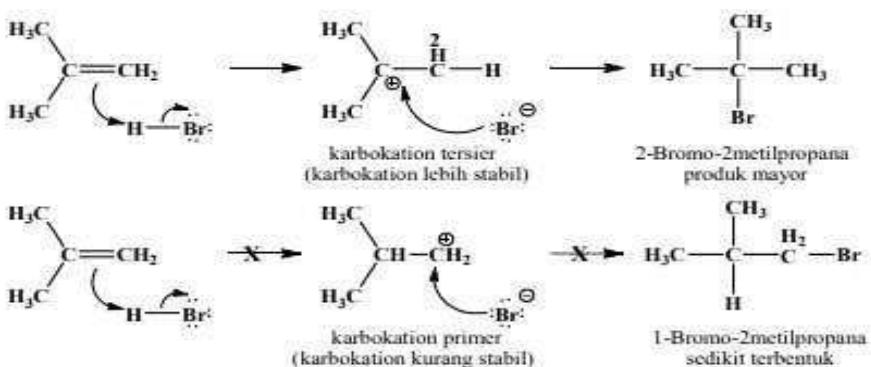
Mekanisme reaksi tersebut menunjukkan serangan elektron \ominus terhadap proton HX. Hasil serangan tersebut menghasilkan sebuah intermediet karbokation dan ion halida. Ion halida kemudian menyerang karbokation dengan menyumbangkan pasangan elektronnya secara cepat menghasilkan alkil halida. Reaksi adisi dengan mekanisme ini disebut sebagai reaksi adisi bimolekuler, AdE₂. Jika

alkena yang mengalami $\text{Ad}_{\text{E}2}$ tidak simetris, seperti propena, dengan penambahan hidrogen halida (semisal HBr), akan dihasilkan dua kemungkinan bentuk karbokation yang berbeda. Kedua karbokation yang dihasilkan memiliki tingkat kestabilan yang berbeda. Karbokation sekunder lebih stabil daripada karbokation primer. Maka dari itu, tidak mengherankan jika pada reaksi tersebut, 2-bromopropana lebih banyak dihasilkan karena zat antara yang dihasilkan merupakan karbokation sekunder yang lebih stabil. Hal ini sesuai dengan aturan Markovnikov yang menyatakan bahwa jika alkena tak simetris diadisi dengan hidrogen halida, ion halida akan terikat pada atom karbon yang mengikat atom hidrogen lebih sedikit.



Gambar 4 Reaksi Adisi Elektrofilik pada Alkena Asimetris

Contoh kasus lain adalah reaksi HBr dengan 2-metilpropena. Reaksi ini hanya menghasilkan 2-bromo-2-metilpropana. Serangan elektron \ominus alkena terhadap proton pada HBr akan menghasilkan karbokation tersier dan karbokation primer. Akan tetapi, karbokation tersier jauh lebih stabil daripada karbokation primer yang akibatnya pada tahapan ini akan dihasilkan karbokation tersier lebih banyak. Dengan demikian, 2-bromo-2-metilpropana diperoleh sebagai hasil reaksi utama, sedangkan 1-bromo-2-metilpropana tidak diperoleh sebagai produk reaksi karena memerlukan pembentukan karbokation primer.

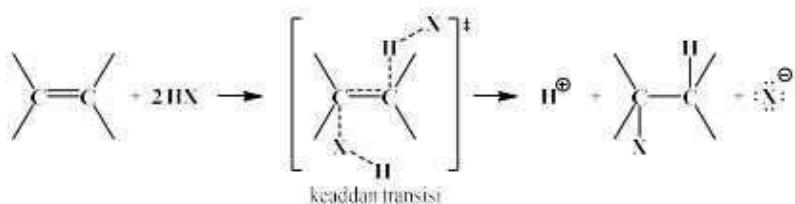


Gambar 5 Reaksi Adisi Elektrofilik 2-Metilpropena

Walaupun demikian, ketika alkena direaksikan dengan HBr dan dengan adanya peroksida, produk anti-Markovnikov dapat terbentuk yang berarti bahwa ion halida akan terikat pada atom karbon yang mengikat atom hidrogen lebih banyak. Hal ini terjadi karena reaksi berlangsung dengan mekanisme radikal. Produk anti-Markovnikov juga dapat terbentuk pada reaksi hidroborasi, yaitu reaksi antara alkena dan hidroboran (BH_3). Pada reaksi ini, molekul alkena dan molekul hidroboran membentuk kompleks ketika alkena menyumbangkan elektron π ke atom boron pada hidroboron yang memiliki orbital p kosong. Kompleks inilah yang terbentuk pada keadaan transisi. Atom boron terikat sebagian dengan atom karbon pada alkena yang kurang tersubstitusi, sedangkan atom karbon lainnya terikat sebagian dengan atom hidrogen dari molekul hidroboran.

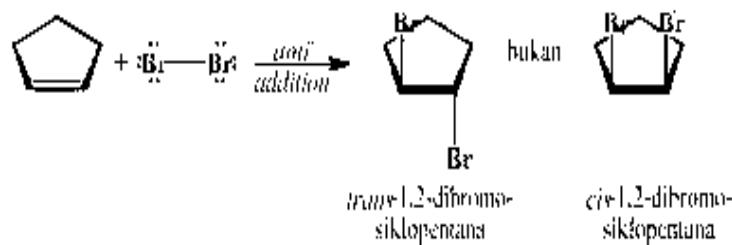
Pembentukan ikatan karbon dengan boron berlangsung sedikit lebih cepat daripada pembentukan ikatan karbon dengan hidrogen yang akibatnya pada keadaan transisi, boron bermuatan parsial negatif, sedangkan karbon alkena yang lebih tersubstitusi bermuatan parsial positif. Akan tetapi, muatan parsial positif ini distabilkan dengan adanya substituen alkil. Oleh karena itu, pada reaksi ini, dihasilkan produk anti Markovnikov, yaitu hidrogen menempati karbon yang mengikat atom hidrogen lebih sedikit. Selain itu, hal yang menarik adalah reaksi ini merupakan reaksi adisi syn ketika pembentukan ikatan dengan elektrofil dan proton terjadi pada sisi yang sama.

Reaksi alkena dengan hidrogen halida juga dapat terjadi menurut hukum laju orde tiga, seperti pada reaksi hidrogen klorida dengan 2-metil-1-butena, 2- metil-2-butena, 1- metilsiklopentena, atau sikloheksena. Hal ini karena pada keadaan transisi melibatkan pembentukan ikatan dengan proton dan halida bersamaan dengan putusnya ikatan rangkap pada alkena. Pada keadaan transisi, terdapat tiga molekul yang ikut terlibat. Reaksi adisi dengan mekanisme seperti ini disebut sebagai adisi elektrofilik termolekuler, Ad_E3.



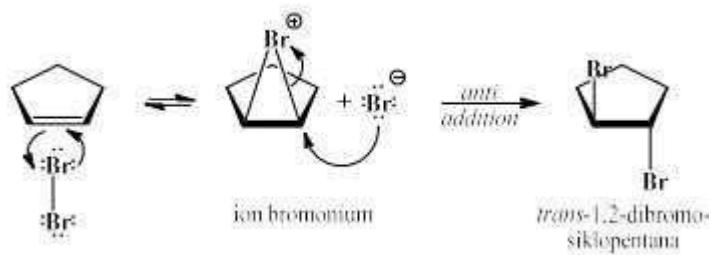
Gambar 6 Reaksi Adisi Elektrofilik Termolekuler (Ad_E3)

Pada Ad_E3 interaksi alkena dengan proton dari hidrogen halida terjadi secara bersamaan dengan serangan ion halida. Oleh karena itu, serangan ion halida umumnya terjadi pada sisi yang berlawanan dari interaksi alkena dengan proton (stereokimia anti). Adisi anti juga terjadi pada adisi dengan halogen. Adisi jenis ini melibatkan pembentukan ion halonium. Sebagai contoh, reaksi siklopentena dengan Br₂. Pada reaksi ini, hanya terbentuk senyawa trans-1,2-dibromosiklopentana, sedangkan senyawa cis-1,2-dibromosiklopentana tidak terbentuk. Tentu hal ini tidak dapat dijelaskan melalui mekanisme Ad_E2, yaitu pada mekanisme tersebut terbentuk karbokation yang dapat memberi peluang terbentuknya cis-1,2-dibromosiklopentana.



Gambar 7 Mekanisme Reaksi Adisi Karbokation (Ad_E2)

Mekanisme pembentukan ion halonium dapat menjelaskan mengapa pada reaksi alkena dengan halogen hanya terbentuk senyawa trans. Pada reaksi alkena dengan halogen, sebagai contoh pada hal ini, Br₂ akan terpolarisasi setelah berinteraksi dengan ikatan π pada alkena. Hal ini menghasilkan bagian molekul Br₂ sebagian menjadi parsial positif dan bagian lainnya menjadi parsial negatif. Alkena kemudian menyumbangkan sepasang elektron dan berikatan dengan Br yang parsial positif yang mengakibatkan lepasnya Br⁻. Sementara itu, atom karbon alkena menjadi kekurangan elektron. Akan tetapi, atom Br kemudian menyumbangkan sepasang elektronnya sehingga menstabilkan muatan positif. Proses ini menghasilkan zat antara berupa jembatan ion bromonium.



Gambar 8 Mekanisme Pembentukan Ion Halonium

Ion Br⁻ menyerang sisi belakang kedua karbon yang membentuk jembatan ion bromonium. Hal ini karena pada sisi yang berlawanan tidak ada yang menghalangi ion Br⁻ (efek sterik kecil). Serangan ini mengakibatkan putusnya jembatan ion bromonium yang kemudian menghasilkan senyawa trans-1,2- siklopentana.

UJI KOMPETENSI

1. Reaksi adisi dapat berlangsung dengan mekanisme pembentukan karbokation ataupun mekanisme langsung tanpa pembentukan karbokation. Pada reaksi adisi secara berturut disebut mekanisme....
 - A. mekanisme bimolekuler dan termokuler
 - B. mekanisme termokuler dan bimolekuler
 - C. mekanisme termokuler dan elektroler
 - D. mekanisme bimokuler dan karbotionasi

Jawaban : A

2. Reaksi alkena dengan HBr untuk menghasilkan alkil bromida dengan bantuan peroksidamengikuti mekanisme reaksi....
 - A. adisi nukleofilik
 - B. adisi elektrofilik
 - C. radikal
 - D. eliminasi

Jawaban : C

3. Ketika alkena direaksikan dengan HBr dan adanya peroksida akan membentuk produk anti-Markovnikov yang berarti bahwa....
 - A. ion halida akan terikat pada atom hidrogen dan mengikat ion halida
 - B. ion halida akan membentuk produk dan mengikat atom Br
 - C. ion halida akan terikat pada atom karbon yang mengikat atom hidrogen lebih banyak
 - D. ion halida akan mengikat atom-atom ya

Jawaban : C

4. Pembentukan ikatan karbon dengan boron berlangsung sedikit lebih cepat daripada pembentukan ikatan karbon dengan hidrogen yang akibatnya pada keadaan transisi, yang menyebabkan boron bermuatan....
 - A. parsial negatif

- B. parsial positif dan negatif
- C. parsial positif
- D. parsial normal

Jawaban : A

5. Pada reaksi adisi elektrofilik, muatan parsial positif disebabkan oleh....
 - A. adanya substituen halida
 - B. adanya substituent alkil
 - C. adanya substituent elektrofil
 - D. adanya substituent nukleofil

Jawaban : B

SOAL ESSAY TEST

1. Apa yang dimaksud dengan reaksi adisi elektrofilik?

Pembahasan : Reaksi adisi elektrofilik adalah suatu reaksi adisi yang melibatkan pemecahan sebuah ikatan π dari suatu senyawa kimia serta pembentukan dua ikatan σ yang baru.

2. Apakah reaksi antara propena dengan asam bromide merupakan reaksi adisi elektrofilik?

Pembahasan : Reaksi antara propena dengan asam bromida merupakan reaksi adisi elektrofilik. Sebab pada reaksi propena dengan asam bromida terjadi perubahan dari senyawa tak jenuh menjadi senyawa yang jenuh.

3. Apa perbedaan elektrofil dan nukleofil?

Pembahasan : Perbedaan utama antara elektrofil dan nukleofil adalah bahwa elektrofil adalah atom atau molekul yang dapat menerima pasangan elektron sedangkan nukleofil

adalah atom atau molekul yang dapat menyumbangkan pasangan elektron.

4. Mengapa ikatan rangkap yang terdapat dalam benzena lebih stabil daripada ikatan rangkap yang terdapat pada senyawa alkena?

Pembahasan : Ikatan rangkap yang pada benzena lebih stabil daripada ikatan rangkap yang terdapat pada alkena karena ikatan rangkap pada benzena berselang seling dan mengalami resonansi. Benzena merupakan senyawa hidrokarbon yang mempunyai rumus molekul C₆H₆.

5. Sebutkan contoh sederhana reaksi adisi elektrofilik!

Pembahasan : Contoh reaksi adisi elektrofilik adalah reaksi adisi antara propena dan brom dalam larutan tetraklorida.

Reaksi Adisi Nukleofilik

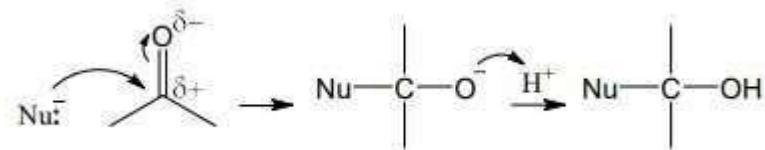
Reaksi adisi nukleofilik adalah reaksi adisi terhadap senyawa organik yang memiliki ikatan rangkap dua atau tiga yang kekurangan elektron atau elektrofilik dengan suatu nukleofil. Reaksi adisi nukleofilik sering terjadi pada ikatan jenuh karbon heteroatom. Sebagai contoh, ikatan rangkap dua karbon nitrogen (-C=N-) yang bersifat polar (kedua atom memiliki perbedaan elektronegativitas yang besar) menyebabkan awan elektron di sekitar karbon tertarik ke arah nitrogen yang lebih elektronegatif. Akibatnya, awan elektron di sekitar karbon berkurang. Akibat berkurangnya awan elektron, atom karbon menjadi bermuatan parsial positif dan bersifat elektrofilik. Karbon elektrofil reaktif terhadap reaktan kaya elektron atau nukleofil dan menjadi pusat reaksi, yaitu reaksi ini akan menyebabkan putusnya ikatan π (**pi**) karbon nitrogen dan terbentuknya ikatan π (**pi**) karbon dengan nukleofil.

Oleh sebab itu, reaksi ini disebut sebagai reaksi adisi nukleofilik. Jenis reaksi ini juga disebut sebagai adisi 1,2 nukleofilik dan sangat banyak. Apabila reaksi adisi ini disertai dengan eliminasi, reaksi termasuk dalam reaksi adisi eliminasi. Sebagai contoh, adisi nukleofilik

terhadap karbonil ($C=O$) setidaknya melibatkan tiga tahapan berikut:

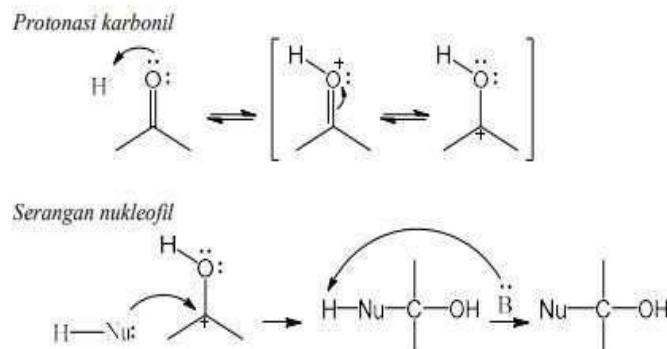
- Pembentukan ikatan baru antara nukleofil dengan karbon elektrofilik dari kelompokkarbonil ($C=O$).
- Pemutusan ikatan π (pi) dari $C=O$ menghasilkan pembentukan intermediet alkoksida.
- Protonasi intermediet alkoksida menghasilkan turunan alkohol.

Tahapan reaksi ini bergantung pada reaktivitas nukleofil. Secara umum, terdapat dua kemungkinan, yaitu jika reaksi ini melibatkan suatu nukleofil kuat (anionik), nukleofil akan langsung mengadisi karbonil yang menghasilkan intermediet alkoksida yang kemudian akan terprotonasi (dengan adanya asam encer) yang menghasilkan turunan alkohol. Contoh nukleofil jenis ini adalah organologam ($RMgX$ atau RLi), asetilida ($RC\equiv CM$), $LiAlH_4$, dan $NaBH_4$.



Gambar 9 Contoh Reaksi Nukleofilik

Akan tetapi, jika reaksi adisi ini melibatkan nukleofil lemah (molekul netral), karbonil yang akan diadisi haruslah teraktifkan terlebih dahulu sebelum terjadi serangan nukleofil. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam yang dapat memprotonasi oksigen pada karbonil. Protonasi ini akan menghasilkan struktur resonansi berupa karbokation yang menunjukkan karakter karbon yang elektrofil



Gambar 10 Contoh Nukleofil Jenis Ini Adalah H_2O , ROH , $R-NH_2$.

UJI KOMPETENSI

1. Jenis reaksi berikut termasuk $C_2H_6 + C_{12} + C2H5Cl + HCl$

UJI KOMPETENSI

- A. Adisi
- B. Substitusi
- C. Pembakaran
- D. Fermentasi

Jawaban : B

2. Berikut ini yang bukan termasuk nukleofil adalah

- A. metana, CH₄
- B. ion hidroksida. HO⁻
- C. air, H₂O
- D. ion klorida, Cl⁻

Jawaban : A

3. Pernyataan berikut ini yang bukan merupakan karakteristik reaksi SN1 adalah

- A. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi substrat
- B. reaksi berlangsung lebih cepat dalam pelarut yang lebih polar
- C. karbon elektrofilik mengalami pembalikan stereokimia
- D. laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi nukleofil

Jawaban : C

4. Jenis zat antara yang terbentuk dalam adisi alkena dan HBr adalah

- A. suatu karbokation
- B. suatu karbanion
- C. spesies karbon pentavalen

D. suatu radikal

Jawaban : A

5. Karbon elektrofil reaktif terhadap reaktan kaya elektron atau nukleofil dan menjadi pusat reaksi,yaitu reaksi ini akan menyebabkan....
 - A. Putusnya ikatan π (pi) karbon nitrogen dan terbentuknya ikatan σ karbon dengan nukleofil
 - B. Putusnya ikatan π (pi) karbon nitrogen dan terbentuknya ikatan σ karbon dengan nukleofil
 - C. Putusnya ikatan π (pi) karbon lama dan membentuk ikatan σ baru
 - D. Putusnya ikatan π (pi) karbon nitrogen dan terbentuknya σ karbon dengan nukleofil

Jawaban : A

SOAL ESSAY TEST

1. Apa yang dimaksud dengan reaksi adisi nukleofilik?

Pembahasan : Reaksi substitusi nukleofilik adalah reaksi ketika suatu nukleofil secara selektif menyerang suatu molekul bermuatan positif atau parsial positif. Saat hal tersebut terjadi, akan menggantikan gugus pergi

2. Apakah H_2O termasuk nukleofil?

Pembahasan : Nukleofil. Nukleofil (Pencinta nukleus) sering diberi lambang :Nu- (mempunyai pasangan elektron bebas). Umumnya, sebuah nukleofil adalah spesi yang tertarik ke suatu pusat positif. Kebanyakan nukleofil adalah anion, namun molekul polar yang netral seperti H_2O , CH_3OH , dan CH_3NH_2 dapat bertindak sebagai nukleofil.

3. Apa perbedaan nukleofil dan elektrofil?

Pembahasan : Perbedaan utama antara elektrofil dan nukleofil adalah bahwa elektrofil adalah atom atau molekul yang dapat menerima pasangan

elektron sedangkan nukleofil adalah atom atau molekul yang dapat menyumbang pasangan elektron.

4. Mengapa benzene lebih mudah mengalami substitusi elektrofilik dibandingkan nukleofilik?

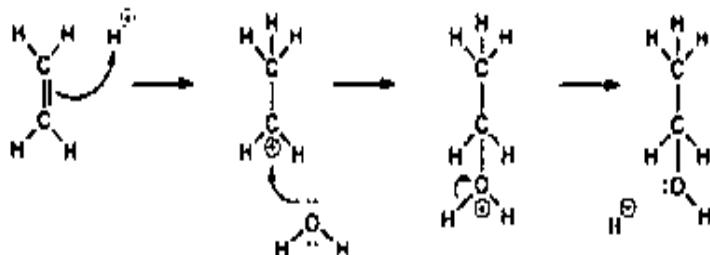
Pembahasan : Benzena lebih mudah mengalami reaksi substitusi dari pada reaksi adisi karena ikatan rangkap ganda di cincin benzena berresonansi sehingga stabil dan sulit dipecah dalam reaksi adisi.

5. Sebutkan contoh sederhana reaksi adisi nukleofilik!

Pembahasan : Contoh reaksi adisi nukleofilik adalah reaksi pada gugus karbonil, seperti reaksi Grignard dan pembentukan sianohidrin.

Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofilik Pada Ikatan Ganda C=C

Pada senyawa alkena terdapat elektron π yang letaknya lebih jauh dari inti dibanding elektron pada ikatan σ , sehingga lebih mudah diserang oleh suatu elektrofil. Elektron π adalah suatu nukleofil lemah. Mekanisme reaksi adisi dari air terhadap etilen, suatu alkena sederhana.



Gambar 11 Serangan nukleofil terhadap karbokation

Tahapan reaksi Serangan elektrofil terhadap ikatan $\pi(\text{pi})$ membentuk suatu karbokation . Serangan nukleofil terhadap karbokation

Dalam hal ini dapat disimpulkan bahwasannya dasar untuk memahami reaksi adisi elektrofilik HX (halida asam) pada alkena adalah: alkena dapat bertindak sebagai nukleofil dalam reaksi polar. Ikatan rangkap karbon-karbon kaya akan elektron dan dapat disumbangkan kepada spesies elektrofilik. Oleh karenanya dapat

disimpulkan bahwa Materi penting dalam memahami reaksi adisi elektrofilik, yaitu sebagai berikut :

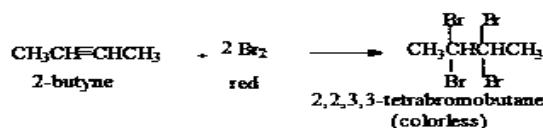
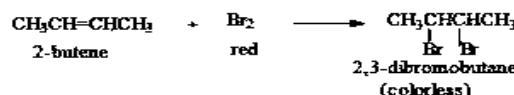
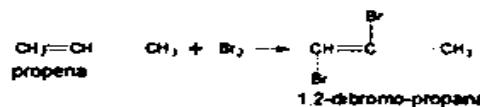
- Adisi elektrofilik pada alkena asimetris akan menghasilkan karbokation yang lebih tersubstitusi yang kemudian dengan cepat bereaksi dengan nukleofil menghasilkan produk akhir.
- Urutan stabilitas karbokation:
Tertier > Sekunder > Primer > Metil

1. Adisi Halogenasi Alkena

Reaksi adisi dengan brom digunakan untuk membedakan senyawa alkena ($C = C$) dengan sikloalkana. Hal ini karena kedua senyawa mempunyai isomer fungsional (rumus molekul sama, tetapi gugus fungsi berbeda). Pengamatan reaksinya dengan membedakan warna dari brom yaitu merah coklat. Alkena dapat bereaksi dengan brom sehingga warna merah coklat dari brom hilang menjadi tidak berwarna. Akan tetapi, sikloalkana tidak bereaksi dan warna merah coklat dari brom tetap.

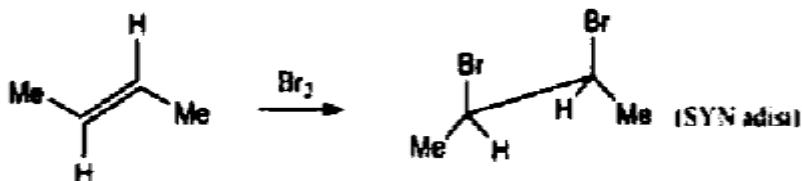
- Alkena + brom \rightarrow bereaksi, warna merah coklat dari brom hilang
- Sikloalkana + brom tidak bereaksi, warna merah coklat dari brom tetap

Contoh :



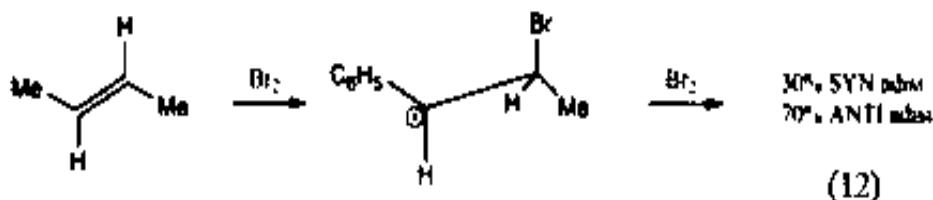
Gambar 12 Reaksi Adisi Senyawa Trans-2-Butena Dengan Brom

Adisi senyawa trans-2-butena dengan brom, hampir semua ANTI, kedua atom brom akan masuk dari dua sisi yang berlawanan, produknya adalah meso dibromide. Jika penambahan atom brom dari sisi yang sama, akan menghasilkan dibromide asimetrik, hal ini yang disebut dengan Adisi SYN.



Gambar 12 Reaksi Syn Adisi

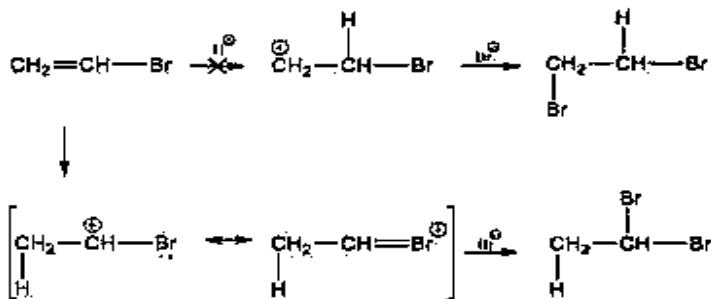
Reaksi adisi senyawa trans-1fenilpropena, memungkinkan terbentuknya karbokation jenis benzil yang menghasilkan stereoselektivitas TI jauh lebih rendah (70%) daripada adisi trans-2-butena (hampir 100%).



Gambar 13 Reaksi Syn Adisi 100%

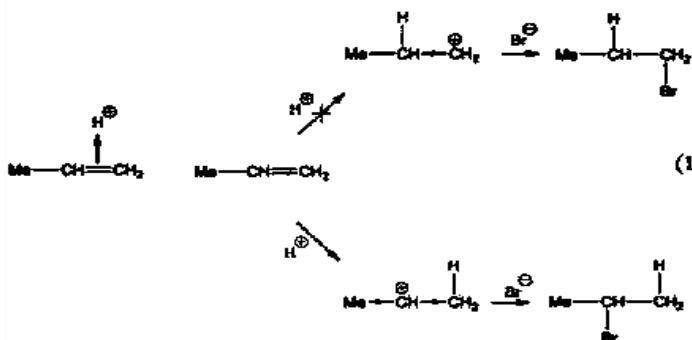
Bila elektrofil yang ditambahkan, tidak seperti halogen, tak simetrik, seperti halnya alkena tak simetrik. Hal ini terjadi dalam kasus hidrogen halida, yang urutan sifat adisi pada alkena adalah **HI > HBr > HCl > HF**, sesuai dengan urutan kuat asamnya. Adisi proton ke alkena berperan sebagai penentu laju reaksi, diikuti serangan nukleofil Hal- yang menyempurnakan reaksi adisi. Pada mekanisme adisi elektrofilik, elektron phi yang memulai serangan terhadap elektrofil membentuk karbokation yang stabil. Selanjutnya Nukleofil menyerang karbokation untuk membentuk produk. Karena serangan awal dilakukan oleh electron phi terhadap sebuah elektrofil, maka adisi HX pada alkena

disebut reaksi adisi elektrofilik (menyukai electron).



Gambar 14 Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofilik

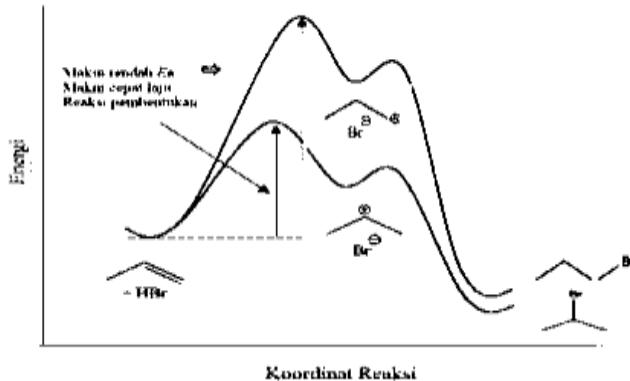
Karbokation sekunder lebih mantap daripada karbokation primer. Hal ini bisa dilihat dari reaksi adisi propena berikut. Produk dari adisi senyawa propena dengan HBr adalah $2\text{bromopropana} > 1\text{-bromopropana}$.



Gambar 15 Mekanisme Laju Reaksi Pada Adisi Elektrofilik

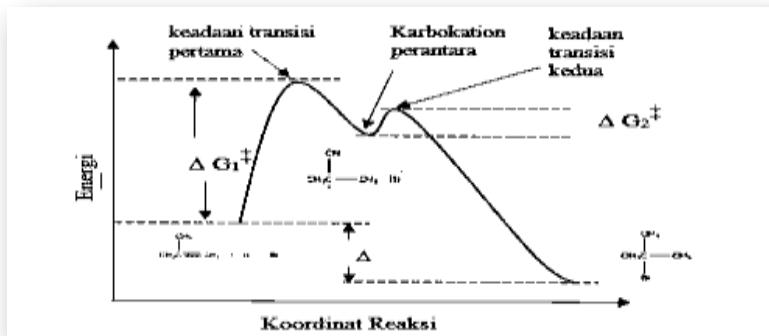
Pada contoh diatas terdapat mekanisme laju reaksi yang terjadi pada reaksi yang disebut dengan diagram energy reaksi adisi elektrofilik. Pada dasarnya Diagram Energi reaksi adisi elektrofilik memiliki dua puncak transition state yang dibatasi oleh pembentukan intermediet karbokation. Tingkat energi intermediet lebih tinggi dibandingkan tingkat energi alkena awal, tetapi keseluruhan reaksi adalah eksertonik (ΔG° bernilai negatif). Tahap pertama, protonasi alkena menghasilkan intermediet kation, berjalan relatif lambat. Akan tetapi sekali terbentuk, karbokation tersebut dengan cepat

bereaksi dengan nukleofil dan menghasilkan produk akhir reaksi adisi.



Gambar 16 Diagram reaksi adisi 1-propena dengan HBr

Selain adanya diagram energi pada reaksi adisi elektrofilik ini juga menganut Aturan Markovnikov, dimana dalam hal ini aturan markovnikov menyatakan bahwa dengan penambahan asam protik HX pada alkena, menyebabkan hidrogen asam (H) terikat pada atom karbon dengan substituen alkil yang lebih sedikit, dan halida (X) terikat pada atom karbon dengan substituen alkil lebih banyak). Atau, aturan tersebut dapat dinyatakan dengan hidrogen asam ditambahkan ke atom karbon yang memiliki jumlah atom hidrogen lebih banyak (kaya atom hidrogen) sedangkan halida (X) ditambahkan ke atom karbon dengan yang jumlah atom hidrogennya sedikit (miskin atom hidrogen).

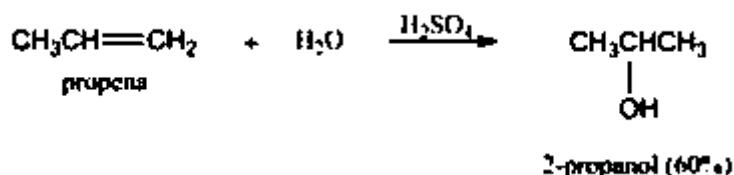


Gambar 17 Diagram energi reaksi adisi elektrodilil HBr pada 2-metilpropena

Dasar kimia dari Kaidah Markovnikov adalah pembentukan karbokation yang paling stabil selama proses adisi. Adisi ion hidrogen untuk satu atom karbon pada alkena menghasilkan muatan positif pada atom karbon lainnya, sehingga terbentuk karbokation intermediet. 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). Inti dari aturan markovnikov ini adalah bahwasannya pada reaksi adisi HX pada alkena, hidrogen menyerang karbon yang kurang tersubstitusi, sedangkan X menyerang karbon yang lebih tersubstitusi.

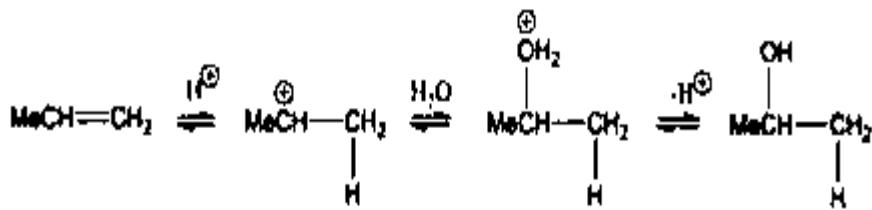
1. Hidrasi alkena

Hidrasi terkatalis asam suatu alkena merupakan kebalikan dehidrasi terkatalis asam. Dalam larutan asam kuat (seperti asam sulfat pekat), jika air ditambahkan ke ikatan rangkap akan menghasilkan senyawa alkohol. Contoh reaksi hidrasi propena akan menghasilkan senyawa 2-propanol.



Gambar 18 Reaksi Hidrasi Propena

Pembentukan zat antara karbokation, baik langsung atau lewat kompleks phi, ini yang menentukan laju dan orientasi dari adisi Markovnikov. Peristiwa ini yang dapat menerangkan terjadinya stereoselektivitas ANTI, akan tetapi tergantung dari alkena dan kondisi reaksi.

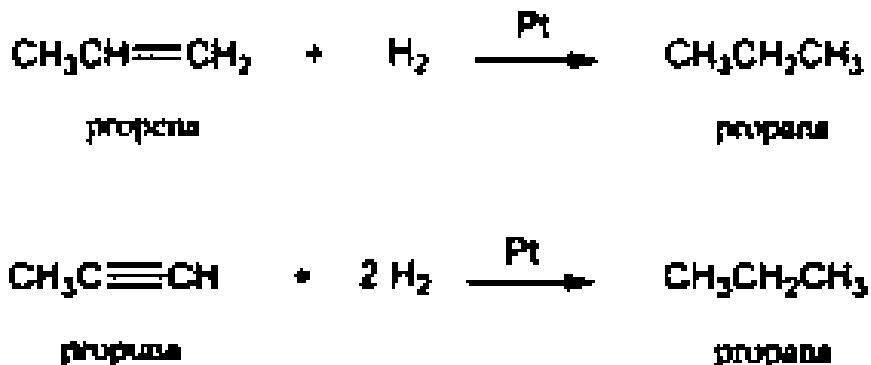


Gambar 19 Stereoselektivitas Anti

Pada reaksi cis-2-butena dengan osmium tetroksida (OsO_4) dapat menghasilkan senyawa meso-1,2-diol. Pada reaksi ini reaksi adisi menghasilkan senyawa ester osmat siklik yang ikatan Os-Onya dapat diputus dengan mudah (hidrolitik menghasilkan senyawa diol. terjadi hidroksilasi.

2. Hidrogenasi

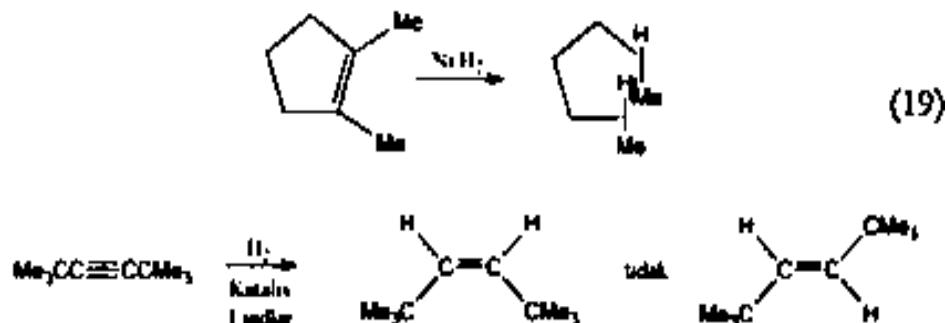
Adisi katalitik gas hidrogen ke alkena atau alkuna adalah suatu reaksi reduksi senyawa yang mempunyai ikatan phi.



Gambar 20 Adisi Hidrogenasi Alkena

Alkuna sering dapat direduksi secara selektif menjadi alkena dengan menggunakan katalis Lindlar {Pd pada CaCO_3 }. Stereoselektivitas SYN terjadi dalam reaksi ini, meskipun menghasilkan

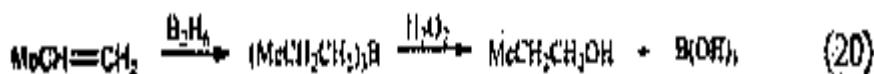
cis-alkena yang secara termodinamik kurang mantap, karena lebih berdesakan dibandingkan yang trans-alkena.



Gambar 21 Adisi Alkuna

3. Regioselektif

Hidroborasi asimetrik pada alkena Hidrasi anti-Markovnikov alkena dapat dilakukan secara tidak langsung dengan penambahan B₂H₆ (hidroborasi) diikuti oksidasi trialkilboron dengan H₂O₂ basa. Diborana (B₂H₆) adalah gas yang toksik yang dibuat dari reaksi sodium borohidrida dengan Boron trifluorida.

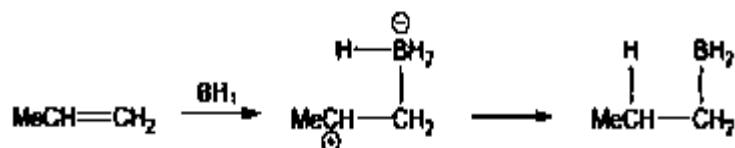


Diborana terbentuk (*in situ* atau secara terpisah; dari NaBH₄

Gambar 22 Hibroborasi Asimetrik

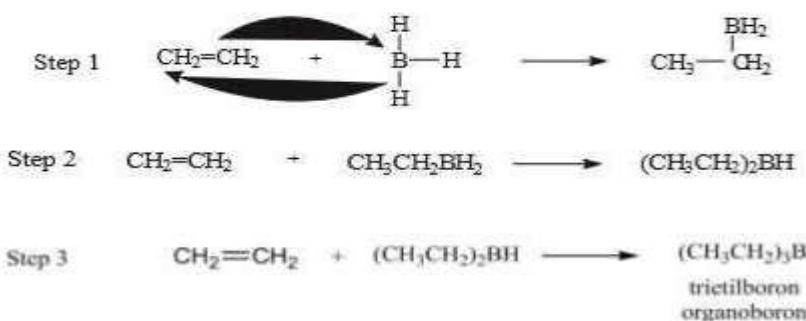
Diborana terbentuk (*in situ* atau secara terpisah; dari NaBH₄ dan Et₂O..BF₃) dan kemungkinan mengkompleks sebagai BH₃ monomer dengan pelarut eter yang dipergunakan dalam reaksi. BH₃ merupakan asam Lewis dan ditambahkan pada atom karbon pada

alkena (adisi Markovnikov); adisi sempurna dengan alih hidrida ke atom karbon tetangga yang terkutub positif.



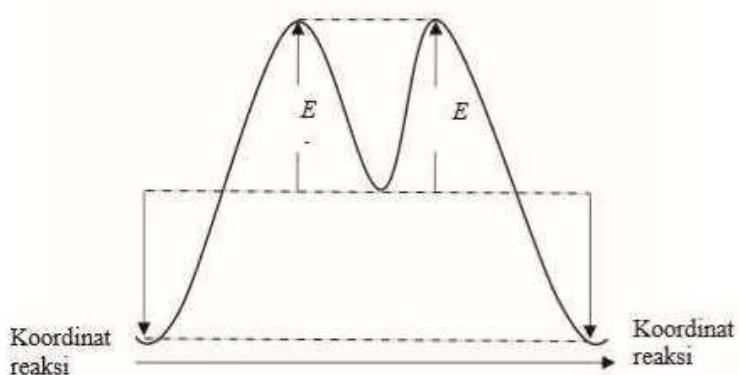
Gambar 23 Adisi Alkena (Adisi Markovnikov)

Adisi BH_3 agak bersifat siklik karena secara menyeluruh terjadi stereoselektif SYN. Dalam hal ini RBH_2 yang pertama terbentuk akan bereaksi lebih lanjut dengan alkena menhasilkan trialkilboron, R_3B . pada oksidasi dengan H_2O_2 terjadi pemutusan ikatan C-B, dan terbentuklah alcohol. Secara keseluruhan merupakan hidrasi anti-Markovnikov yang cenderung bersifat stereoselektif SYN.

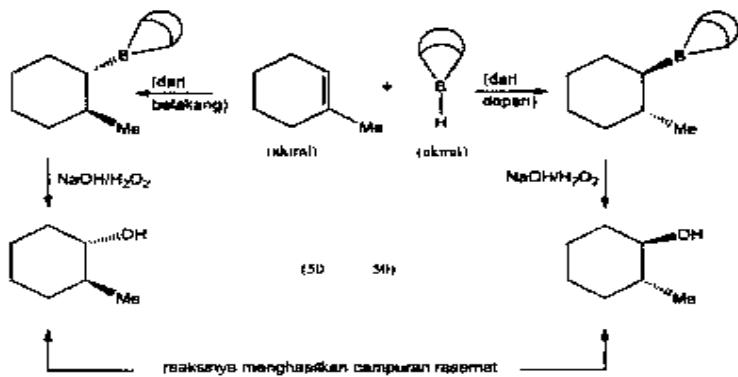


Gambar 24 Reaksi Adisi BH_3

Hidroborasi alkena unsimetris sehingga menghasilkan monoalkilboran (penambahan H— BH_2), dialkilboranes (penambahan H— BHR), atau trialkilboranes (tambahan H— BR_2), yang merupakan produk anti-Markovnikov yang khas. Oleh karena itu, urutan reaksi hidroborasi / oksidasi / hidrolisis menyebabkan penambahan anti-Markovnikov dari H_2O menjadi tidak simetrisalkena tersubstitusi.



Gambar 25 Koordinat Reaksi



Gambar 26 Reaksi Campuran Rasematis

UJI KOMPETENSI

1. Urutan peningkatan reaktivitas elektrofil yang tepat adalah...

1. HI < HBr < HCl
 2. HI > HBr > HCl
 3. HCl > HBr > HI
 4. HI < HBr < HCl
- A. 1 dan 2
- B. 1 dan 3
- C. 1, 2 dan 3
- D. 3 dan 4

Jawaban : B

2. Perhatikan pernyataan berikut!

1. pada elektrofil asam halida (HX), atom X lebih elektrofil daripada atom H sehingga elektron yang digunakan bersama lebih cenderung mendekati atom X
2. pada elektrofil asam halida (HX), atom X lebih elektrofil daripada atom H sehingga atom H lebih tertarik dengan elektron pada ikatan pi
3. pada elektrofil asam halida (HX), atom H akan berikatan dengan karbon (C1) padaikatan pisehingga elektron dari C2 berpindah ke C1 dan digunakan bersama dengan atomH
4. pada elektrofil asam halida (HX), atom X lebih elektrofil daripada sehinggaelektron yang digunakan bersama lebih cenderung mendekati atom H
 - A. Apabila sebuah senyawa HX diadisi ke sebuah alkena simetris, maka atom hidrogen akanterikat pada atom karbon yang sebelumnya mengikat lebih banyak atom hidrogen
 - B. Apabila sebuah senyawa HX diadisi ke sebuah alkena asimetris, maka atom hidrogen akanterikat pada atom karbon yang sebelumnya mengikat lebih banyak atom karbon
 - C. Apabila sebuah senyawa HX diadisi ke sebuah alkena

- simetris, maka atom hidrogen akan terikat pada atom hidrogen yang sebelumnya mengikat lebih banyak atom karbon
- D. Apabila sebuah senyawa HX diadisi ke sebuah alkena asimetris, maka atom hidrogen akan terikat pada atom karbon yang sebelumnya mengikat lebih banyak atom hidrogen

Jawaban: D

3. Berikut ini adalah mekanisme aturan markonikov:
- Reaksi radikal memerlukan langkah inisiasi.
 - Pembalikan dari penambahan region chemistry adalah hasil dari pembalikan urutan yang dua komponen menambah alkena.
 - Selain radikal mengarah pada pembentukan radikal lebih stabil, yang bereaksi dengan HBruntuk memberikan produk dan bromo baru yang radikal.
 - Produk baru yang radikal bereaksi dengan HBr Manakah yang termasuk mekanisme aturan markonikov....
 - 1, 2, dan 4 benar
 - 1, 3, dan 4 benar
 - 1, 2, dan 3 benar
 - 1 dan 4 benar

Jawaban: C

SOAL ESSAY TEST

1. Jelaskan tahap awal pada mekanisme reaksi S_E1 !

Pembahasan : S_E1 terdiri dari dua tahap yaitu, 1) lepasnya gugus pergi membentuk karbonion sebagai tahap penentu laju reaksi, dan 2) penggabungan karbonion dengan elektrofil membentuk produk.

2. Jelaskan apa yang mempengaruhi laju reaksi yang mengikuti mekanisme S_E2 !

Pembahasan : Mekanisme S_E2 merupakan mekanisme satu langkah dengan pengertian bahwa lepasnya gugus pergi dan serangan elektrofil terjadi bersamaan, sehingga laju reaksi dipengaruhi oleh konsentrasi substrat dan elektrofil.

3. Bagaimanakah akibat dari serangan terhadap substrat kiral dalam mekanisme S_E2 (depan)?

Pembahasan : Dalam mekanisme S_E2 (depan) elektrofil menyerang substrat dari arah yangsama dengan kedudukan gugus pergi sehingga produk yang terbentuk mempunyai konfigurasi yang sama dengan konfigurasi substrat.

4. Bagaimanakah produk reaksi bila substrat alilik mengalami reaksi substitusi elektrofilik ?

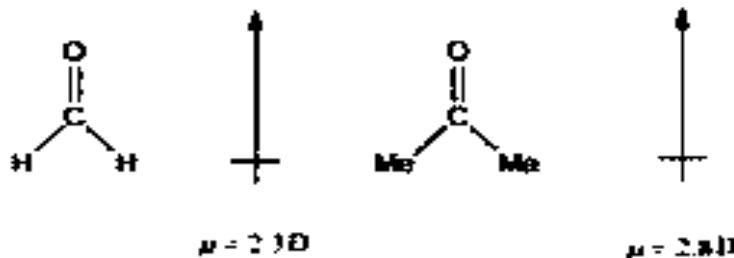
Pembahasan : Jika reaksi substitusi elektrofilik terjadi pada substrat alilik dimungkinkan terjadinya penataan ulang pada produk yang terbentuk.

5. Tergantung pada apakah kereaktifan substrat alifatik dalam mekanisme S_E2 (belakang).Jelaskan!

Pembahasan : Kereaktifan substrat alifatik dalam mekanisme S_E2 (belakang) seperti halnya pada mekanisme S_N2 yaitu semakin besar gugus alkil (keruhan makin tinggi) semakin besar pula halangan steriknya.

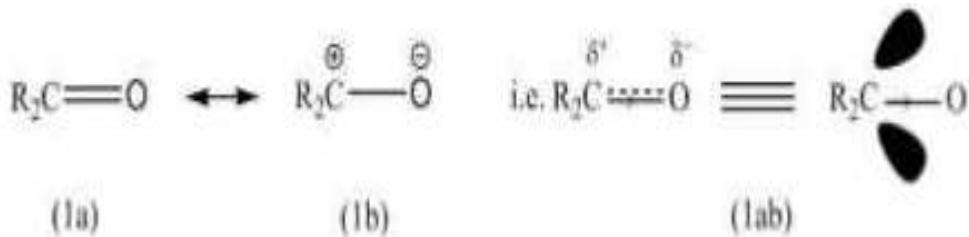
3. Mekanisme Reaksi Adisi Nukleofilik Pada Senyawa (C=O)

Adisi Pada Senyawa Karbonil (C=O) Gejala momen dwikutub ditunjukkan pada senyawa karbonil karena atom oksigen pada gugus C=O lebih elektronegatif daripada atom karbonnya.



Gambar 27 Adisi Senyawa Karbonil

Sebagaimana gejala induksi C-O dalam ikatan sigma yang menghubungkan dua atom, electron phi yang lebih mudah terkutupkan juga ikut terpengaruh, sehingga gugus karbonil dinyatakan sebagai struktur hibrida.



Gambar 28 Induksi C-O

Adisi ikatan C=O berbeda dengan adisi ikatan C=C. Kalau adisi ikatan C=C diawali dengan serangan elektrofil saja, sedangkan pada adisi C=O, karena adanya sifat dwi kutubnya, serangan elektrofil (E) pada oksigennya maupun serangan nukleofil (Nu) pada karbon. Protonasi akan meningkatkan sifat positif dari atom karbon karbonil sehingga memudahkan serangan nukleofil terhadapnya.



Pengaktifan juga dapat melalui ikatan hidrogen suatu asam, bahkan juga dapat dengan pelarut hidroksilat ke atom karbonil.



Gambar 29 Reaksi Adisi Ikatan C=O

Jika mekanisme pengaktifan tidak ada, maka nukleofil lemah seperti H_2O , akan beraaksilambat, sedangkan nukleofil kuat seperti CN^- , tidak memerlukan mekanisme tersebut.

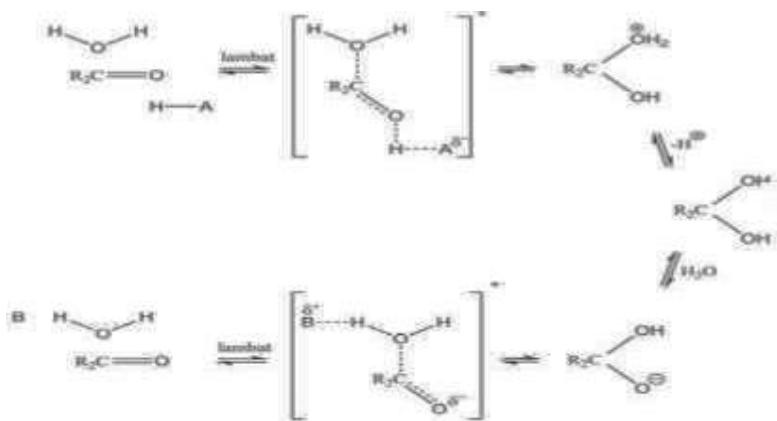
4. Pembentukan Alkohol (Hidrasi)

Banyak senyawa karbonil mengalami reaksi reversible dalam larutan berair. Adapun nilai K pada $20^\circ C$ bagi $H_2C=O$, $MeHC=O$, dan $Me_2C=O$ adalah 2×103 ; $1,4$; dan 2×10^{-4} . Urutan ini mencerminkan pengaruh meningkatnya donor elektron.



Gambar 30 Reaksi Reversibel

Hidrasi amat rentan terhadap katalis asam atau basa. Hal ini karena tahap penentu laju reaksi melibatkan baik protonasi senyawa karbon maupun pengubahan H_2O menjadi nukleofil lebih kuat OH^- .

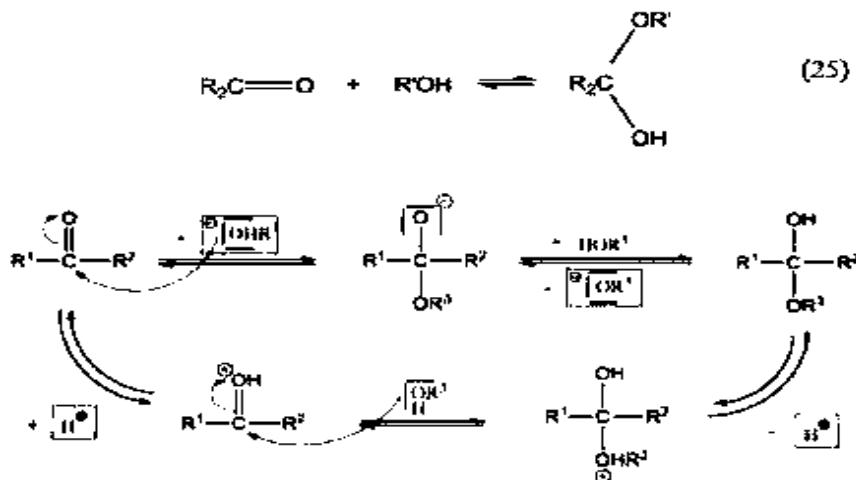


Gambar.31 Reaksi H_2O Menjadi Nukleofil Kuat OH^-

Berlainan dengan Me_2CO_3 , senyawa H_2CO terhidrasi dengan mudah pada pH 7. Hal ini menunjukkan bahwa atom karbon karbonil yang lebih positif akan diserang H_2O tanpa protonasi atom oksigen dari karbonil terlebih dahulu, maka akan terhidrasi lebih cepat pada pH 4 atau 11.

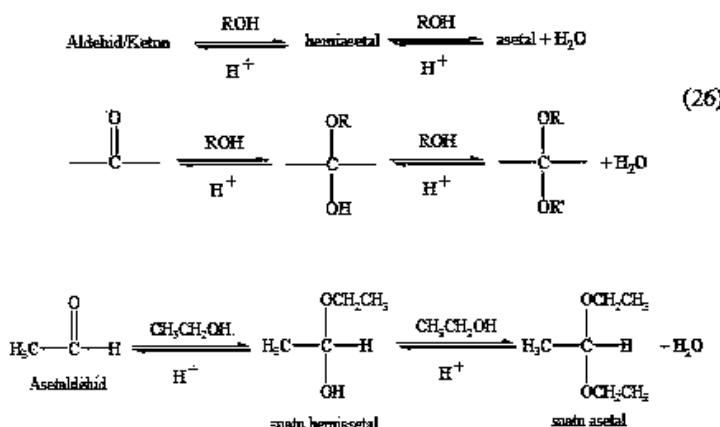
5. Pembentukan Hemiasetal dan asetal

Pada reaksi senyawa karbonil dengan alkohol $\text{R}'\text{OH}$ menghasilkan senyawa hemi-asetal.



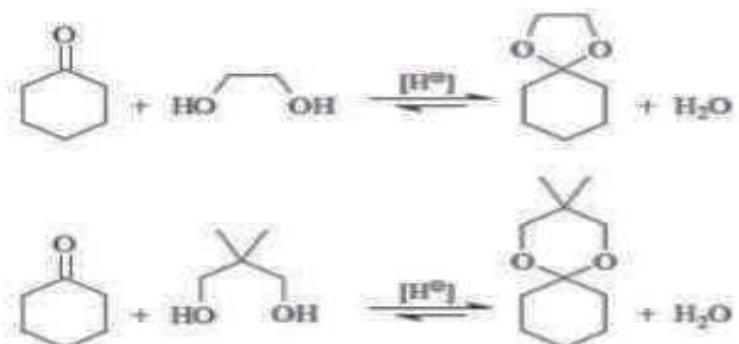
Gambar 32 Reaksi Karbonil Dengan Alkohol $\text{R}'\text{OH}$

Mekanisme reaksi dengan alkohol mengikuti pola pembentukan hidrat. Hemiasetal dapat dipisahkan dari senyawa karbonil yang membawa gugus penarik electron seperti Br_3CCHO dengan EtOH. Pengubahan hemiasetal menjadi asetal memerlukan katalis asam khusus yaitu lepasnya H_2O sebagai penentu laju yang selanjutnya diikuti dengan serangan nukleofil cepat oleh $\text{R}'\text{OH}$.



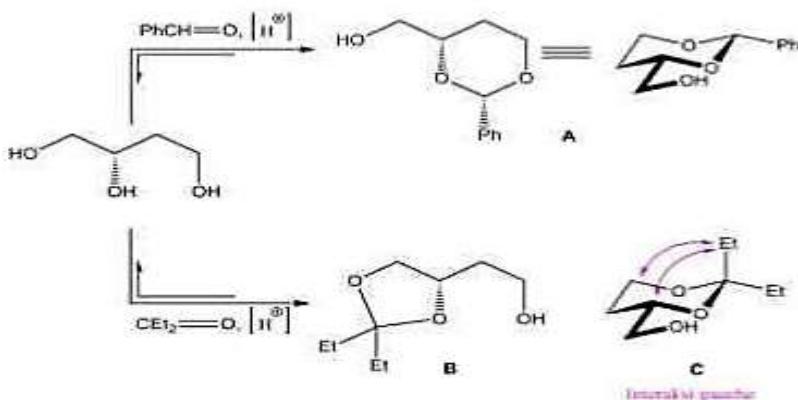
Gambar 33 Mekanisme Reaksi Alkohol Hidrat

Reaksi tidak lazim terjadi pada keton dengan senyawa 1,2 diol akan membentuk asetal siklik.



Gambar 34 Reaksi Pembentukan Asetal Siklik

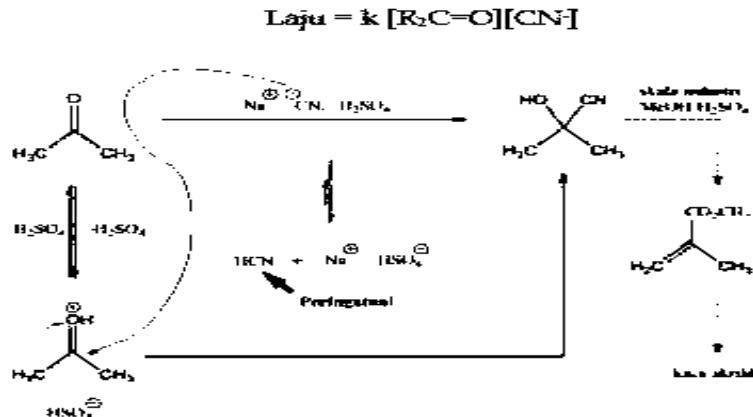
Reaksi pembuatan senyawa asetal dapat terjadi pada senyawa benzaldehida dengan senyawa polihidroksi.



Gambar 35 Senyawa Asetal

6. Pembentukan sianohidrin

Penambahan gugus HCN dapat dilihat sebagai karbanion, tetapi biasanya proses ini dianggap melibatkan anion sederhana. HCN bukan merupakan nukleofil yang cukup kuat untuk menyerang $\text{C}=\text{O}$ dan memerlukan katalis basa untuk mengubah HCN menjadi CN^- yang lebih nukleofil.

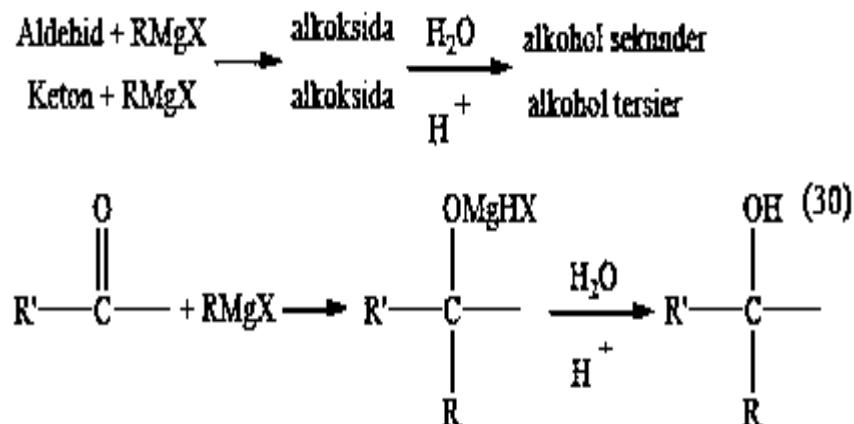


Gambar 36 Pembentukan Sianohidrin

Penambahan CN⁻ ini adalah reversible dan cenderung ke reaktan, kecuali jika ada donor electron akan mendorong reaksi ke produk yang melibatkan sianohidrin. Serangan oleh CN⁻ berlangsung lambat (penentu laju), sedangkan beralihnya proton dari pelarut protik misalnya H₂O berlangsung cepat.

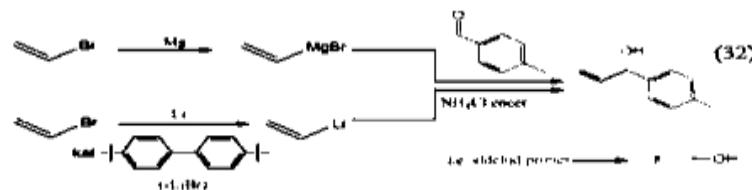
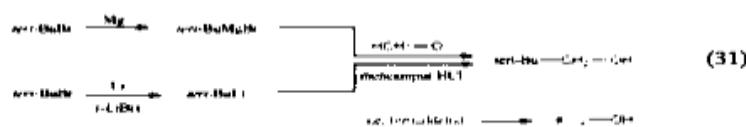
7. Adisi dengan Reagen Grignard

Reagen Grignard ditulis RMgX bergantung pada jenis R-nya, juga pada pelarutnya. Oleh karena itu reagen Grignard dapat dianggap bertindak sebagai sumber karbon terkutub negative yakni sebagai -RMgX⁺.



Gambar 37 Adisi Dengan Reagen Grignard

Molekul RMgX dapat dipandang sebagai katalis asam Lewis, yaitu dapat meningkatkan dipol positif atom karbon karbonil melalui peng kompleksan dengan oksigen. Reagen Grignard dapat bertindak sebagai nukleofil kuat dan dalam reaksi adisi bersifat reversibel. Reagen Grignard jika direaksikan dengan formaldehida akan menghasilkan alkohol primer, dengan aldehida selain formaldehida menghasilkan alkohol sekunder dan jika direaksikan dengan keton akan menghasilkan alkohol tersier.



Gambar 38 Adisi Dengan Reagen Grignard

UJI KOMPETENSI

1. Pada adisi nukleofilik aldehida dan keton bereaksi dengan air untuk menghasilkan suatu diol geminal. Ini dinamakan proses....
 - A. Eliminasi
 - B. Substitusi
 - C. Oksigenasi
 - D. Hidrasi

Jawaban: D

2. Hemiasetal dan hemiketal terbentuk dengan mereaksikan masing-masing dengan...
 - A. Aldehida
 - B. Alkohol
 - C. Keton
 - D. Asam karbosilat

Jawaban: A dan C benar

3. Perhatikan reaksi adisi nukleofilik pada gugus karbonil dibawah ini :
 1. Adisi Grignard membentuk alkohol
 2. Adisi air (hidrasi) membentuk gem-diol
 3. Adisi alkohol membentuk asetal/keton
 4. Adisi HCN membentuk sianohidrin

Dibawah ini yang termasuk reaksi adisi nukleofilik pada gugus karbonil adalah :

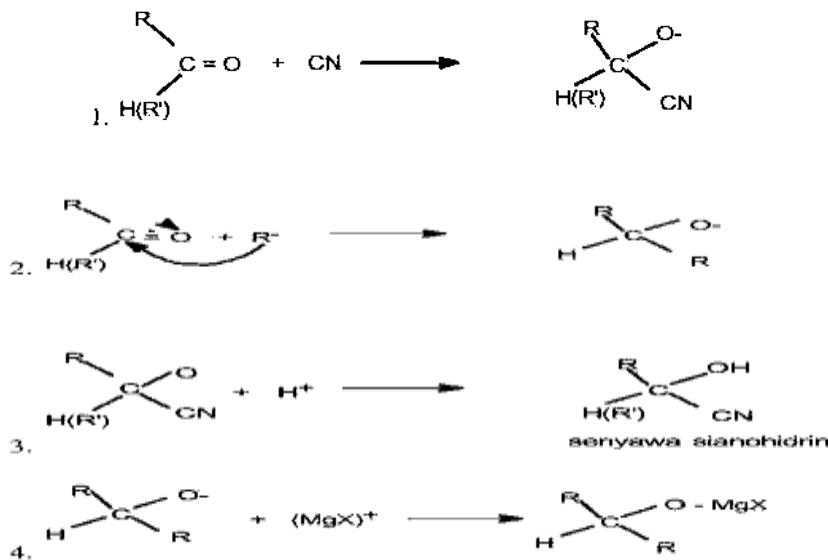
- A. 1 dan 2
- B. 2 dan 3
- C. 1, 2, dan 3
- D. semua benar

Jawaban : D

4. Pada reaksi adisi nukleofilik, nukleofilik dapat bermuatan negatif atau netral. Berikut ini yang tidak termasuk nukleofil yang dapat bermuatan negatif adalah :
- HO-(ion hidroksida)
 - H-(ion hidrida)
 - R₃C-(karbanion)
 - COOH-(karboksilat)

Jawaban : D

5. Perhatikan mekanisme adisi HCN pada aldehida/keton di bawah ini!



Langkah-langkah dalam mekanisme adisi HCN pada aldehida/keton adalah:

- 1 dan 2 benar
- 1 dan benar
- 2 dan 3 benar
- 1 dan 4 benar

Jawaban: B

SOAL ESSAY TEST

1. Apa itu mekanisme reaksi adisi nukleofilik?

Pembahasan : mekanisme reaksi adisi nukleofilik adalah suatu mekanisme atau pembentukan reaksi adisi yang melibatkan reaksi antara senyawa kimia dengan ikatan π ikatan (rangkap dua dan tiga) elektrofilik yang kekurangan elektron, dengan reaktan kaya-elektron, disebut sebagai nukleofil, yang diikuti dengan hilangnya ikatan rangkap dan pembentukan dua ikatan σ .

2. Jelaskan tentang adisi ikatan rangkap dua karbon-heteroatom!

Pembahasan : Reaksi adisi nukleofilik dari suatu nukleofil dengan ikatan rangkap dua atau tiga (ikatan π) elektrofilik menghasilkan pusat karbon baru dengan dua ikatan tunggal, atau σ tambahan. Adisi nukleofil pada ikatan rangkap dua atau tiga karbon-heteroatom seperti $>\text{C}=\text{O}$ atau $-\text{C}=\text{N}$ memperlihatkan banyak ragam.

3. Dalam banyak reaksi nukleofilik, adisi gugus karbonil merupakan hal yang penting. Dalam banyak kasus, ikatan rangkap dua $\text{C}=\text{O}$ direduksi menjadi ikatan tunggal $\text{C}-\text{O}$ ketika nukleofil terikat dengan karbon. Sebutkan contohnya!

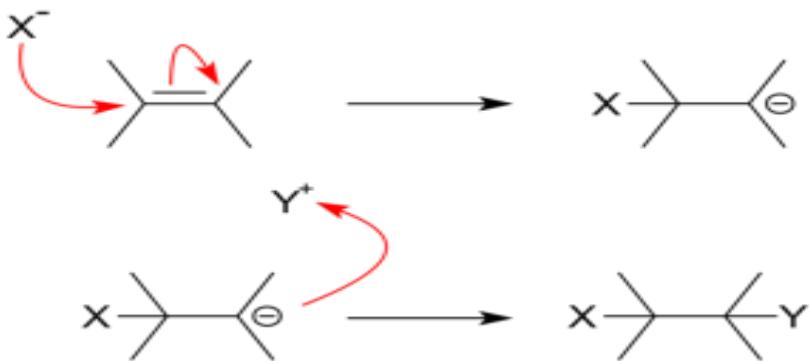
Pembahasan : sebagai contoh, dalam reaksi sianohidrin, ion sianida membentuk ikatan $\text{C}-\text{C}$ dengan memecahkan ikatan rangkap karbonil untuk membentuk sianohidrin.

4. Bagaimana reaksi yang terjadi pada substitusi nukleofilik?

Pembahasan : Pada kimia organik maupun anorganik, substitusi nukleofilik adalah suatu himpunan landasan reaksi substitusi, dimana suatu nukleofil yang "kaya" elektron, secara selektif berikatan dengan atau menyerang muatan positif dari suatu gugus kimia atau atom yang dinamakan gugus lepas sama sekali (leaving group).

5. Gambarkan mekanisme adisi ikatan rangkap dua karbon-karbon!

Pembahasan :



VIDEO PEMBELAJARAN

Berikut link video pembelajaran yang dapat membantu pembaca untuk memahami materi tentang Reaksi Adisi Elektrofilik/Nukleofilik:

Link video pembelajaran: <https://youtu.be/HGJKzp-MLtI>



LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

Tujuan :

1. Mengetahui hasil titrasi N tio pada larutan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
2. Mengetahui hasil dari bilangan iodium pada minyak hewani

Alat :

1. Gelas Ukur
2. Spatula
3. Buret
4. Elemeyer
5. Statif dan Klem
6. Kaca Arloji
7. Corong Kaca
8. Pipet Tetes
9. Neraca Analitik

Bahan :

1. Minyak Hewani
2. Aquades
3. Karbon Tetraklorida
4. Reagen Wijs
5. Kalium Iodida
6. Natrium Tiosulfat
7. Amilum
8. Asam Klorida
9. Kalium Iodat
10. Kalium Iodida

Prosedur kerja :

1. Pembuatan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N (standar)
 - Ditimbang 8,5 gram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kemudian dimasukkan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 500$ ml aquades kedalam labu lalu dikocok hingga homogen
 - Dibuat larutan 10 mg KIO_3 (0,012 gram) ditambahkan 50 ml aquades dan 0,204 gram Ki serta ditambahkan lagi HCL sebanyak 1 ml 2 N
 - Dititrasikan hingga kuning lemah dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dan ditambahkan indikator amilum sebanyak 3 tetes kemudian dititrasikan kembali hingga jernih
 - Amati perubahan yang terjadi
2. Penetapan bilangan iodium berbagai lemak
 - Dibuat Ki 15% (5 gram) $\text{KI} + 100$ ml aquades
 - Ditimbang 0,5 gram minyak ikan
 - Dimasukkan 0,5 gram minyak ikan yang sudah ditimbang ditambahkan 15 ml larutan wijs lalu disimpan kurang lebih 30 menit di tempat yang gelap
 - Diambil larutan yang disimpan kemudian ditambahkan 10 ml $\text{KI} + 5$ ml CCl_4 ditambah 80 ml aquade setelah itu dititrasikan dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (standar) dan 3 tetes amilum hingga larutan jernih
 - Amati Perubahan yang terjadi
3. Pembuatan Blangkok
 - Dibuat larutan blangko yaitu dimasukkan 15 ml larutan wijs di dalam labu kemudian ditutup dan disimpan ditempat yang gelap kurang lebih 30 menit
 - Setelah itu diambil larutan yang disimpan kemudian ditambahkan 10 ml KI dan 15 ML CCl_4 ditambah 85 ml aquade selalu dititrasikan dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ atau standar dan 3 tetes indikator amilum hingga larutan jernih
 - Amati perubahan yang terjadi

Data Hasil Pengamatan

Kesimpulan :

Pertanyaan :

1. Perubahan apa yang terjadi Pembuatan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N ?
2. Berapa hasil dari bilangan iodium pada minyak hewani ?
3. Perubahan apa yang terjadi pada blanko setelah didiamkan selama 30 menit ?

H. Presentasi Hasil Proyek Dalam Bentuk PPT



TUGAS PROYEK

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Reaksi Adisi Elektrofilik dan Nucleofilik pada e-Modul-2 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-2 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-2 ini.

GLOSARIUM

- **Alkena** merupakan kelompok hidrokarbon yang memiliki ikatan rangkap dua sehingga termasuk ke dalam hidrokarbon tidak jenuh.
- **Alkuna** adalah molekul hidrokarbon tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap tiga.
- **Alkohol** merupakan suatu istilah yang umum untuk senyawa organik apapun yang memiliki gugus fungsional yang disebut dengan gugus hidroksil ($-OH$) yang terikat pada atom karbon.
- **Adisi** adalah reaksi pemutusan ikatan rangkap (pengubahan ikatan rangkap menjadi ikatan kovalen tunggal).
- **Elektrofilik** adalah reaksi kimia di mana suatu elektrofil menggantikan sebuah gugus fungsional dalam suatu senyawa, yang biasanya, tapi tidak selalu, merupakan atom hidrogen.
- **Halogen** adalah senyawa yang unsur-unsurnya dapat bereaksi dengan logam untuk membentuk garam.
- **Hidrogen** adalah atom yang paling sederhan yang terdiri dari suatu proton dalam inti yang mengobrit oleh elektron tunggal.
- **Ion** adalah suatu atom atau molekul yang memiliki muatan listrik total tidak nol. Kation adalah ion bermuatan positif, sedangkan anion adalah ion bermuatan negatif. Oleh karena itu, sebuah molekul kation memiliki sebuah proton hidrogen tanpa elektron, sedangkan anion memiliki elektron ekstra.
- **Karbon** merupakan unsur kimia yang mempunyai simbol C dan nomor atom 6 pada tabel periodik. Unsur ini termasuk dalam golongan non-logam dan memiliki valensi 4, yang berarti ada 4 elektron yang membentuk ikatan kovalen.
- **Mekanisme** adalah suatu rangkaian kerja sebuah alat untuk menyelesaikan sebuah masalah yang berhubungan dengan proses kerja untuk mengurangi kegagalan sehingga menghasilkan hasil yang maksimal.
- **Nukleofilik** adalah suatu kelompok dasar reaksi substitusi, di

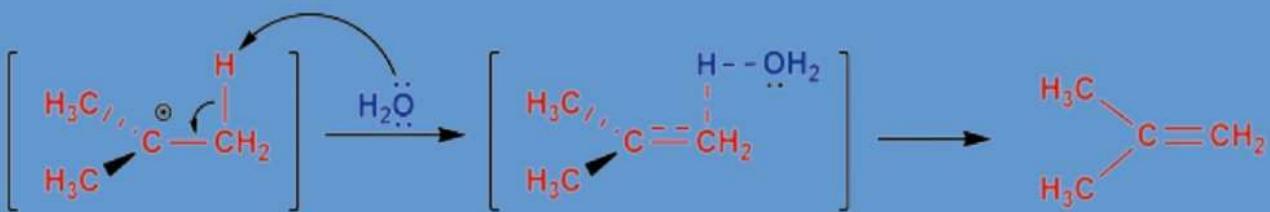
mana sebuah nukleofil yang "kaya" elektron, secara selektif berikatan dengan atau menyerang muatan positif dari sebuah gugus kimia atau atom yang disebut gugus lepas (leaving group).

DAFTAR PUSTAKA

- Cahyono, E., Wijayati, N., Kusumawardhana, S. B., Mursiti, S., Alighiri, D., Prasetya, A. T., ... &Kasmui, M. S. (2010). Kimia Organik Fisik Heliawati, L., Suchyadi, Y., & Iryani, A. (2018). Kimia Organik 2. Universitas Pakuan Bogor, Bogor.
- Saputro, A. N. C. (2015). Buku Ajar: Konsep Dasar Kimia Koordinasi. Deepublish
- Sardjono, R. E. (2012) Pengantar Reaksi Senyawa Organik. Sastrohamidioio, H. (2014). Kimia Organik Dasar.



REAKSI ELIMINASI E-I & E-2



<https://youtu.be/4GzPyjxCkY4>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-3 Pokok Bahasan Reaksi Eliminasi disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi
Pokok Bahasan Reaksi Eliminasi

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_3)	Sub CP_MK (P)	<p>Mahasiswa memahami pengertian reaksi eliminasi., menggambarkan reaksi umum eliminasi, dan jenis-jenis reaksi eliminasi, tahap dehidrogenasi, dehidrasi, dan dehalogenase</p> <p>Mampu menyelesaikan reaksi dan mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler</p>
--	----------------------	---

(E1) dan bimolekuer (E2)

Mampu menentukan jenis mekanisme reaksi E2 pada kinetika, mekanisme satu tahap, suasana basa, gugus fungsi, pelarut, identitas alkil halida, dan aturan zaitsev stereokimia reaksi bimolekuer (E2)

Menentukan mekanisme reaksi unimolekuler (E1) pada kinetika, mekanisme dua tahap, dan karakteristik reaksi eliminasi unimolekuler (E1)

Mengetahui syarat berlangsungnya mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)

Mengetahui produk reaksi eliminasi menurut aturan zaitsev dan produk reaksi eliminasi unimolekuler (E1)

Mampu menganalisis dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)

Mengetahui kandungan minyak atsiri (esensial oil) dari jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar)

Mengetahui komponen utama minyak atrisi adalah monoterpenoid (2 unit Isoprena) dan seskueterpenoid (3 unit isoprene).

**Sub
CP_MK
(KU)**

Membandingkan gugus pergi (leaving grup) dan gugus datang (nukleofilik) pada reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)

Membandingkan kereaktifan nukleofilik pada reaksi eliminasi unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2)

Memprediksi mekanisme reaksi eliminasi bertahap unimolekuler (E1) dan bimolekuer (E2) pada stereokimia dan

	kinetika reaksi
Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil melakukan destilasi uap (penyulingan) terhadap jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar) untuk menghasilkan minyak atsiri</p> <p>Terampil melakukan isolasi campuran sitronelol dan geraniol (rodinol) dari minyak sereh dan mentransformasinya menjadi ester</p>
	<p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran reaksi eliminasi E1 dan E2</p> <p>Terampil merancang percobaan destilasi dalam pemurnian campuran</p>
Sub CP_MK (S)	<p>Secara kelompok saling membantu dan bekerjasama dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok</p> <p>Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan destilasi uap (penyulingan) terhadap jaringan tumbuhan (kulit, bunga, biji, daun dan akar) untuk menghasilkan minyak atsiri</p> <p>Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok</p>
	<p>Mampu dan terampil membuat dan menyusun laporan akhir hasil pekerjaannya serta mempresentasikannya</p> <p>Secara kelompok penuh tanggungjawab membuat proyek video pembelajaran reaksi eliminasi E1 dan E2 lengkap dengan web/link</p>

REAKSI ELIMINASI

1. Membandingkan Jenis- Jenis Reaksi Eliminasi

1.1 Pengertian Reaksi Eliminasi

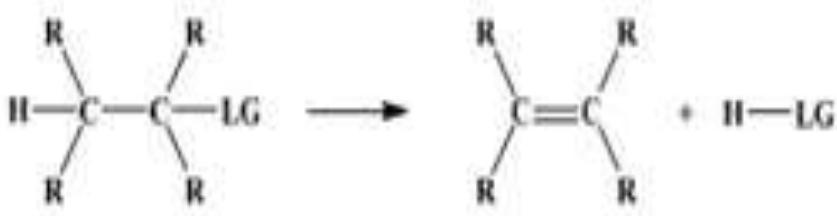
Dalam Reaksi- Reaksi Kimia Organik, terdapat berbagai jenis reaksi yang terjadi salah satunya yaitu reaksi eliminasi. Apa itu Reaksi Eliminasi?

Reaksi eliminasi memperkenalkan ikatan π menjadi senyawa organik, sehingga mereka dapat digunakan untuk mensintesis alkena dan alkuna dalam hidrokarbon yang mengandung satu dan dua ikatan π pada masing-masing. Seperti substitusi nukleofilik, reaksi eliminasi dapat terjadi dengan dua jalur yang berbeda, tergantung pada kondisi. Pada reaksi eliminasi, halogen X dan hidrogen dari atom karbon yang bersebelahan dieliminasi dan ikatan baru (ikatan π) terbentuk di antara karbon-karbon yang pada mulanya membawa X dan H. Proses eliminasi adalah cara umum yang digunakan dalam pembuatan senyawa-senyawa yang mengandung ikatan rangkap. Seringkali reaksi substitusi dan eliminasi terjadi secara bersamaan pada pasangan pereaksi nukleofil dan substrat yang sama.

Reaksi eliminasi adalah reaksi organik ketika dua substituen dilepaskan dari suatu molekul substrat membentuk ikatan rangkap. Pada sebagian besar reaksi eliminasi organik, setidaknya satu hidrogen hilang membentuk ikatan rangkap. Reaksi eliminasi dapat dianggap sebagai kebalikan dari reaksi adisi. Reaksi eliminasi adalah reaksi yang sangat penting dalam sintesis alkena. Beberapa reaksi eliminasi yang digunakan dalam sintesis alkena, yaitu dehidrohalogenasi alkil halida dan dehidrasi alkohol.

1.2. Gambaran umum Reaksi Eliminasi

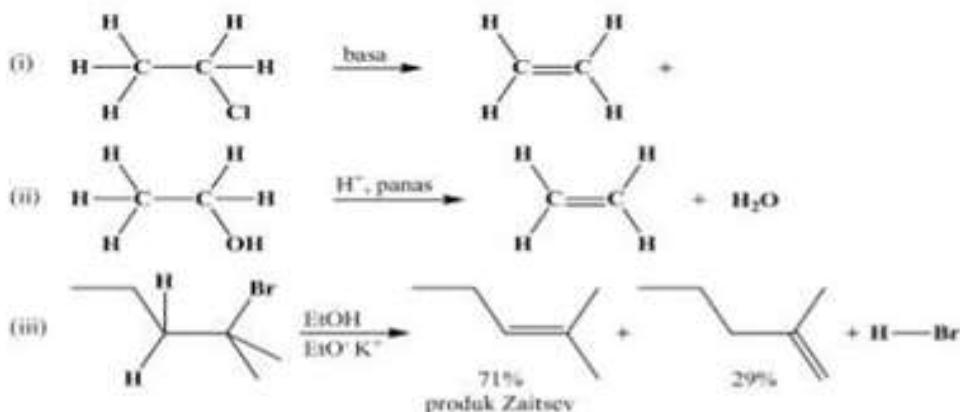
Secara umum gambaran reaksi eliminasi adalah sebagai berikut:



Gambar 1. Gambar Reaksi Eliminasi Secara Umum

<https://pustaka.ut.ac.id/lib/wp-content/uploads/pdfmk/PEKI430802-M1.pdf>

Dalam banyak kasus, reaksi eliminasi dapat menghasilkan produk lebih dari satu yang berupa senyawa isomernya. Umumnya salah satu isomernya akan terbentuk lebih banyak. Hal ini digambarkan sebagai regioselektivitas. Produk reaksi eliminasi cenderung berupa produk zaitsev, yaitu alkena yang lebih tersubstitusi karena lebih stabil. Beberapa contoh reaksi eliminasi sebagai berikut.



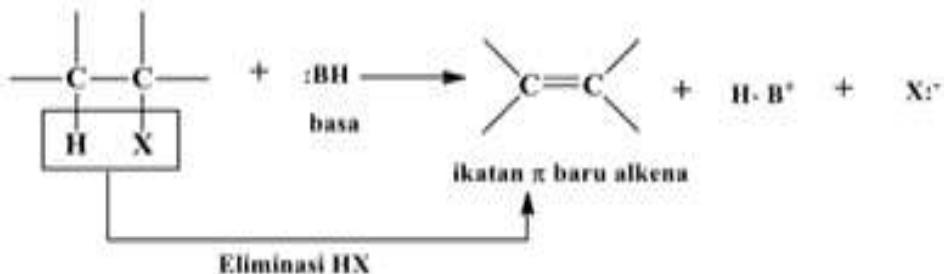
Gambar 2. Gambar Reaksi Eliminasi Secara Umum

<https://pustaka.ut.ac.id/lib/wp-content/uploads/pdfmk/PEKI430802-M1.pdf>

Semua reaksi eliminasi melibatkan hilangnya unsur-unsur dari bahan awal untuk membentuk ikatan π baru dalam produk.

- Alkil halida mengalami reaksi eliminasi dengan basa Bronsted-Lowry. Unsur- unsur HX hilang dan alkena terbentuk.

reaksi umum eliminasi



Gambar 3. Reaksi Umum Eliminasi

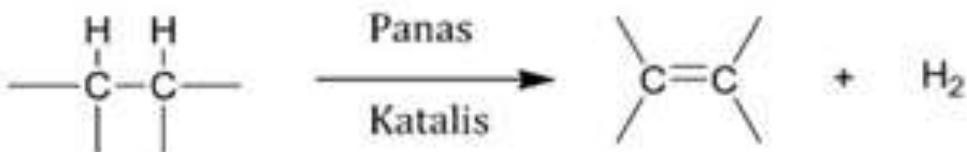
<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

1.3 Jenis- Jenis Reaksi Eliminasi

Reaksi Eliminasi terdiri atas beberapa jenis yang paling umum, yaitu:

a. Reaksi Dehidrogenasi

Proses dehidrogenasi merupakan proses untuk menghilangkan molekul H_2 (Hidrogen). Dehidrogenasi pada senyawa alkana menjadi senyawa alkena. Reaksi umumnya ditunjukkan pada gambar 1.4.



Gambar 4. Reaksi Umum Dehidrogenasi

<https://rb.gy/ibwqm8>

Mekanisme pada gambar diatas adalah molekul Hidrogen pada alkana akan terlepas dari ikatan dengan atom karbon yang mengikatnya, sehingga ikatan antara rantai karbon yang semula tunggal akan menjadi ikatan rangkap.

Reaksi dehidrogenasi bersifat endotermis sehingga membutuhkan energi selama reaksi terjadi. Energi pada reaksi endotermis umumnya dapat diperoleh dengan cara menaikkan atau menurunkan suhunya. Namun pada reaksi dehidrogenasi tidak bisa digunakan karena kekuatan

ikatan atom karbon (C-C) sebesar 246 kJ/mol lebih rendah daripada ikatan atom karbon hidrogen (C-H) sebesar 363 kJ/mol, sehingga ketika suhu dinaikkan maka dapat dimungkinkan terputusnya ikatan atom karbon (C-C). Permasalahan ini dapat ditanggulangi dengan penggunaan katalis dalam mengurangi terputusnya ikatan C-C.

Penggunaan katalis berfungsi untuk mengaktifasi ikatan C-H pada senyawa hidrokarbon. Katalis yang dapat digunakan dalam mengaktifasi ikatan C-H adalah katalis oksida atau logam. Oksida dapat mengaktifasi ikatan C-H melalui pemisahan atom hidrogen membentuk ikatan O-H. Katalis logam tidak bisa memisahkan atom hidrogen karena ikatan logam-hidrogen (M-H) lebih rendah atau lemah daripada ikatan karbon-hidrogen (C-H), sehingga perlu beberapa tahapan untuk memisahkan hidrogennya. Katalis yang sering digunakan dalam dehidrogenasi alkena adalah Katalis Pt dan Katalis Chromia.

- **Katalis Pt**

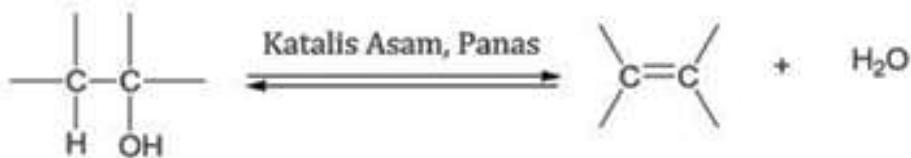
Platinum (Pt) merupakan komponen utama dalam katalis dehidrogenasi. Platinum memiliki kereaktifan tinggi terhadap ikatan C-H, kereaktifan rendah dengan ikatan C-C, selektivitasnya tinggi. Reaksi samping pada dehidrogenasi adalah hidrogenolisis dan pembentukan cake, produk hasil reaksi samping ini mengganggu kinerja dari Pt. Sehingga Pt dikombinasikan dengan beberapa logam lain seperti Sn. Katalis Pt dan Sn ini lebih reaktif daripada katalis Pt murni, meningkatkan selektivitas dengan cara menghambat hidrogenolisis.

- **Katalis Chromia**

Krom Oksida merupakan katalis yang dikenal efektif untuk proses dehisrogenasi.

b. Reaksi Dehidrasi

Reaksi Dehidrasi merupakan proses umum yang digunakan dalam pembentukan alkena dari alkohol. Dehidrasi sendiri memiliki arti yaitu penghilangan air, reaksi sederhananya ditunjukkan pada gambar :

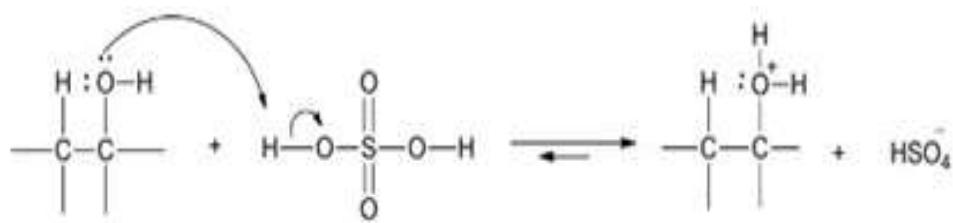


Gambar 5. Reaksi Dehidrasi

<https://rb.gy/ibwqm8>

Tahapan reaksi dehidrasi menggunakan asam sulfat yaitu protonasi pada gugus hidroksil, kemudian terjadi ionisasi pada karbokation dan kemudian terjadi deprotonasi menghasilkan alkena. Tahapan reaksi ditunjukkan pada gambar dibawah ini.

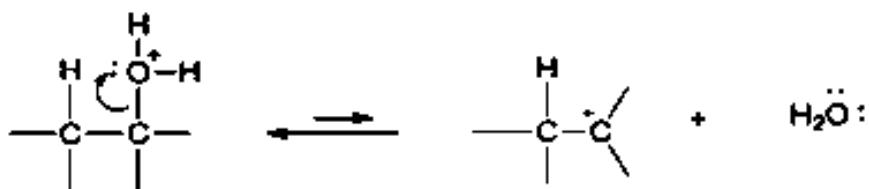
b. Protonasi gugus hidroksil (Kesetimbangan Cepat)



Gambar 6. Langkah 1 Tahapan Reaksi Dehidrasi

<https://rb.gy/ibwqm8>

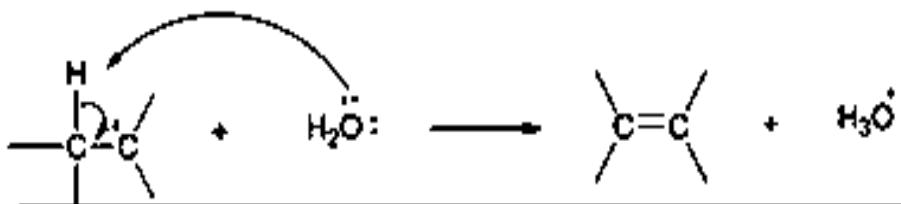
Ionisasi menuju karbokation (Lambat)



Gambar 7. Tahapan Reaksi Dehidrasi

<https://rb.gy/ibwqm8>

Deprotonasi membentuk alkena (Cepat)

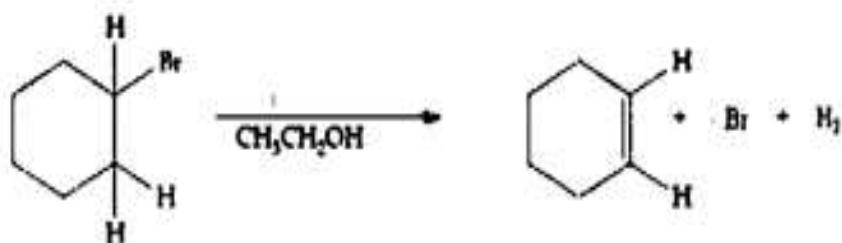


Gambar 8. Langkah 3 Tahapan Reaksi Dehidrasi

<https://rb.gy/ibwqm8>

c. Reaksi Dehidrohalogenasi

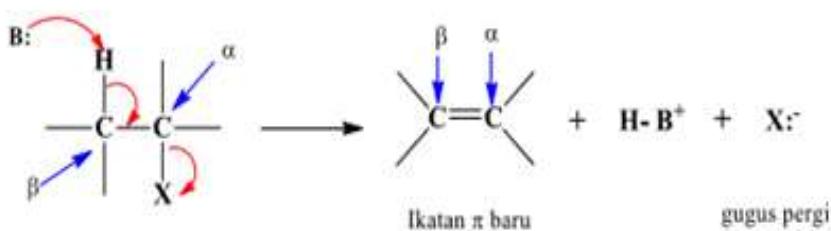
Reaksi Dehidrohalogenasi merupakan proses penghilangan unsur HX. Dehidrohalogenasi biasanya terjadi pada Alkil Halida yang diperlakukan dengan basa kuat seperti Kalium Hidroksida. Contohnya ketika bromosikloheksana ditreatmen dengan KOH dalam larutan alkohol. Seperti pada gambar 9.



Gambar 9. Contoh Reaksi Dehidrohalogenasi,

<https://osf.io/9chxn/download>

Reaksi Dehidrohalogenasi adalah salah satu metode yang paling umum untuk memperkenalkan ikatan baru (ikatan π) dan tiga panah formalisme melengkung yang ditunjukkan di bawah menggambarkan bagaimana empat ikatan yang rusak atau dibentuk dalam proses.



Gambar 10 Pembentukan ikatan pada reaksi eliminasi

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

- Basa : menghilangkan proton pada karbon β , sehingga membentuk H-B^+
- Pasangan elektron dalam β ikatan C-H membentuk ikatan π baru antara karbon α dan β .
- Pasangan elektron dalam ikatan C-X berakhir pada halogen, membentuk guguspergi X

Tabel 1. Basa Umum Yang Di Gunakan Dalam Dehidrohalogenasi

Stuktur	Nama
$\text{Na}^+\text{-OH}$	Sodium hidroksida
$\text{K}^+\text{-OH}$	Kalium hidroksida
$\text{Na}^+\text{-OCH}_3$	Sodium metoksida
$\text{Na}^+\text{-OCH}_2\text{CH}_3$	Sodium etoksida
$\text{K}^+\text{-OC(CH}_3)_3$	Potassium tert-butoksida

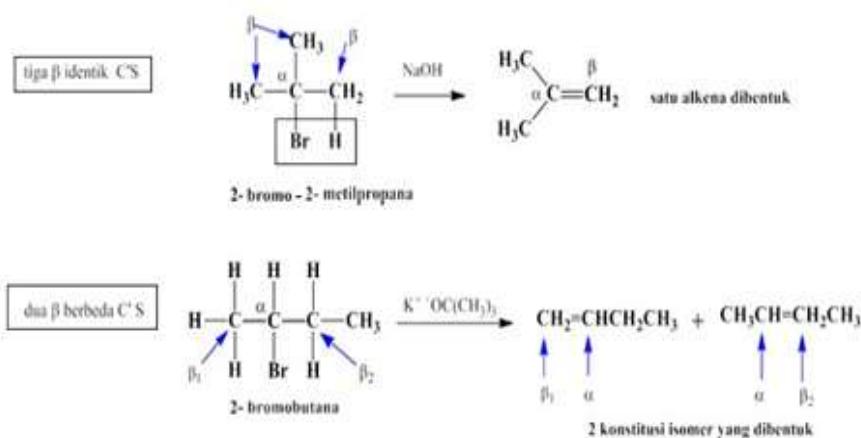
Basa yang paling umum digunakan dalam reaksi eliminasi bermuatan negatif senyawa oksigen, OH dan turunannya alkil, OR disebut alkoksida, tercantum dalam table.1 kalium tertbutoxide, basa non nukleofilik yang paling berguna.

Untuk mendapatkan hasil dari dehidrohalogenasi:

- Cari karbon α sp³ hibridisasi karbon terikat pada gugus lepas.
- Identifikasi semua karbon β dengan atom H.

- Hilangkan unsur H dan X dari karbon α dan β dan membentuk ikatan π

Misalnya, 2-bromo-2-metilpropana memiliki tiga karbon β (tiga kelompok CH₃), tetapi karena ketiganya identik, sehingga hanya satu alkena yang terbentuk pada eliminasi HBr. Sebaliknya, 2-bromo-butana memiliki dua karbon β yang berbeda (berlabel β_1 dan β_2), sehingga eliminasi memberi dua isomer konstitusional oleh hilangnya HBr di baik α dan karbon β_1 atau α dan karbon β_2 .



Gambar 11 Contoh reaksi eliminasi oleh basa

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

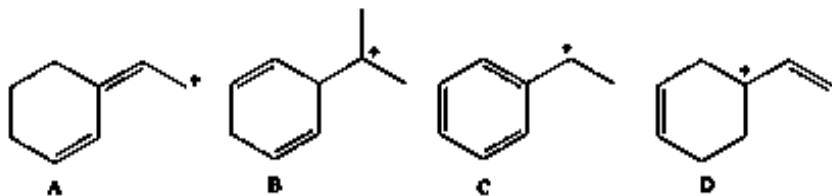
UJI KOMPETENSI

1. Reaksi E2 bersifat...

- A.** Regiospesifik
- B.** Stereospesifik
- C.** Regiospesifik dan stereospesifik
- D.** Kemospesifik

Jawaban : C

2. Urutan stabilitas karbokation dari rendah ke tinggi adalah ..



- A.** A, B, C, D
- B.** B, D, A, C
- C.** A, D, C, B
- D.** D, B, A, C

Jawaban : C

3. Tahap penentu laju mekanisme E1 dan SN1 pada akil halida

- A.** serangan nukleofil/basa
- B.** pembentukan produk dari karbokation
- C.** pelepasan halogen
- D.** serangan nukleofil/basa bersamaan pelepasan halogen

Jawaban : D

4. Persamaan reaksi yang merupakan reaksi eliminasi adalah
- A. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}(g) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\alpha q) + \text{HCl}(\alpha q)$
- B. $\text{C}_6\text{H}_{14}(g) + \text{Br}_2(g) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}(g) + \text{HBr}(\alpha q)$
- C. $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}(g) + \text{CH}_3\text{OH}(g) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\alpha q)$

Jawaban : A

5. Alkena berikut yang paling stabil adalah....
- A. 2,3-dimetil-3-heptena
- B. 2,2-dimetil-3-heptena
- C. 2,3-dimetil-1-sikloheksena
- D. 1,2-dimetil-1-sikloheksena

Jawaban : B

SOAL ESSAY

1. Tuliskan jenis reaksi pembakaran?

Pembahasan : Jenis jenis pembakaran reaksi senyawa hidrokarbon ada dua, yaitu reaksi pembakaran sempurna dan tidak sempurna.

2. Apa itu reaksi eliminasi dan contohnya?

Pembahasan : Reaksi eliminasi adalah reaksi perubahan senyawa jenuh (tunggal) menjadi senyawa tak jenuh. Nama spesifik reaksi disesuaikan dengan zat hasil eliminasi, contohnya produk H_2O (Dehidrasi), H_2 (Dehidrogenasi), Cl_2 (Declorinasi), dan lainnya.

3. Apa itu Metode eliminasi?

Pembahasan : suatu metode yang digunakan untuk menentukan himpunan penyelesaian dari suatu sistem persamaan linear (SPLDV & SPLTV) dengan cara menghilangkan atau mengeliminasi salah satu variabel yang ada, sehingga tersisa (diperoleh) sebuah persamaan dengan satu variabel.

4. Tuliskan contoh reaksi eliminasi alkana!

Pembahasan :

- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH}=\text{CH}_2 + \text{H}$

5. Tuliskan contoh senyawa eliminasi pada hidrokarbon!

Pembahasan : Reaksi Eliminasi pada Senyawa Hidrokarbon

Contoh reaksi eliminasi adalah eliminasi etil klorida menghasilkan etana dan asam klorida. Reaksi eliminasi terjadi pada senyawa jenuh (tidak memiliki ikatan rangkap) dan menghasilkan senyawa tak jenuh (memiliki ikatan rangkap).

Mekanisme Reaksi Eliminasi (E1 dan E2)



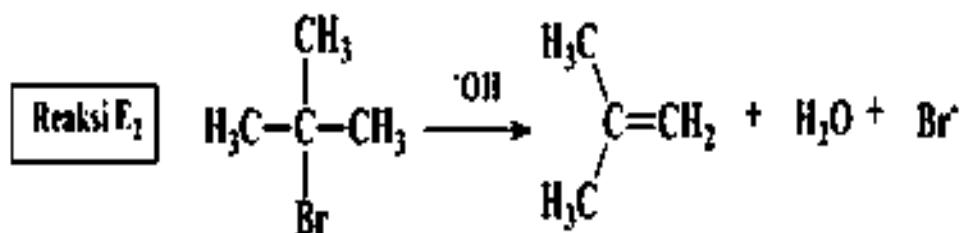
Apa itu mekanisme Eliminasi? Apa itu urutan pemutusan dan penyambung ikatan? Apakah reaksinya melalui satu tahap atau dua tahap?

- Mekanisme E₂ (Eliminasi Bimolekuler)
- Mekanisme E₁ (Eliminasi Unimolekuler)

Mekanisme E₂ dan E₁ berbeda dalam waktu pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan, mekanisme analog untuk S_N2 dan S_N1 (Reaksi Substitusi Nukleofilik), pada kenyataannya reaksi E₂ dan reaksi S_N2 memiliki beberapa kesamaan gambarannya, seperti reaksi E₁ dan S_N.

Mekanisme E2 (Eliminasi Bimolekuler)

Mekanisme yang paling umum untuk dehidrogenasi adalah mekanisme E₂. misalnya (CH₃)₃CBr bereaksi dengan (-OH) membentuk (CH₃)₂=CH₂ melalui mekanisme E₂.



Gambar 1. Mekanisme Reaksi E₂

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

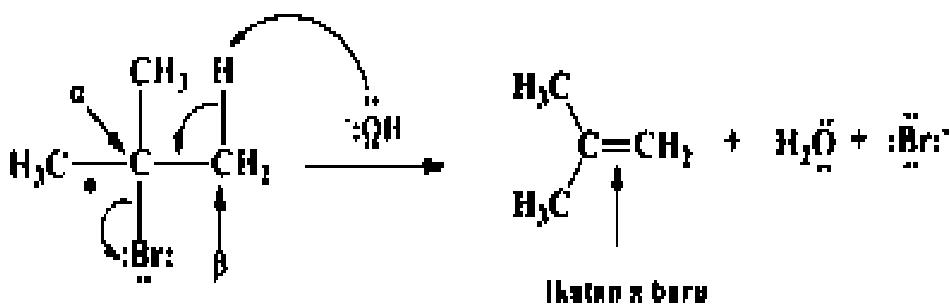
▪ Kinetika

Sebuah reaksi orde E2 kedua kinetika yaitu, reaksi bimolekuler dan kedua alkilhalida dan basa yang muncul dalam persamaan.

$$\text{tingkat} = k [(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}] [\cdot\text{OH}]$$

▪ Rekanisme 1 tahap

Penjelasan untuk kinetika orde kedua adalah reaksi bersama: semua ikatan diputus dan dibentuk dalam satu tahap.



Gambar 2. Mekanisme satu tahap

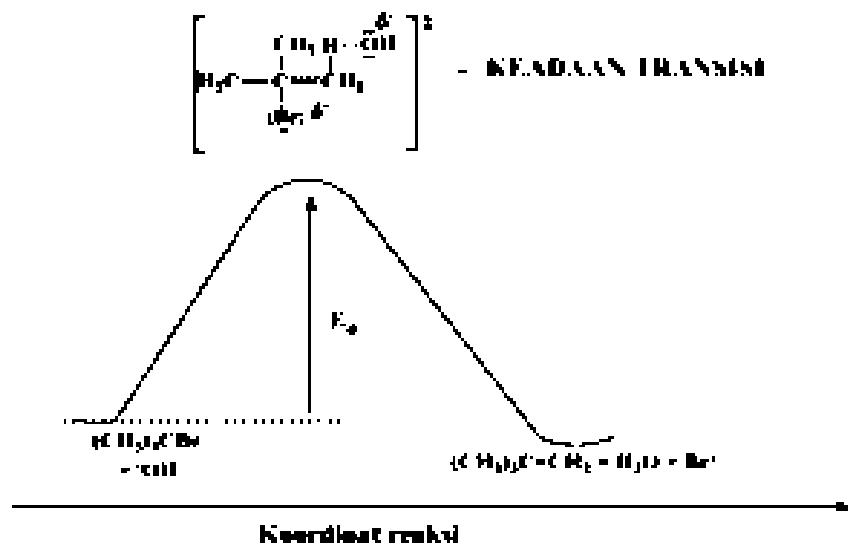
<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

▪ Mekanisme E2

- ✓ Basa OH⁻ menghilangkan proton dari betha karbon, menghasilkan H₂O
- ✓ Pasangan electron pada betha ikatan C-H dibentuk dari ikatan baru π
- ✓ Kelompok meninggalkan Br datang dengan pasangan elektron dalam ikatan C-Br.

Diagram energi untuk reaksi (CH₃)₃CBr dengan ·OH ditunjukkan pada gambar, reaksi memiliki langkah , sehingga ada satu penghalang energi antara reaktan dan produk dua ikatan yang rusak (CH dan C-Br) dan dua ikatan terbentuk (H-OH dan ikatan π) dalam satu langkah,

sehingga keadaan transisi berisi empat ikatan parial, dengan muatan negatif didistribusikan ke basa dan gugus pergi. Entropi berupa produk dari reaksi E2 karena dua molekul bahan, mulai dari tiga molekul produk.



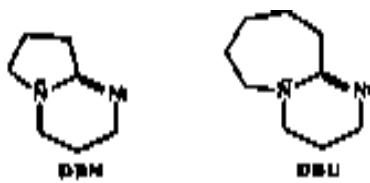
Gambar 3. Reaksi E2 dengan keadaan transisi

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Dalam keadaan transisi, ikatan C-H dan C-Br yang sebagian rusak, O-H dan π ikatan sebagian terbentuk, kedua basa dan gugus pergi meninggalkan dan bermuatan negatif persial. Ada paralel erat antara mekanisme E2 dan SN2 bagaimana identitas basa, gugus pergi, dan pelarut mempengaruhi tingkat.

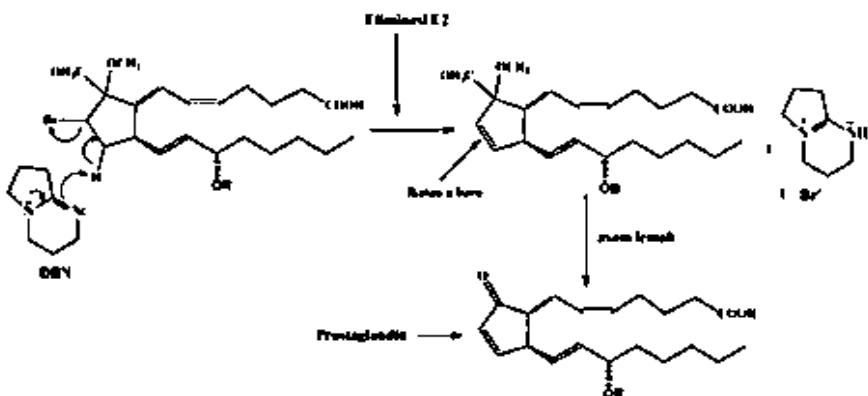
- **Basa**

Basa muncul dalam persamaan tingkat, sehingga tingkatan reaksi E2 meningkat seperti meningkatnya basa kuat. Reaksi E2 umumnya berjalan dengan kuat, basa bermuatan negatif seperti -OH dan - atau dua kuat, basa nitrogen sterik terhalang, disebut DBN dan DBU, juga kadang-kadang digunakan. contoh reaksi E2 dengan DBN adalah ditampilkan pada gambar.



Gambar 2.4. Penggunaan dua basa untuk reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>



Gambar 2.5. Contoh reaksi E2 dengan DBN

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

▪ Gugus Fungsi

Karena ikatan dengan gugus pergi sebagian rusak dalam keadaan transisi, lebih baik gugus pergi lebih cepat reaksi.



Gambar 6. Tingkatan Reaksi dari RX

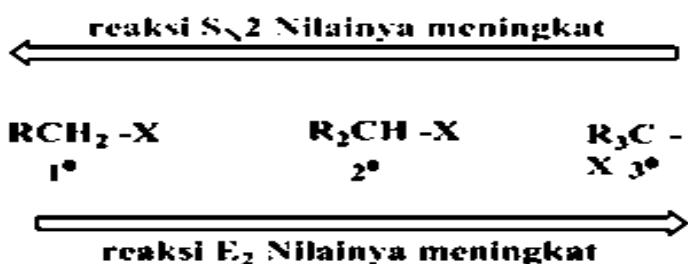
<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

- **Pelarut**

Pelarut aprotik polar meningkatkan laju reaksi E2. Karena pelarut aprotik polar seperti $(CH_3)_2C = O$ tidak melarutkan anion dengan baik, basa bermuatan negatif tidak "tersembunyi" oleh interaksi kuat dengan pelarut, dan basa yang kuat meningkatkan laju reaksi.

- **Identitas Alkil Halida**

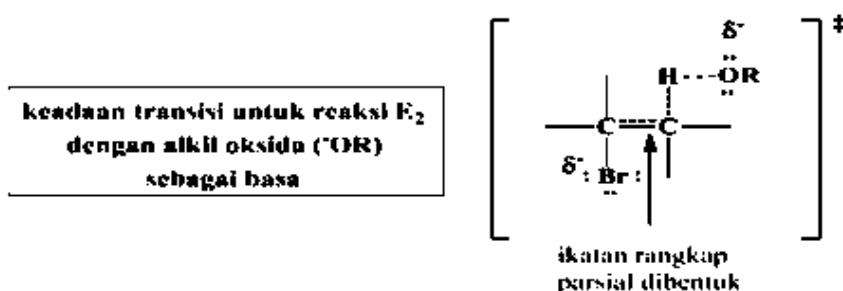
Mekanisme SN1 dan E1 berbeda dalam cara gugus R mempengaruhi laju reaksi. Karena jumlah gugus R pada karbon dengan kenaikan gugus pergi, laju reaksi meningkat.



Gambar 7. Gambar Identitas Alkil Halida mempengaruhi nilai E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

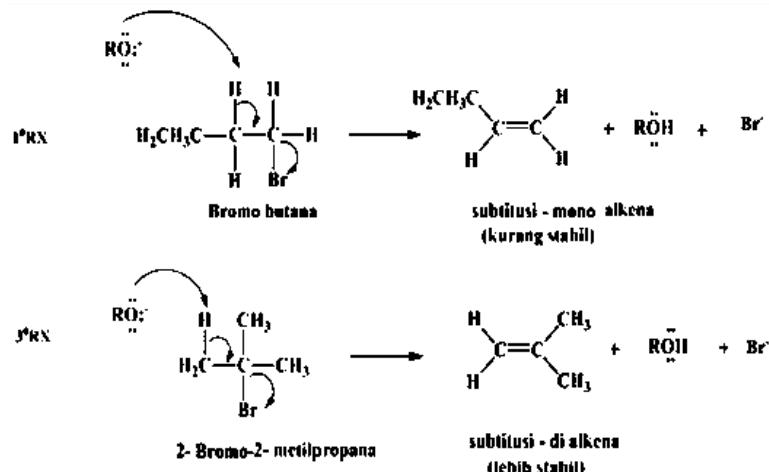
Ini cenderung persis berlawanan dengan reaktivitas alkil halida dalam reaksi SN2, dimana peningkatan substitusi alkil menurunkan laju reaksi. Mengapa meningkatkan substitusi alkil meningkatkan laju reaksi E2? Dalam keadaan transisi, ikatan rangkap sebagian terbentuk sehingga kemampuan ikatanganda meningkat dengan substitusi alkil menstabilkan keadaan transisi (yaitu, menurunkan E_a) yang meningkatkan laju reaksi.



Gambar 8. Keadaan transisi reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Meningkatkan jumlah kelompok R pada karbon dengan gugus pergi membentuk substitusi (pengganti) lebih tinggi , alkena lebih stabil dalam reaksi E2. Contohnya, reaksi E2 dari 1° alkil halida (1-bromobutana) membentuk alkena monosubstitusi.Sedangkan reaksi E2 dari 3° alkil halida (2-bromo-2-metilpropana) membentuk alkena disubstitusi.Alkena disubstitusi ini lebih stabil, jadi 3° alkil halide bereaksi lebih cepat daripada 1°alkil halide.



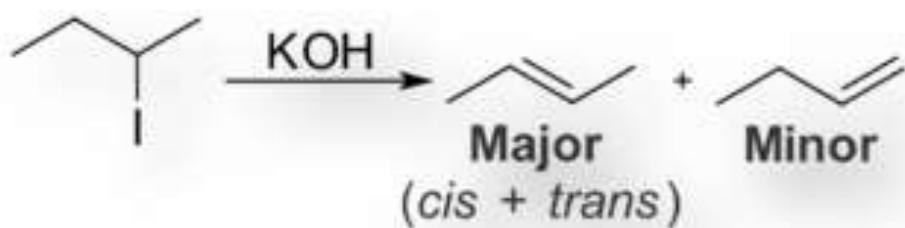
Gambar 9. Contoh reaksi Bromo butane membentuk alkena
<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Tabel 2. Karakteristik Mekanisme E2

Karakteristik	Hasil
Kinetika	<ul style="list-style-type: none"> • orde kedua
Mekanisme	<ul style="list-style-type: none"> • Satu langkah
Identitas R	<ul style="list-style-type: none"> • Semakin banyak substitusi (pengganti) halide reaksi semakin cepat • Laju : $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X}$
Basa	<ul style="list-style-type: none"> • Dibantu oleh basa kuat
Gugus pergi	<ul style="list-style-type: none"> • Semakin baik gugus pergi reaksi • Semakin cepat
Pelarut	<ul style="list-style-type: none"> • Dibantu oleh pelarut polar aprotik

- **Aturan Zaitsev**

Pada umumnya, reaksi eliminasi mengikuti aturan Zaitsev. Aturan Zaitsev menyatakan bahwa atom H yang tereliminasi merupakan atom H yang terikat pada atom karbon yang paling sedikit mengikat Hidrogen (yang miskin semakin miskin). Dalam kimia organik, **aturan Zaitsev** (atau **aturan Saytzeff**, **aturan Saytzev**) adalah suatu aturan empiris dalam memprediksi produk alkena yang disukai dalam reaksi eliminasi. Aturan ini didasari oleh tren umum pada alkena hasil yang diamati oleh kimiawan Rusia Alexander Zaitsev ketika berada di Universitas Kazan, dalam berbagai reaksi eliminasi berbeda. Berdasarkan tren ini, Zaitsev mengusulkan bahwa alkena yang terbentuk dalam jumlah besar adalah alkena yang merujuk pada pelepasan hidrogen dari karbon-alfa yang memiliki substituen hidrogen paling sedikit. Sebagai contoh, ketika 2-iodobutana direaksikan dengan kalium hidroksida (KOH) etanolik, 2- butena menjadi produk mayor atau utamanya sementara 1-butena adalah produk minornya.



Gambar 10. Contoh Aturan Zaitsev

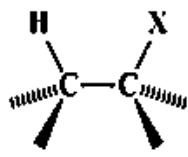
[https://p2k.stekom.ac.id/ensiklopedia/Aturan Zaitsev](https://p2k.stekom.ac.id/ensiklopedia/Aturan%20Zaitsev)

Secara umum, aturan Zaitsev memprediksi bahwa dalam suatu reaksi eliminasi, produk yang lebih tersubstitusi akan lebih stabil, dan karenanya lebih disukai. Aturan ini tidak mengeneralisasi stereokimia alkena yang terbentuk, namun hanya regiokimianya saja pada reaksi eliminasi. Aturan ini efektif dalam memprediksi produk yang disukasi pada berbagai reaksi eliminasi, namun terdapat beberapa pengecualian, seperti pengecualian akibat produk Hofmann (analog pada produk Zaitsev). Hal ini termasuk senyawa-senyawa yang memiliki

nitrogen kuarerner dan gugus pergi seperti NR₃⁺,SO₃H, dan lainnya. Dalam eliminasi ini produk Hofmann lebih disukai. Jika gugus perginya adalah halogen, kecuali fluorin,maka akan menghasilkan produk Zaitsev.

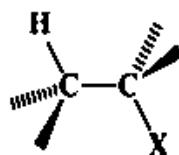
- **Ciri- Ciri Stereokimia secara umum:**

Kondisi transisi dari reaksi E2 terdiri dari 4 atom dari alkil halida-1atom hidrogen,2 atom karbon,dann gugus pergi (X)-Semua bergabung dalam 1bidang.Terdapat 2 cara untuk menjadikan ikatan C-H dan C-X coplanar.



H dan X Pada sisi yang sama

syn periplanar



H dan X Pada sisi yang berlawa

anti periplanar

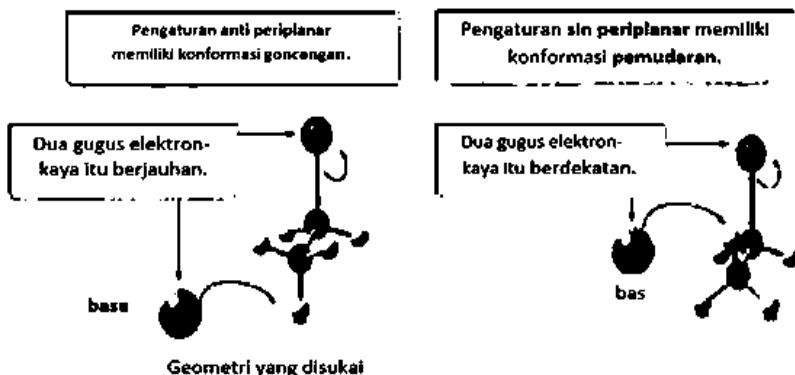
Gambar 11. Stereokimia E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333pdf>

- Atom H dan X dapat berorientasi pada sisi yang sama dari nukelous,geometri ini disebut syn periplanar.
- Atom H dan X dapat berorientasi pada sisi sebaliknya dari nukeous,geometri ini disebut periplanar.

Semua bukti menunjukkan bahwa E2 terjadi paling sering pada geometri antiplanar. Susunan ini memungkinkan molekul untuk bereaksi pada energi konformasi yang lebih rendah. Hal ini juga memungkinkan 2 jenis elektron yang kaya. Basa yang masuk dan gugus pergi yang meninggalkan lebih jauh dari satu sama lain.

Anti periplanar geometri adalah susunan yang disukai banyak alkil halida yang mengalami eliminasi E2,tanpa memperhatikan apakah berputar atau tidak. Persyaratan stereokimia ini memiliki konsekuensi penting untuk senyawa yang mengandung benzena.



Gambar 12. Kemungkinan 2 geometri untuk Reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

Mekanisme E1 (Unimolekuler)

Dehidrohalogenasi dari $(CH_3)_3Cl$ dengan H_2O untuk membentuk $(CH_3)_2C = CH_2$ dapat digunakan untuk mengilustrasikan mekanisme kedua dari eliminasi disebut **mekanisme E1**.



Gambar 13. Reaksi Umum E1

- **Kinetika**

Reaksi E1 memperlihatkan urutan pertama kinetik:

$$\text{Laju} = k [(CH_3)_3Cl]$$

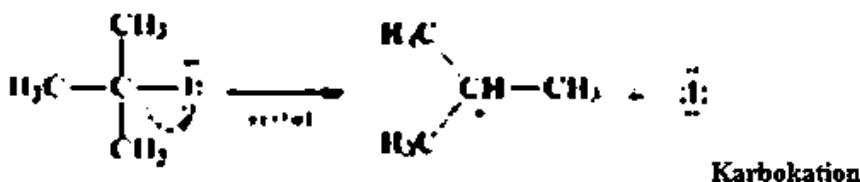
Seperti mekanisme SN1, Kinetika menunjukkan bahwa mekanisme reaksi melibatkan lebih dari satu langkah, dan langkah lambat itu adalah unimolekuler, hanya melibatkan kiral halida.

- **Mekanisme dua tahap**

Penjelasan yang paling sederhana untuk diamati urutan pertama kinetik yaitu reaksi dua tahap: Ikatan pada gugus pergi putus terlebih dahulu sebelum ikatan π terbentuk yang ditunjukkan dalam mekanisme di

bawah ini:

- **Langkah 1 Ikatan C-I putus**

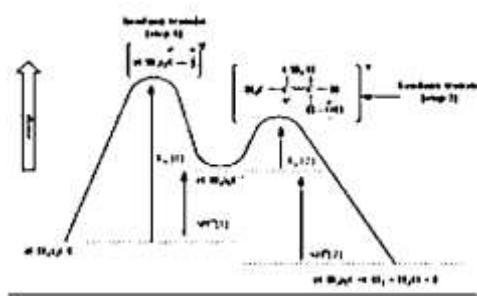
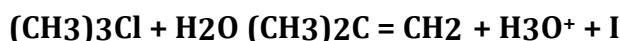


Gambar 14. Ikatan C

putus <https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Suatu basa (seperti H_2O atau I^-) menghilangkan proton dari karbon yang berdekatan dengan karbokation (karbon β). Pasangan elektron pada ikatan C-H digunakan untuk membentuk ikatan π yang baru. Mekanisme E1 dan E2 keduanya melibatkan jumlah yang sama dari ikatan putus dan dibentuk. Salah satu perbedaan adalah waktu.

Dalam reaksi E1 ,gugus pergi berasal dari sebelum β proton di hilangkan , dan reaksi terjadi dalam dua tahap. Dalam reaksi E2 gugus pergi berasal setelah β proton dihilangkan dan reaksi terjadi dalam satu tahap.



Gambar 15. Energi dari reaksi untuk E1

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Ketika mekanisme E1 memiliki dua tahap, Karena itu juga terdapat dua penghalang energi. Tahap 1 adalah pengukuran laju. Sebuah diagram energi untuk reaksi $(CH_3)_3Cl + H_2O$ terdapat pada

gambar diatas. Pada setiap tahap memiliki penghalang energinya sendiri dengan keadaan transisi pada tiap energi maksimum. Karena pada keadaan transisi merupakan energi yang tinggi. Tahap [1] adalah pengukuran-laju. ΔH° untuk tahap [1] itu positif karena hanya terjadi pada ikatan yang dirusak, dimana ΔH° untuk tahap [2] adalah negatif karena terbentuk dua ikatan dan hanya satu ikatan yang dirusak.

▪ Karakteristik lain dari reaksi E1

Tiga hal lain yang menarik dari reaksi E1 yang perlu dicatat.

1. Laju reaksi E1 meningkat karena jumlah gugus R pada karbon dengan meningkatnya gugus pergi.



Gambar 16. Laju Reaksi berbanding lurus dengan Gugus pergi
<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

1. Seperti reaksi SN1 semakin banyak substitusi (pengganti) alkil halida hasilnya semakin banyak substitusi (pengganti) (semakin lebih stabil). Karbokation dalam langkah menentukan laju. Kemampuan karbokation meningkat, sebaliknya EA menurun untuk langkah lambat. Yang meningkatkan laju reaksi E1 sesuai dengan postulat Hammond.
2. Karena basa tidak muncul dalam persamaan laju. Basa lemah membantu reaksi E1 Kekuatan dari basa biasanya menunjukkan apakah reaksi mengikuti mekanisme E1 atau E2. Basa kuat seperti OH atau OR membantu reaksi E2 sedangkan basa lemah seperti H₂O dan ROH membantu reaksi E1.

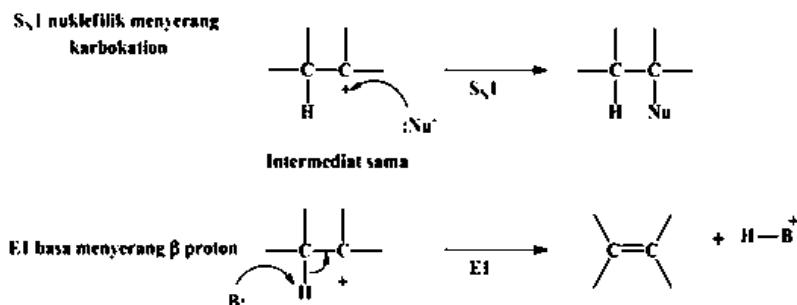
3. Reaksi E1 adalah regioselektif, mengikuti pembentukan alkena yang lebih tersubstitusi atau lebih stabil.

Tabel 3. karakteristik lain dari E1

Karakteristik	Hasil
Kinetika	<ul style="list-style-type: none"> • Orde pertama
Mekanisme	<ul style="list-style-type: none"> • Dua tahap
Identifikasi R	<ul style="list-style-type: none"> • Halida yang tersubsitusi bereaksi paling cepat. • Laju: $R_3CX > R_2CHX > RCH_2X$
Basa	<ul style="list-style-type: none"> • Basa lemah seperti H_2O dan ROH
Gugus yang hilang	<ul style="list-style-type: none"> • Gugus pergi yang baik membuat reaksi lebih cepat karena ikatan pada gugus pergi itu rusak pada tahap pengukuran-laju
Pelarut	<ul style="list-style-type: none"> • Pelarut polarintermediet.

▪ Reaksi SN1 dan E1

Reaksi SN1 dan E1 mempunyai tahap awal yang sama yaitu pembentukan karbokation. Terjadinya karbokation pada SN1 dan E1 berbeda.



Gambar 17. Reaksi SN1 dan E1

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

- Pada reaksi SN1, sebuah nukleofil menyerang katrbokation, membentuk produksubstitusi.
- Pada reaksi E1, basa memindahkan proton membentuk ikatan yang baru.

Pada kondisi yang sama baik mekanisme SN1 juga eliminasi E1 3rd alkil halida sebagai substrat, sebuah nukleofik yang lemah atau basa sebagai reagen dan sebuah pelarut polar protik. Sebagai hasil,kedua reaksi biasanya terjadi pada reaksi yang sama campuran untuk menghasilkan sebuah campuran dari produk.

▪ Kapan mekanisme E1 dan E2 berlangsung?

Jika diberikan bahan awal dan basa tertentu, bagaimana kita mengetahui bahwa reaksi yang terjadi adalah reaksi eliminasi E1 atau E2?

Karena laju kedua reaksi E1 dan E2 meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah gugus R yang terikat pada karbon atom dengan gugus pergi, kita tidak dapat mengidentifikasi alkil halida untuk menentukan mekanisme reaksi mana yang terjadi.Hal tersebut membuktikan bahwa menentukan mekanisme untuk substitusi dan eliminasi adalah proses yang sangat berbeda.

Kekuatan dari basa adalah faktor yang paling penting dalam menentukan mekanisme untuk eliminasi. Basa kuat menghasilkan mekanisme E2. Basa lemah menghasilkan mekanisme E1.

Tabel 4. Perbandingan Reaksi E1 dan Reaksi E2

Mekanisme	Ulasan
Mekanisme E2	<ul style="list-style-type: none">• Lebih umum dan menguntungkan• Terbentuk oleh basa kuat yang bermuatan negatif khususnya -OH dan -OR• Reaksi menghasilkan 1°, 2°, 3° alkil halida. Urutan reaktifitas :R₃CX > R₂CHX > RCH₂X.
Mekanisme E1	<ul style="list-style-type: none">• Sedikit menguntungkan karena biasanya dihasilkan campurandariSN1 dan E1• Terbentuk dari basa lemah, basa netral seperti H₂O dan ROH• Mekanisme ini tidak menghasilkan RX1° karena iamembentuk 1° karbokation yang tidak stabil.

Tabel 5. Perbandingan Mekanisme E1 dan E2

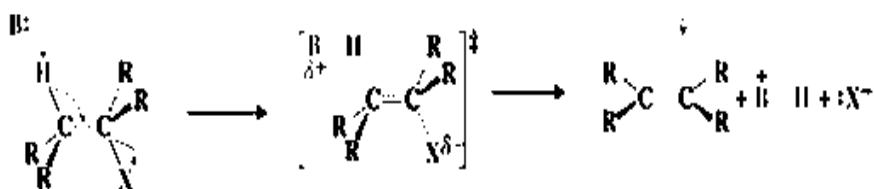
	Mekanisme E2	Mekanisme E1
Mekanisme	Satu langkah	Dua langkah
Alkil halida	Tingkat : R3CX > R2CHX > RCH2X	Tingkat : R3CX > R2CHX > RCH2X
persamaan laju	<ul style="list-style-type: none">• Laju = k [RX] [B :]• Kinetika orde kedua	<ul style="list-style-type: none">• Laju = k [RX]• Kinetika orde pertama
Stereokimia	Pengaturan anti periplanar dari H dan X	Trigonal planar karbokation Menengah
Basa	Disukai oleh basa kuat	Disukai oleh basa lemah
Gugus Pergi	Gugus pergi yang lebih baik ⇒ reaksi lebih cepat	Gugus pergi yang lebih baik ⇒ reaksi lebih cepat
Pelarut	disukai oleh pelarut polaraprotik	disukai oleh pelarut polar protik

UJI KOMPETENSI

1. Mekanisme yang paling mungkin dijalani reaksi *t*-butil bromide dengan NaOH adalah ...
 - A. SN2
 - B. SN1
 - C. E2
 - D. E1

Jawaban : A

2. Berikut adalah mekanisme E2



Jika (1R,2R) 1,2-dibromo-1,2-difeniletana direaksikan basa kuat akan dihasilkan

- A. *Cis*-1-bromo-1,2-difeniletene
- B. *Cis*-1,2-dibromo-2-feniletene
- C. Trans-1-bromo-1,2-difeniletene
- D. Trans-1,2-dibromo-2-feniletene

Jawaban : C

3. Faktor yang tidak menentukan mekanisme substitusi dan eliminasi alkil halida adalah
 - A. Struktur RX
 - B. Nukleofilitas dan kebasaan
 - C. Pelarut
 - D. pH

Jawaban : D

4. Tahap penentu laju mekanisme E1 dan SN1 pada akil halida

- A. serangan nukleofil/basa
- B. pembentukan produk dari karbokation
- C. pelepasan halogen
- D. serangan nukleofil/basa bersamaan pelepasan halogen

Jawaban : D

5. Pernyataan berikut yang tidak benar mengenai reaksi SN2 yang terjadi pada (R)-2-bromobutana dengan natrium sianida (NaCN) adalah

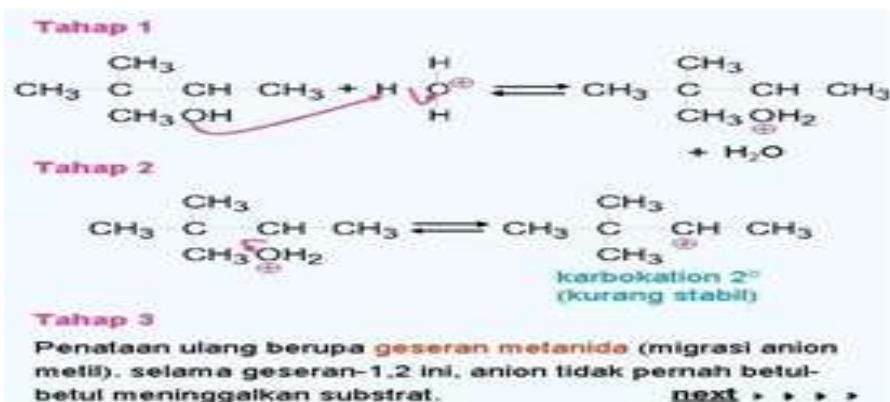
- A. reaksi berlangsung dengan inversi konfigurasi
- B. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi natrium sianida
- C. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi (R)-2-bromobutana
- D. reaksi tidak bergantung pada jenis pelarut

Jawaban : A

SOAL ESSAY

1. Gambarkan mekanisme reaksi eliminasi nukleofilik!

Pembahasan :



2. Tuliskan jenis reaksi substitusi elektrofilik pada benzena!

Pembahasan : Jenis reaksi kimia pada benzena umumnya adalah reaksi substitusi. Reaksi ini melibatkan serangan pada cincin benzena yang kaya akan elektron oleh elektrofil yang mengandung muatan positif parsial/utuh. Karenanya, reaksi subsitusi ini juga dikenal sebagai reaksi substitusi elektrofilik.

3. Alkil halida apa saja yang dapat mengalami reaksi substitusi nukleofilik SN 1?

Pembahasan : Alkil halida sekunder, dan alkil halida tersier.

4. Tuliskan perbedaan nukleofilik dan elektrofilik!

Pembahasan : elektrofil adalah atom atau molekul yang dapat menerima pasangan elektron sedangkan nukleofil adalah atom atau molekul yang dapat menyumbangkanspasangan elektron.

5. Apa yang dimaksud dengan reaksi substitusi nukleofilik?

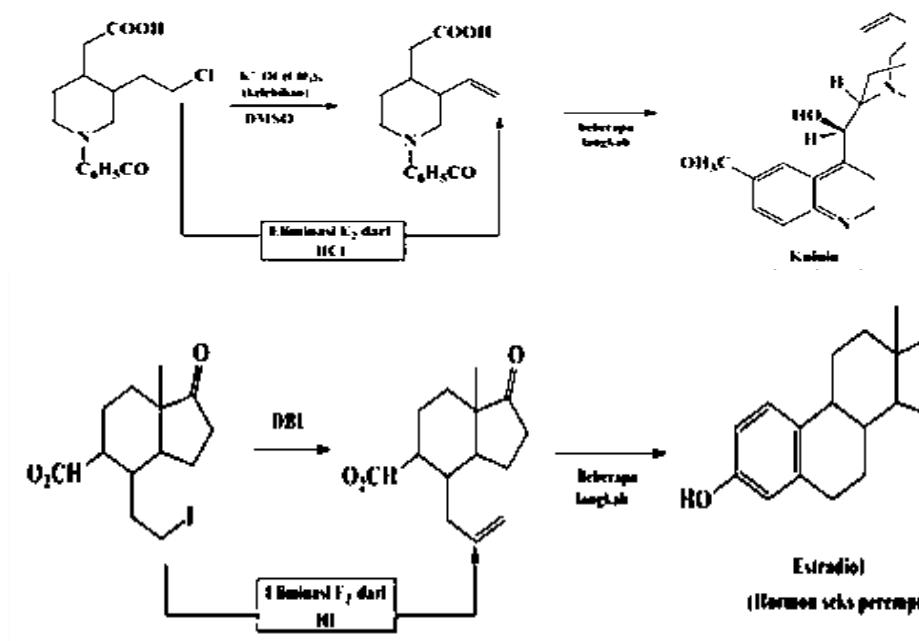
Pembahasan : Pada kimia organik maupun anorganik, substitusi nukleofilik adalah suatu kelompok dasar reaksi substitusi, di mana sebuah nukleofil yang "kaya" elektron, secara selektif berikatan dengan atau menyerang muatan positif dari sebuah gugus kimia atau atom yang disebut gugus lepas (leaving group).

Contoh produk Reaksi Eliminasi

1. Reaksi Eliminasi E2

- Aturan Zaitsev

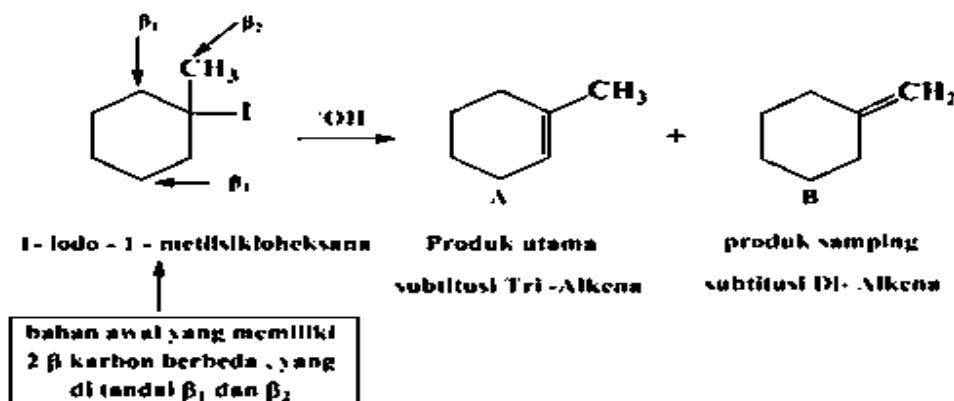
Campuran alkena dapat membentuk dari dehidrohalogenasi dari alkil halida yang memiliki dua atau lebih atom β karbon berbeda. Ketika ini terjadi, salah satu produk biasanya mendominasi. Produk utama adalah produk yang lebih stabil satu dengan ikatan rangkap lebih diganti. Misalnya, menghilangkan unsur H dan I.



Gambar 3.1 Reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

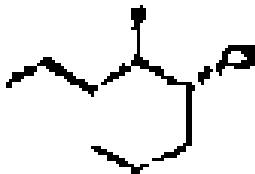
Hasil dari 1-iodo-1-Metilsikloheksana dua isomer konstitusional: yang trisubstitusi alkena A(produk utama) dan disubtitusi alkena B (produk samping).



Gambar 3.2. Hasil Reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files20181222143333.pdf>

- Gambarkan produk utama eliminasi E2 dari pembentukan alkil halida sebagaimana berikut.

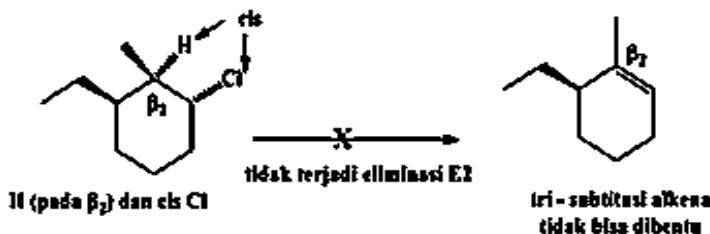
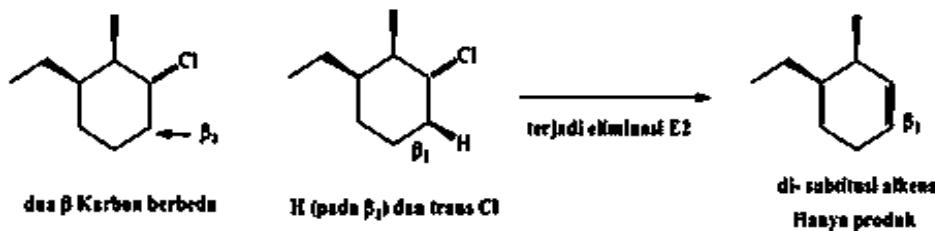


Gambar 3.3. Alkil Halida

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Penyelesaian:

Untuk menggambarkan produk eliminasi, menempatkan β karbon dan terlihat untuk atom H bahwa trans merupakan gugus pergi. Alkil halida memberikan 2 β karbon yang berbeda, ditandai β_1 dan β_2 . Eliminasi dapat terjadi hanya ketika gugus pergi Cl dan atom H trans β karbon.



Gambar 3.4. Hasil Reaksi E2

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

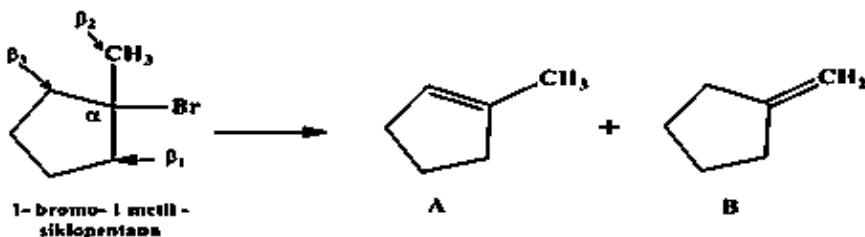
Sejak β_1 C memiliki atom H trans terhadap Cl, eliminasi E2 terjadi untuk pembentukan 2 substitusi alkena. Sejak tidak ada H trans dalam β_2 C, eliminasi E2 tidak dapat terjadi dalam tahap ini dan lebih

banyak stabil trisubstitusi alkena tidak terbentuk meskipun hasilini tidak diprediksi oleh aturan Zaitsev. Ketetapan dengan perbaikan itu atom H dan X dalam eliminasi E2 harus menempatkannya untuk masing-masing.

2. Reaksi Eliminasi E1

- Aturan Zaitsev

Senyawa HBr dari 1-bromo-1-metilsiklopentana menghasilkan alkena A dan B . Yang memiliki lebih banyak ikatan rangkap yang tersubtitusi adalah produk utama.

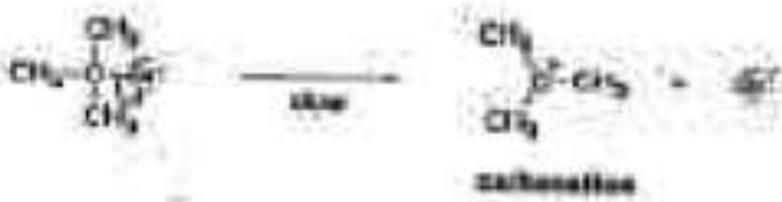


Gambar 3.5. Reaksi HBr dari 1-bromo-1-metilsiklopentana menghasilkan alkena A dan B

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Pembentukan produk SN1 dan E1 pada reaksi $(CH_3)_3CBr$ dengan H_2O Penyelesaian:

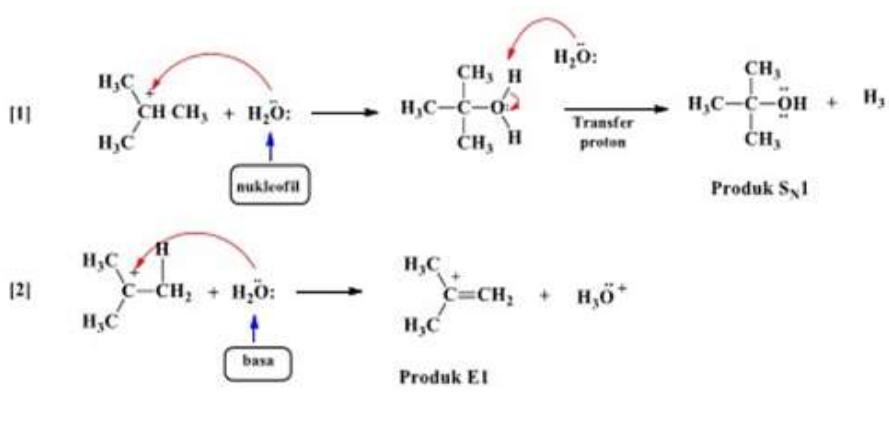
Tahap pertama pada kedua reaksi heterosiklik dari ikatan C-B membentuk karbokation



Gambar 3.6. Pembentukan Karbokation

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

Reaksi dari karbokation dengan H₂O sebagai nukleofil menghasilkan produk substitusi (reaksi 1), Selain itu H₂O bertindak sebagai basa pemindah proton yang menghasilkan produk eliminasi (reaksi 2). Pembentukan 2 produk.

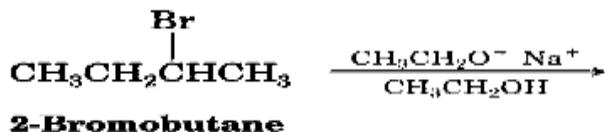


Gambar 3.7. Hasil Produk

<https://repository.unpak.ac.id/tukangna/repo/file/files-20181222143333.pdf>

UJI KOMPETENSI

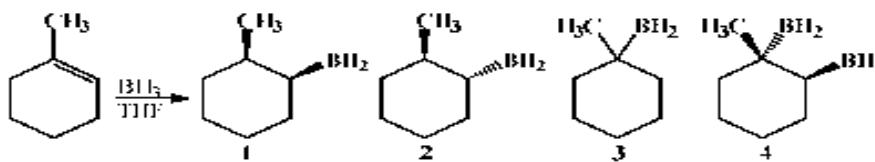
1. Produk eliminasi sesuai aturan Zeitsyef adalah...



- A. 2-butena
- B. 1-butena
- C. 2-etoksi butana
- D. 2-butanol

Jawaban : D

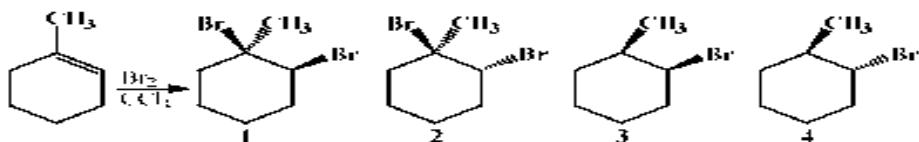
2. Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah



- A. 4
- B. 3
- C. 2
- D. 1

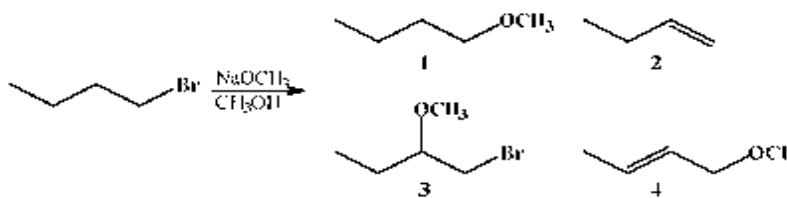
Jawaban : B

3. Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah



- A. 4
- B. 3
- C. 2
- D. 1

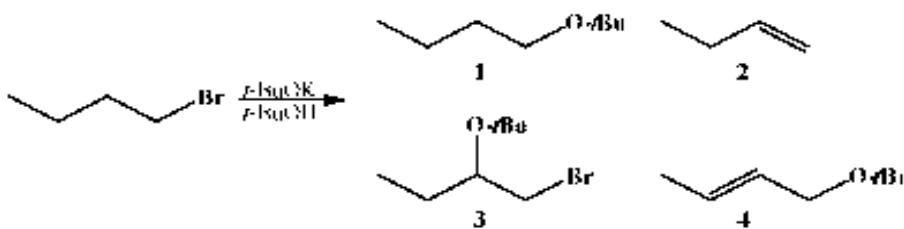
4. Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah



- A. 3
B. 1
C. 2
D. 4

Jawaban : A

5. Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah



- A. 1
B. 2
C. 3
D. 4

Jawaban : D

SOAL ESSAY

- i. Tuliskan contoh produk alkena dari alkil halida basa kuat!

Pembahasan : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{NaOH} \Rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}$ |Br H

- ii. Tuliskan contoh produk metil halida!

Pembahasan : $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

- iii. Tuliskan contoh produk alkil halida primer!

Pembahasan : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

- iv. Tuliskan contoh produk alkil halide sekunder!

Pembahasan :



- v. Tuliskan contoh produk alkane!

Pembahasan : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}\text{K} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{KCl} + \text{CH}_3\text{OH}$

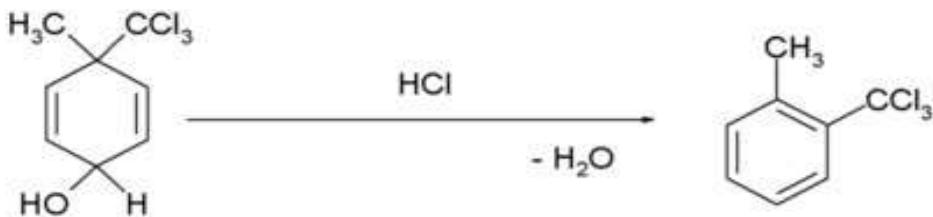
4. Produk yang dihasilkan dari reaksi dehidrasi alcohol

Reaksi dehidrasi pada umumnya didefinisikan bagi reaksi yang melibatkan pelepasan cairan dari molekul yang bereaksi. Reaksi dehidrasi merupakan subset dari reaksi eliminasi. Karena gugus hidroksil (-OH) merupakan gugus bebas yang buruk, pemberian katalis asam Brønsted sering kali menolong protonasi gugus hidroksil, menjadikannya gugus bebas yang adun, $-\text{OH}_2^+$.

Dalam kimia organik, terdapat banyak contoh reaksi dehidrasi:

- ② Konversi alkohol dijadikan eter: $2 \text{R-OH} \rightarrow \text{R-O-R} + \text{H}_2\text{O}$
- ② Konversi alkohol dijadikan alkena
 $\text{R-CH}_2\text{-CHOH-R} \rightarrow \text{R-CH=CH-R} + \text{H}_2\text{O}$
- ② Konversi asam karboksilat dijadikan anhidrida asam: $2 \text{RCO}_2\text{H} \rightarrow (\text{RCO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- ② Konversi amida dijadikan nitril: $\text{RCONH}_2 \rightarrow \text{R-CN} + \text{H}_2\text{O}$

Pada reaksi penataan ulang dienol benzena :



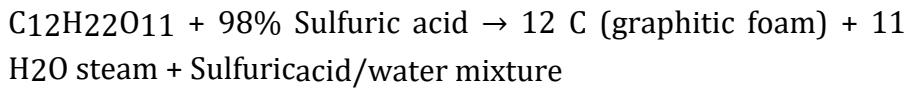
Gambar 4.1. Penataan ulang Dienol Benzena

http://p2k.unkris.ac.id/id3/1-3065-2962/Reaksi-Dehidrasi_197309_p2k-unkris.html

- **Dienol benzene rearrangement**

Beberapa reaksi dehidrasi dapatlah berlangsung dengan melilit. Bagi contoh, reaksi gula dengan asam sulfat pekat membentuk karbon melibatkan pembentukan ikatan karbon-karbon.

- **Gula (sukrosa) didehidrasi:**



Reaksi ini ditampik oleh reaksi eksotermik selang asam sulfat dengan cairan. Perwakilan dehidrasi yang umum meliputi asam sulfat pekat, asam fosfat pekat, aluminium oksida panas, keramik panas.

UJI KOMPETENSI

1. Konsep berikut yang menjelaskan aturan Zaitsev diterapkan pada reaksi eliminasi 2-klorobutana dengan HCl adalah
 - A. stabilitas relatif dari karbokation
 - B. stabilitas relatif alkena
 - C. keasaman HCl
 - D. kekuatan basa

Jawaban : A

2. Pernyataan berikut yang benar mengenai reaksi tert-butil bromida dengan air adalah
 - A. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi tert-butil bromida
 - B. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi air
 - C. reaksi tidak bergantung pada jenis pelarut
 - D. reaksi tidak bergantung pada suhu

Jawaban : C

3. Pernyataan berikut yang tidak benar mengenai reaksi SN2 yang terjadi pada (R)-2-bromobutana dengan natrium sianida (NaCN) adalah
 - A. reaksi berlangsung dengan inversi konfigurasi
 - B. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi natrium sianida
 - C. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi (R)-2-bromobutana
 - D. reaksi tidak bergantung pada jenis pelarut

Jawaban : B

4. Alkil halida berikut yang mengalami reaksi SN₂ tercepat dengan natrium metil tiolat(NaSCH₃) adalah
- metil iodida
 - etil iodida
 - 2-bromopropana
 - tert-butil klorida

Jawaban : C

5. Berikut ini yang merupakan pemutusan ikatan homolitik adalah
- 2
 - 4
 - 3
 - 1

Jawaban : D

SOAL ESSAY

1. Tuliskan Mekanisme reaksi dehidrasi alkohol menjadi eter!

Pembahasan : $2 \text{R-OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 140^\circ\text{C} \text{R-O-R} + \text{H}_2\text{O}$

2. Tuliskan Reaksi dehidrasi alkohol menjadi alkena!

Pembahasan : $\text{R-CH}_2\text{-CHOH-R} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{R-CH=CH-R} + \text{H}_2\text{O}$

3. Tuliskan reaksi dehidrasi etanol!

Pembahasan :

4. Apa pengertian dehidrasi ?

Pembahasan : Pemanasan alcohol dengan katalis asam akan menyebabkan molekul alcohol kehilangan molekul air

5. Apa pengertian alcohol sekunder?

Pembahasan : alcohol yang sangat sulit untuk mengalami reaksi dehidrasi

VIDEO PEMBELAJARAN REAKSI ELIMINASI

Berikut Link Video Pembelajaran Reaksi Eliminasi:

<https://youtu.be/4GzPyixCkY4>



LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

- **REAKSI ELIMINASI PADA PROPILENA**
- **Tujuan**

1. Menggunakan destilasi memurnikan atau memisahkan campuran
2. Memahami pembentukan gugus alkena dengan reaksi eliminasi

✓ Alat Dan Bahan

A. Alat

1. 1 set alat destilasi sederhana
2. Beker Glass 100 mL
3. Gelas ukur
4. Pipet Tetes
5. Tabung Reaksi
6. Erlenmeyer

B. Bahan

1. Batu didih
2. Isopropil Alkohol
3. Asam Sulfat Pekat 30 mL
4. Larutan KMnO₄ 0,5% 5mL dalam suasana asam
5. Aquades

✓ Prosedur Kerja

1. Dimasukkan 30 mL Aquades kedalam beker glass
2. Ditambahkan setetes demi setetes 30 mL H₂SO₄ pekat ke dalam beker glass secara perlahan
3. Diamati Perubahan yang terjadi
4. Dimasukkan campuran kedalam labu destilasi

5. Ditutup labu destilasi
6. Disiapkan larutan KMnO₄ 0,5 % 5mL dalam suasana asam dalam erlenmeyer
7. Ditambahkan Isopropil Alkohol 30 mL
8. Dimasukkan kedalam erlemeyer lalu ditimbang
9. Dirangkai alat destilasi
10. Dimasukkan batu didih kedalam labu destilasi
11. Dilakukan destilasi pada suhu 80°
12. Amati perubahan yang terjadi

✓ **Data Hasil Pengamatan**

✓ **Kesimpulan**

- ✓ **Pertanyaan**
1. Perubahan apa yang terjadi pada larutan KMnO₄?
 2. Hitunglah Rendemen teoritis!
 3. Tuliskan Reaksi Eliminasi yang terjadi pada percobaan!

✓ **Presentasi Hasil Proyek Dalam Bentuk PPT**



TUGAS PROYEK

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan **Reaksi Eliminasi E-1 dan E-2 pada e-Modul-3** ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-3 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-3 ini.

GLOSARIUM

Alkena adalah hidrokarbon tak jenuh dengan sebuah ikatan rangkap dua antara atom karbon

Alkil adalah radikal univalen yang hanya mengandung atom karbon dan hidrogen yang disusun dalam satu rantai

Atom adalah suatu satuan dasar materi, yang terdiri atas inti atom serta awan elektron bermuatan negatif yang mengelilinginya.

Basa adalah senyawa kimia yang menyerap ion hidronium ketika dilarutkan dalam air.

Bimolekuler adalah dua molekul bertumbukan dan saling bertukar energi, atom atau gugus atom

Dehidrasi adalah proses penghilangan air

Dehidrohalogenasi adalah reaksi pelepasan asam halogen

Eliminasi adalah reaksi penghilangan dua substituen dari suatu molekul

Energi adalah potensi suatu zat kimia untuk mengalami reaksi kimia lalu berubah menjadi zat lain.

Gugus adalah substituen atau bagian spesifik dalam molekul yang bertanggung jawab terhadap karakteristik reaksi

kimia dari molekul-molekul tersebut.

Ikatan adalah gaya yang mengikat dua atom atau lebih untuk membuat senyawa atau molekul kimia

Ionisasi adalah proses fisik mengubah atom atau molekul menjadi ion dengan menambahkan atau mengurangi partikel bermuatan seperti elektron atau lainnya.

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tetapi tidak mengalami perubahan dan pengurangan jumlah.

Laju adalah perubahan konsentrasi tiap perubahan waktu

Mekanisme adalah sederetan tahap-tahap yang mengarah pada terjadinya sebuah reaksi

Produk adalah spesies yang terbentuk dari reaksi kimia

Protonasi adalah penambahan proton (H^+) pada suatu atom, molekul, atau ion, menghasilkan asam konjugasi

Reaksi adalah suatu proses di mana satu atau lebih zat, diubah menjadi satu atau zat yang berbeda dan menghasilkan produk yang baru

Substitusi adalah reaksi pergantian atau pertukaran suatu atom/gugus oleh atom/gugus lainnya.

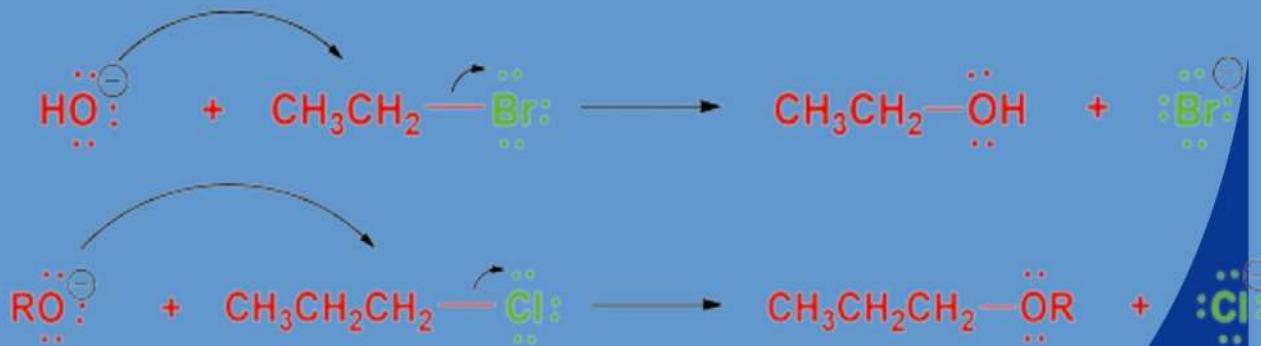
Stereokimia adalah studi tentang penataan ruang relatif atom yang membentuk struktur molekul

DAFTAR PUSTAKA

- Heliawati, L. (2018). *Kimia Organik Fisik*. Bogor: Pascasarjana-Universitas PakuanBogor.
- Lehman, John (2009). Operational Organic Chemistry (dalam bahasa Inggris) (edisi ke4). Upper Saddle River, NJ: Pearson Education. hlm. 182. ISBN 978- 0136000921.*
- Margaret Jevnik Gentles, Jane B. Moss, Hershel L. Herzog, and E. B. Hershberg (1958). "The Dienol-Benzene Rearrangement. Some Chemistry of 1,4- Androstadiene-3,17-dione". J. Am. Chem. Soc. 80 (14): 3702–3705. doi:10.1021/ja01547a058.
- Nasution, R. (2018). *Kimia Organik Sintetis*. (B. Arifin, Ed.) Aceh: Syiah KualaUniversity Press.
- Noor, A. (2019). *PENGANTAR KIMIA ORGANIK FISIS*. (A. Noor, Ed.) Makassar,
Indonesia: CV. Tohar Media.
- Rochmat, A. (2021). *KIMIA ORGANIK: Pengantar Teori Dasar dan Mekanisme Reaksi Organik*. (A. Z. Toppani, Ed.) Insan Cendekia Mandiri.
- Sardjono, R. E. (2020). *Pengantar Reaksi Senyawa Organik* (2 ed.). Tangerang Selatan:Universitas Terbuka.
- Sumardjo, D. (2008). *Pengantar Kimia Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran*.Semarang: EGC Press.
- Warsito. (2018). *Derivatisasi Sitronelal*. (T. U. Press, Ed.) Malang, Jawa Timur:Universitas Brawijaya Press.



REAKSI SUBSTITUSI NUKLEFIOLIK

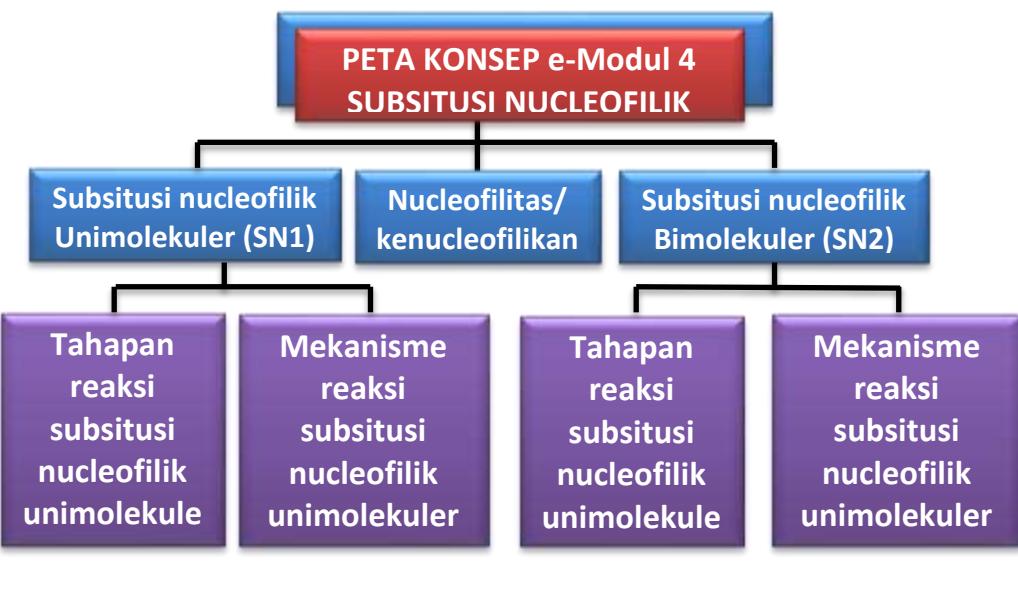


<https://youtu.be/aejKFyB6B4o>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-5 Pokok Bahasan Substitusi Nukleofilik disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi Pokok Bahasan Substitusi Nukleofilik

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_4)	Sub CP_MK (P)	<p>Mahasiswa memahami pengertian reaksi subsitusi nucleofilik dan menggambarkan secara umum persamaan reaksi subsitusi nucleofilik Memahami nucleofil yang bertindak penyerang dalam reaksi subsitusi nucleofilik yang memberi pasangan elektron ke atom lain utk membentuk ikatan kovalen</p>
		Mampu menggambarkan reaksi dan

	<p>mekanisme reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)</p> <p>Memprediksi konsep dan mekanisme reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)</p>
Sub CP_MK (KU)	<p>Memprediksi mekanisme reaksi substitusi nukleofilik serentak atau bimolekuler (SN2), reaksi stereokimia dan kinetika reaksinya berdasarkan kestabilan karbokation pada reaksinya</p> <p>Memprediksi mekanisme reaksi substitusi bertahap atau unimolekuler (SN1), stereokimia dan kinetika reaksinya berdasarkan kestabilan karbokation pada reaksinya</p> <p>Memprediksi keadaan transisi dan zat antara dalam mekanisme reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1), energy aktivasi dan energy reaksinya berdasarkan kestabilan karbokation pada reaksinya</p>
Sub CP_MK (KK)	<p>Terampil melakukan percobaan pembuatan ester melalui reaksi substitusi nucleofilik</p> <p>Terampil menggambar diagram energy reaksi substitusi nucleofilik bimolekuler (SN2) dan unimolekuler (SN1)</p> <p>Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran reaksi substitusi</p>

	nucleofilik
Sub	Dengan penuh keterampilan merancang proyek percobaan dalam reaksi substitusi nucleofilik
CP_MK	Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama
(S)	Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi substitusi nucleofilik pembuatan ester dari asam karboksilat dan alcohol dikatalisis asam
	Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek video pembelajaran materi reaksi substitusi nucleofilik lengkap web/link
	Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

MATERI POKOK BAHASAN

1. NUKLEOFILITAS/KENUKLEOFILAN

Reaksi substitusi adalah reaksi di mana suatu atom, ion, atau gugus disubstitusikan untuk menggantikan atom, ion, atau gugus lain (Fessenden dan Fessenden, 1986). Reaksi substitusi nukleofilik asil merupakan suatu reaksi penggantian suatu gugus yang terikat pada gugus asil dengan suatu nukleofilik (Pangesti, 2002). Reaksi substitusi terjadi apabila sebuah atom atau gugus yang berasal dari pereaksi menggantikan sebuah atom atau gugus dari molekul yang bereaksi. Reaksi substitusi dapat terjadi pada atom karbon jenuh atau tak jenuh. Reaksi substitusi nukleofilik biasa terjadi pada senyawa jenuh, seperti alkana dan turunannya, semisal alkil halida, sedangkan substitusi

elektrofilik sering terjadi pada senyawa aromatik.

Senyawa organo halogen paling umum digunakan sebagai perekensi untuk reaksi substitusi nukleofilik untuk sintesa berbagai golongan senyawa . Reaksi substitusi nukleofilik (Sn) adalah reaksi penggantian suatu gugus negatif (nukleofil artinya suka nukleo/positif) dengan suatu nukleofil lain (spesi bermuatan negatif atau yang mempunyai pasangan elektronbebas).

Persyaratan yang harus dipenuhi agar reaksi substitusi nukleofilik dapat berlangsung adalah kekuatan nukleofil (nukleofitas) dari gugus masuk (Nu^-) lebih kuat dibandingkan dengan gugus pergi (X^-). Nukleofilitas adalah setara dengan nsifat basa (basasitas)(konsep lewis), namun yang perlu dipahami bahwa nukleofilitas adalah aktivitas terhadap ion karbonium (C^+) sedangkan basasitas adalah aktivitas terhadap proton (H^+). Perhatikan urutan nukleofilitas dari beberapa nukleofil berikut ini.



Asam Lemah

Kekutan Nukleofil

Basa Kuat



Nukleofilitas juga dipengaruhi oleh kesesakan (halangan) ruang atau lebih dikenal dengan efeksterik.

Contoh: Senyawa



lebih nukleofil dibanding dengan

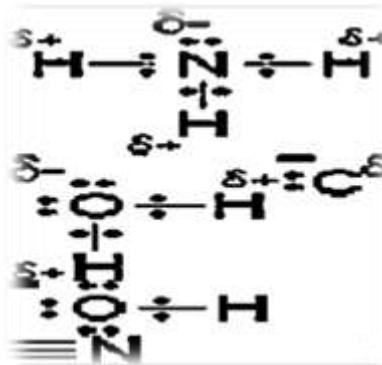
$(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}$:

Halogen adalah gugus pergi yang sangat baik (nukleofilitas paling rendah) maka alkil halida umum digunakan sebagai perekensi Sn. Seperti dijelaskan di atas; nukleofil, disamping spesi bermuatan negatif juga adalah spesi yang mempunyai pasangan elektron bebas (n) untuk didonorkan (basa Lewis).

Pada trietil amina pasangan elektron yang akan menyerang ion karbonium dapat tertutupi oleh gugus etilnya karena terjadinya flipping (membuka seperti payung), sedangkan pada nukleofil lain gugus pada amina akan terkunci sehingga pasangan elektron bebasnya tidak tetutup oleh adanya flipping.

Reaksi substitusi nukleofilik terdiri dari dua jenis yaitu substitusi nukleofilik bimolekuler (S_N2) dan substitusi nukleofilik unimolekuler (S_N1). Reaktan yang lazim digunakan untuk reaksi substitusi nukleofilik adalah organo halida karena ion halogen (X^-) adalah merupakan nukleofil yang sangat lemah (gugus pergi) yang baik.

Dalam kimia, nukleofil adalah reagen yang membentuk ikatan kimia terhadap partner reaksinya. Nukleofil adalah sebuah spesies (ion atau molekul) yang tertarik kuat ke sebuah daerah yang bermuatan positif pada sesuatu yang lain. Nukleofil bisa berupa ion-ion negatif penuh, atau memiliki muatan yang sangat negatif pada suatu tempat dalam sebuah molekul. Nukleofil yang umum antara lain ion hidroksida, ion sianida, air dan amonia.



Gambar 1. Kenucleofilan

Perhatikan bahwa masing-masing nukleofil pada gambar di atas mengandung sekurang-kurangnya satu pasangan elektron bebas, baik pada sebuah atom yang bermuatan negatif penuh, atau pada sebuah atom yang sangat elektronegatif yang membawa muatan yang cukup besar.

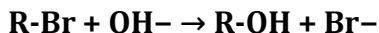
Nukleofilitas adalah ukuran kemampuan suatu pereaksi untuk menyebabkan nukleofil melakukan reaksi substitusi. Bila suatu reaksi substitusi melibatkan nukleofil, maka reaksi tersebut disebut substitusi

nukleofilik (SN), dimana S menyatakan substitusi dan N menyatakan nukleofilik. Pada kimia organik maupun anorganik, substitusi nukleofilik adalah suatu kelompok dasar reaksi substitusi, dimana sebuah nukleofil yang "kaya" elektron, secara selektif berikatan dengan atau menyerang muatan positif dari sebuah gugus kimia atau atom yang disebut gugus lepas (leaving group). Spesies yang bertindak sebagai penyerang adalah nukleofil (basa Lewis), yaitu spesies yang dapat memberikan pasangan elektron ke atom lain untuk membentuk ikatan kovalen. Perubahan yang terjadi pada reaksi ini pada dasarnya adalah: suatu nukleofil dengan membawa pasangan elektronnya menyerang substrat (molekul yang menyediakan karbon untuk pembentukan ikatan baru), membentuk ikatan baru dan salah satu substituen pada atom karbon lepas bersama berpasangan elektronnya.

Bentuk umum reaksi ini adalah : $\text{Nu:} + \text{R-X} \rightarrow \text{R-Nu} + \text{X:}$

Dengan Nu menandakan nukleofil, : menandakan pasangan elektron, serta R-X menandakan substrat dengan gugus pergi X. Pada reaksi tersebut, pasangan elektron dari nukleofil menyerang substrat membentuk ikatan baru, sementara gugus pergi melepaskan diri bersama dengan sepasang elektron. Produk utamanya adalah R-Nu. Nukleofil dapat memiliki muatan listrik negatif ataupun netral, sedangkan substrat biasanya netral atau bermuatan positif.

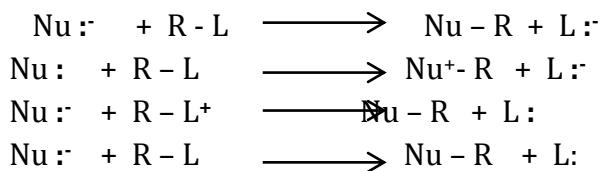
Contoh substitusi nukleofilik adalah hidrolisis alkil bromida, R-Br, pada kondisi basa, dimana nukleofilinya adalah OH⁻ dan gugus perginya adalah Br⁻.



Reaksi substitusi nukleofilik sangat umum dijumpai pada kimia organik, dan reaksi-reaksi ini dapat dikelompokkan sebagai reaksi yang terjadi pada karbon alifatik, atau pada karbon aromatik atau karbon tak jenuh lainnya (lebih jarang). Jika nukleofil penyerang dinyatakan dengan lambang Y: atau Y dan substratnya R-X; maka persamaan reaksi substitusi nukleofilik dapat dituliskan secara sederhana sebagai berikut:



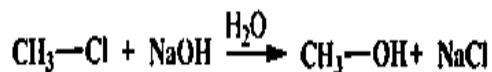
Gugus pergi adalah substituen yang lepas dari substrat, yang berarti atom atau gugus apa saja yang digeser dari ikatannya dengan atom karbon. Substrat bisa bermuatan netral atau positif, sedangkan nukleofil bermuatan netral atau negatif. Pada umumnya nukleofil adalah ion yang bermuatan negatif (anion), tetapi beberapa molekul netral dapat pula bertindak sebagai nukleofil, contoh: H₂O, CH₃OH, dan CH₃NH₂. Hal ini disebabkan karena molekul-molekul netral tersebut, memiliki pasangan elektron menyendir yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan sigma dengan atom C substrat. Dalam reaksi substitusi nukleofilik bila nukleofilinya H₂O atau -OH disebut reaksi hidrolisis, sedangkan bila nukleofil penyerangnya berupa pelarut disebut reaksi solvolisis. Dengan demikian maka reaksi substitusi nukleofilik dapat dituliskan dalam 4 macam persamaan reaksi, yaitu:



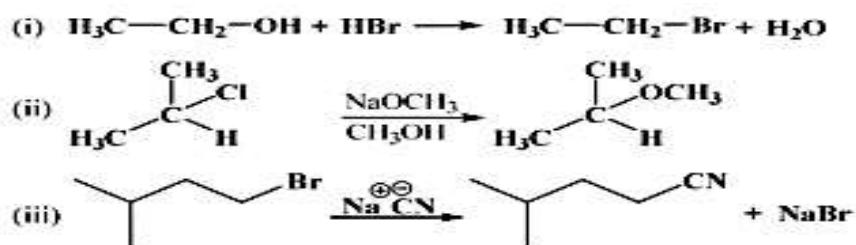
Keterangan :

Nu: atau Nu:⁻ adalah nukleofil

L : atau L:⁻ adalah gugus pergi (leaving grup)



Dalam reaksi ini, ion hidroksida dari natrium hidroksida berperan sebagai nukleofil. Sementara itu, karbon pada metil klorida yang mengikat atom klor bermuatan parsial positif yang diakibatkan atom klor yang sangat elektronegatif sehingga awan elektron tertarik ke atom Cl. Ion hidroksida dengan PEB-nya kemudian menyerang karbon yang mengikat atom klor dan menggantikan atom klor pada metil klorida menghasilkan metil alcohol. Beberapa contoh reaksi substitusi nukleofil lainnya sebagai berikut.



Reaktivitas relatif dalam reaksi substitusi nukleofilik dipengaruhi oleh reaktivitas nukleofil, struktur alkilhalida dan sifat dari gugus terlepas. Reaktivitas nukleofil dipengaruhi oleh basisitas, kemampuan mengalami polarisasi, dan solvansi.

Subsitusi nukleofilik asil berlangsung melalui dua tahap reaksi dengan pembentukan intermediate tetrahedral. Secara umum, keseluruhan kecepatan reaksi dipengaruhi oleh kecepatan kedua tahap reaksi tersebut, tetapi tahap pertama lebih penting. Pada tahap pertama, terjadi pembentukan intermediate tetrahedral. Ini dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti adanya gugus penarik elektron, stabilisasi muatan negatif yang terjadi, dan terhalangnya oleh kehadiran gugus-gugus besar. Pada tahap kedua, tergantung kebasaan gugus perginya (Morrison dan Boyd cit., Jung, 2001).

Subsitusi nukleofilik asil dapat berlangsung melalui katalis basa. Basanya akan mengubah nukleofil lemah HY menjadi Y- yang lebih kuat, misalnya $\text{HCN} + \text{basa} \rightarrow \text{CN}$, atau basanya sendiri ($-\text{OH}$) dapat bertindak sebagai reagen nukleofilik kuat. Di samping itu, asam sanggup mengaktifkan atom karbon karbonil terhadap serangan nukleofil, secara serentak dapat pula mengurangi konsentrasi nukleofil yang berhasil guna. (Sykes, 1985).

Untuk mengetahui reaksi substitusi secara mendalam, perlu juga untuk memahami bagaimana mekanisme reaksinya. Mekanisme reaksi adalah gambaran tahap demi tahap peristiwa terjadinya suatu reaksi kimia (Tastan, O., Yalcinkaya, E., & Boz, 2010). Peristiwa terjadinya reaksi kimia merupakan kejadian pada level molekuler dimana melibatkan elektron pada kulit terluarnya (Ahiakwo & Macson J., 2012).

Ion atau molekul yang merupakan basa yang

sangat lemah Seperti I^- , Cl^- , Br^- merupakan gugus pergi yang baik, karena mudah dilepaskan ikatannya dari atom C substrat. Sedangkan nukleofil yang baik adalah nukleofil yang berupa basa kuat. Menurut kinetiknya, reaksi substitusi nukleofilik dapat di kelompokkan menjadi reaksi $\text{S}_{\text{N}}1$ dan $\text{S}_{\text{N}}2$.

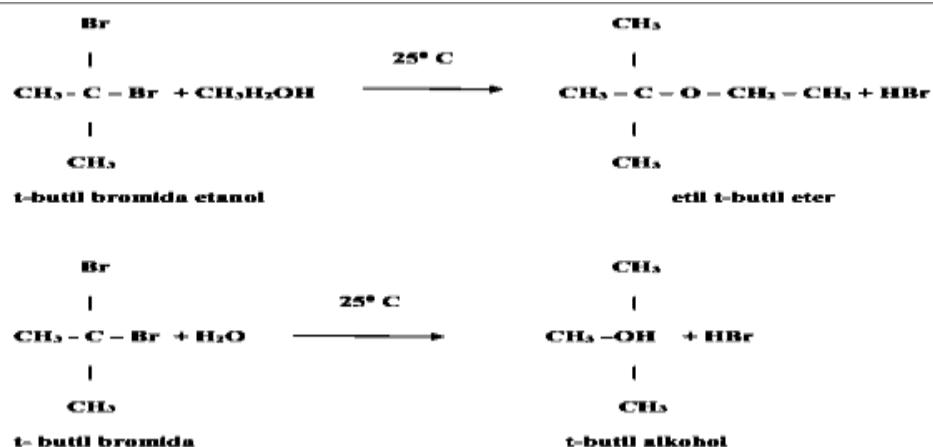
2. SUBSTITUSI NUKLEOFILIK UNIMOLEKULER $\text{S}_{\text{N}}1$

Tahapan Reaksi Nukleofilik Unimolekuler $\text{S}_{\text{N}}1$

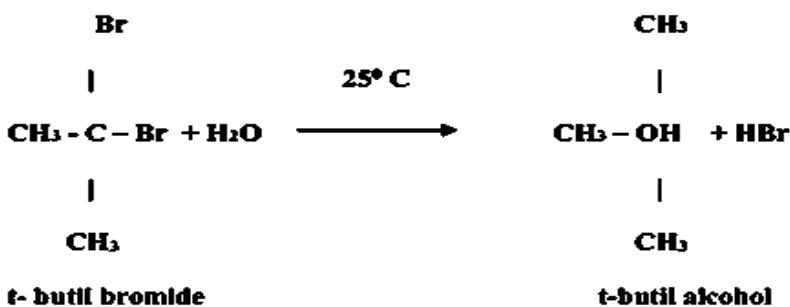
Reaksi substitusi nukleofilik yang laju reaksinya hanya tergantung darikonsentrasi substrat dan tidak tergantung pada konsentrasi nukleofil disebut reaksi $\text{S}_{\text{N}}1$ atau reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler.

Reaksi $\text{S}_{\text{N}}1$ terdiri dari dua tahap. Tahap pertama melibatkan ionisasi alkil halida menjadi ion karbonium, berlangsung lambat dan merupakan tahap penentu reaksi. Tahap ke dua melibatkan serangan yang cepat dari nukleofil pada karbonium.

Contoh dari reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler adalah hidrolisa tersier butil bromida. Tersier butil halida dan alkil halida tersier lainnya, karena keruahan strukturnya (rintangan sterik) tidak bereaksi secara $\text{S}_{\text{N}}2$. Tetapi bila t-butilbromida direaksikan dengan suatu nukleofil yang berupa basa yang sangat lemah (seperti H_2O atau $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), memberikan hasil substitusi $\text{S}_{\text{N}}1$.

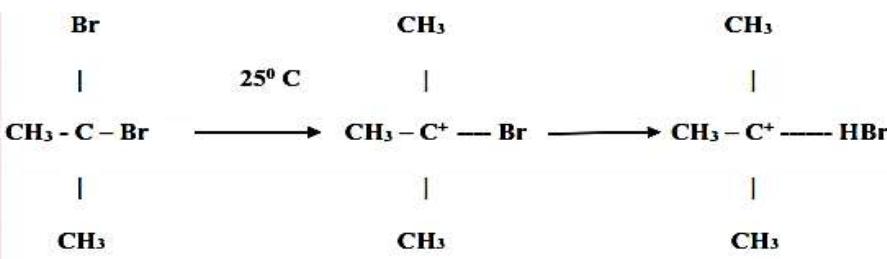


Hasil reaksi substitusi yang diperoleh pada reaksi SN1 berbeda dengan hasil substitusi yang diperoleh pada reaksi SN2 . Sebagai contoh bila dalam reaksi SN1 digunakan substrat suatu enantiomer murni dari alkil halida yang mengandung atom C kiral, akan diperoleh hasil substitusi yang berupa campuran rasemik dan bukannya hasil inversi konfigurasi seperti yang diperoleh pada reaksi SN2. Disamping itu diperoleh kesimpulan bahwa pada reaksi SN1 pengaruh konsentrasi nukleofil terhadap laju reaksi keseluruhan sangat kecil. Hal ini berlawanan dengan reaksi SN2 yang laju reaksinya berbandingan lurus dengan konsentrasi nukleofil. Tersier - butil bromida dapat bereaksi SN1 dengan ion hidroksida.

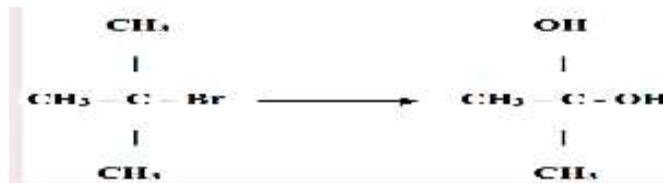


Reaksi SN1 t- butil bromida dengan gugus OH- diatas merupakan reaksibertahap. Tahap pertama adalah pemutusan ikatan C-Br membentuk sepasang ion yaitu ion bromida dan karbokation (suatu ion dengan muatan positif pada atom C). Karena pada reaksi ini melibatkan pembentukan ion, maka reaksi ini dibantu oleh pelarut polar seperti H₂O dengan cara menstabilkan ion yang terbentuk melalui proses solvasi. Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut:

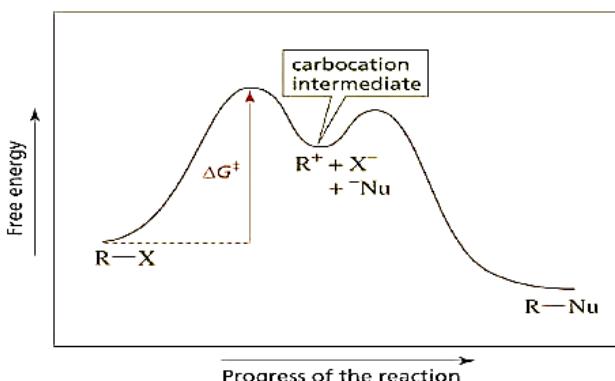
- ✓ Tahap 1 merupakan tahap pembentukan karbokation berlangsung lambat dan merupakan tahap penentu laju reaksi



- ✓ Tahap dua : Penggabungan karbokation dengan nukleofil (OH^-) menghasilkan alkohol



Tahap 1 merupakan tahap penentu reaksi, karena berjalan lambat. Pada tahap ini terjadi ionisasi t-butil bromida membentuk karbokation tersier-butil dan ion bromida. Laju reaksi pada tahap ini hanya tergantung pada konsentrasi t-butil bromida dan tidak tergantung pada konsentrasi ion OH^- .



Gambar 1. Diagram perubahan energi reaksi SN1

Solven dapat mempengaruhi laju reaksi. Beberapa solven berinteraksi dengan ion karbonium dan menstabilkannya. Akibatnya, ΔG akan turun dan reaksi berjalan lebih cepat. Solven, mis: air dan metanol adalah bagus untuk mensoviasi ion karbonium, non polar solvent, seperti hidrokarbon jelek dalam mensolviasi ion.

Alasan pengaruh solven pada reaksi SN1 dan SN2 berbeda. Pada SN2, reaksi berjalan dengan cepat dalam polar aprotik solven, dan berjalan lebih lambat dalam protik solven, (energi ground-state dari nukleofil yang menyerang diturunkan oleh adanya solvaci yang menyebabkan naiknya ΔG). Pada reaksi SN1, reaksi berjalan baik pada

polar protik soven, karena tingkat energi transition-state lebih diturunkan dibanding energi ground-state dari nukleofil. Selain itu tahap penentu kecepatan adalah pembentukan karbokation.

2.2. Mekanisme Reaksi Subtitusi Nukleofilik Unimolekuler SN1

Mekanisme reaksi menjelaskan satu atau lebih langkah yg terjadi pd reaksi, sehingga mampu menggambarkan bagaimana beberapa ikatan tercerai dan terbentuk



Persamaan reaksi diatas adalah reaksi 2-bromo-2-metil propan dengan ion hidroksi dari larutan natrium hidroksida

Substitusi unimolekul meliputi proses ionisasi awal substrat yang mengandung gugus pergi dan membentuk karbokation, kemudian diikuti oleh reaksi dengan nukleofil. Reaksi ini dinamakan reaksi SN1. Mekanisme reaksi SN1 ialah suatu proses substitusi dimana prosesnya meliputi dua tahap.

Pada proses tahap pertama berlangsung lambat. Pada tahap kedua, karbokation bergabung dengan nukleofilik dan menghasilkan produk sehingga pada tahap kedua ini mekanisme SN1 berlangsung secara cepat. Jika karbon pembawa gugus pergi bersifat kiral, reaksi menyebabkan hilangnya aktivitas optik karena terjadi rasemik (Riswiyanto, 2015). Spesies antaranya yaitu ion karbonium, hanya ada tiga gugus yang terikat pada karbon positif. Karena itu, karbon positif mempunyai hibridisasi sp^2 dan berbentuk planar, sehingga air mempunyai peluang menyerang dari dua sisi (depan dan belakang). Kesempatan ini masing-masing mempunyai peluang 50%, sehingga hasilnya adalah rasemik. Misalnya, reaksi (S)-3-bromo-3-metilheksana dengan air menghasilkan alkohol rasemik.

Pada umumnya proses SN1 terjadi dengan air sebagai pelarut atau kopelarut, mengandung substrat dan gugus pergi. Reaksi SN1 yang terjadi pada pelarut yang bukan air menyebabkan ketidakefisienan dalam memisahkan ion-ion sehingga menyebabkan proses ionisasi

berjalan sangat lambat. Diketahui bahwa reaksi SN1 terjadi hanya dalam media berair.



Elektron dari ikatan R-X pergi bersama gugus pergi (living grup), terbentuk karbokation. Langkah kedua berlangsung cepat, karbokation bergabung dengan nukleofil menhasilkan produk..

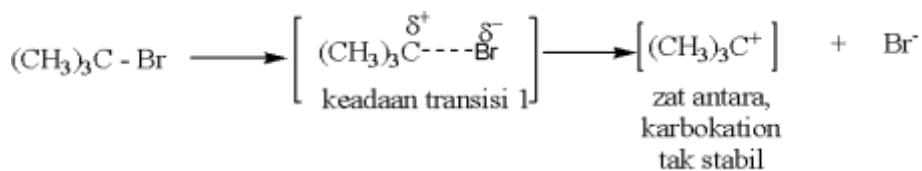


Bila nukleofil berupa molekul netral seperti air atau alkohol, lepasnya suatu proton dari oksigen nukleofilik pada langkah ketiga menhasilkan produk akhir. Angka 1 menunjukkan salah satu dari dua reaktan yaitu substrat. Tahap penentu laju ini tidak melibatkan nukleofilik sama sekali, artinya langkah pertama termasuk unimolekuler.

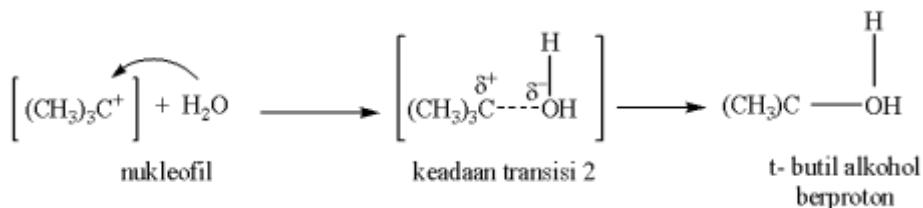
Perhatikan contoh berikut :



Tahap 1 : Pembentukan Karbokation



Tahap 2 : Penggabungan karbokation itu dgn nukleofil (H_2O) menghasilkan suatu alkohol berproton.



Tahap.3: Lepasnya H^+ dari alkohol berproton dalam reaksi asam basa dengan cepat dan reversible dengan pelarut.



Reaksi keseluruhan ter-butil bromida dengan air terdiri dari dua reaksi yang terpisah : reaksi Sn1 (ionisasi yang diikuti kombinasi dengan nukleofil) , dan lainnya suatu reaksi asam basa

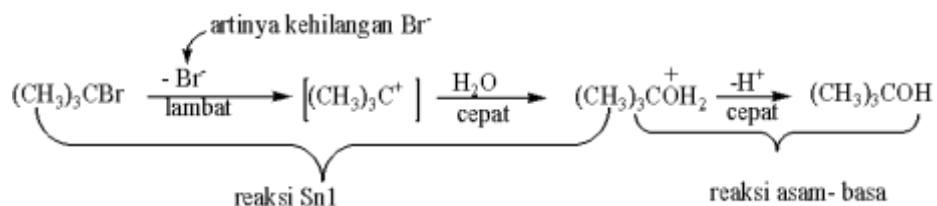
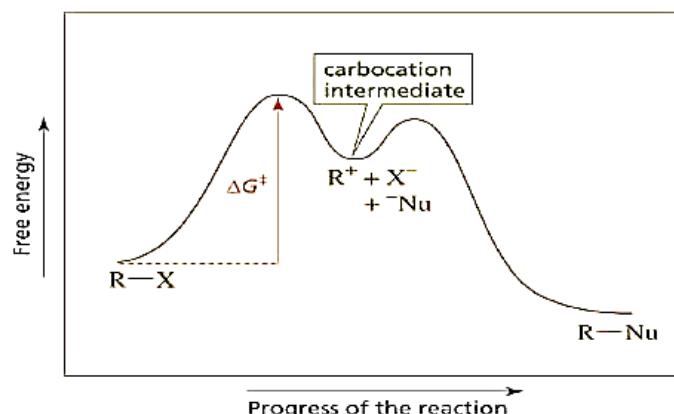


Diagram energi reaksi Sn 1 adalah sebagai berikut :

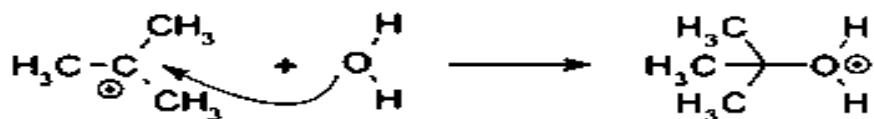


Sebagai contoh lain reaksi antara t-butil bromida dengan H₂O (air).

- ✓ Tahap 1 : Tahap pembentukan karbokation yang stabil, reaksi berlangsung lambat, dan merupakan tahap penentu laju reaksi



- ✓ Tahap 2 : Tahap serangan nucleofilik terhadap karbokation, reaksi berlangsung cepat

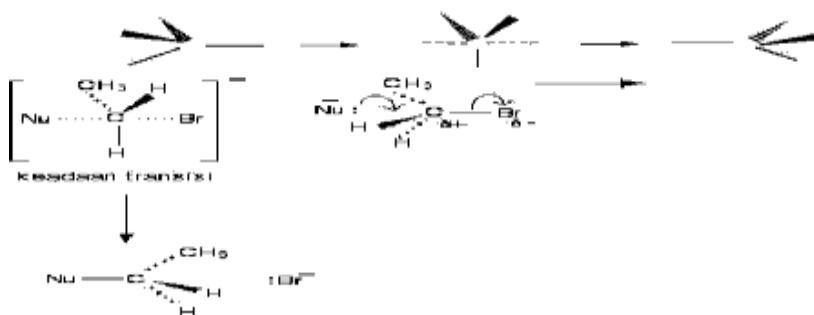


- ✓ Tahap : Tahap pembentukan produk , reaksi berlangsung cepat



Laju reaksi SN1 : $r = k[Nu]$

Dalam beberapa silabus, reaksi ini biasa hanya disebut substitusi nukleofilik. Dalam beberapa soal ujian, anda biasanya diminta menunjukkan keadaan transisi ini dalam mekanisme reaksi, dimana anda perlu menuliskannya dengan sedikit lebih mendetail, yaitu dengan menunjukkan bagaimana segala sesuatunya tertata dalam ruang.



Gambar 2.3 Reaksi transisi SN1

Berhati-hatilah saat anda menggambarkan keadaan transisi ini untuk memperjelas perbedaan antara garis putus putus yang menunjukkan ikatan setengah jadi dan setengah putus, dengan yang menunjukkan ikatan-ikatan yang sebenarnya. Perhatikan bahwa molekul telah dibalik selama reaksi terjadi agak mirip dengan payung yang terbuka ke atas

3. Substitusi Nukleofilik Bimolekuler SN2

Tahapan Reaksi Substitusi Nukleofilik Bimolekuler SN2

Bila laju reaksi substitusi nukleofilik tergantung pada konsentrasi substrat dan nukleofil, maka reaksi ini dinamakan reaksi tingkat dua dan dinyatakan dengan SN2 . Notasi SN2 menunjukkan reaksi substitusi nukleofil bimolekular, yang berarti bahwa pada reaksi ini ada 2 spesies yang terlibat dalam pembentukan keadaan transisi. Dalam reaksi SN2 , nukleofil menyerang substrat dari arah belakang, dalam arti nukleofil mendekati substrat dari arah yang berlawanan dengan posisi gugus pergi. Reaksinya merupakan proses satu langkah, tanpa pembentukan zat antara.

Penyerangan nukleofil dari arah belakang suatu atom karbon tetrahedral yang mengikat gugus pergi, ada dua hal yang terjadi yaitu: suatu ikatan baru mulai dibentuk dan ikatan C-X mulai terputus. Proses ini disebut proses satu tahap (proses serempak). Pada proses ini diperlukan energi untuk memutuskan ikatan CX. Energi tersebut dipenuhi dari energi yang dibebaskan pada pembentukan ikatan C-Y yang terjadi secara simultan. Jika energi potensial kedua spesies yang bertumbuhan cukup tinggi, maka dapat dicapai suatu keadaan energi yang memudahkan pembentukan ikatan baru dan pemutusan ikatan C-X.

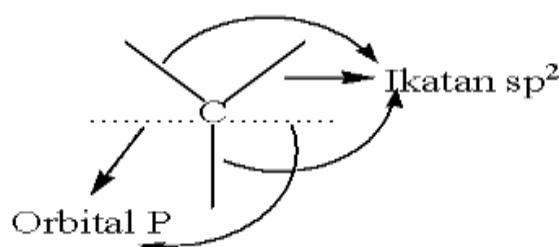
Pada waktu pereaksi berubah menjadi hasil substitusi, maka pereaksi tersebut harus melewati keadaan antara yang memiliki energi potensial tinggi jika dibandingkan dengan energi rata-rata pereaksi dan hasil reaksi. Keadaan antara ini disebut keadaan transisi atau kompleks teraktifkan. Karena pembentukan keadaan transisi ini

melibatkan dua partikel yaitu substrat dan nukleofil, maka reaksi SN₂ dikatakan bersifat bimolekular. Keadaan transisi ini melibatkan suatu rehibridisasi sementara dari atom C yang mengikat gugus pergi dan sp³ ke sp² dan akhirnya kembali ke sp³ pada saat hasil reaksi terbentuk. Jika nukleofil menyerang dari arah belakang molekul substrat, ketiga gugus yang terikat pada atom karbon dengan hibridisasi sp³ berubah posisi menjadi datar pada keadaan transisi, kemudian membalik ke posisi yang lain (seperti payung yang kelewatan terbuka). Peristiwa membalik ini disebut inversi.

. Untuk reaksi SN₂ yang dinyatakan dengan persamaan reaksi dengan mekanisme SN₂ proses satu langkah/ serempak/ concerted) seperti berikut ini :



. Dalam reaksi Sn₂, nukleofil menyerang substrat dari belakang, artinya nukleofil mendekati substrat dari arah berlawanan dengan posisi gugus pergi (living group) . Reaksinya proses satu langkah, tanpa membentuk zat antara. Pada ikatan keadaan transisi, atom karbon memiliki tiga ikatan sp² datar dan dua buah setengah ikatan yang menggunakan orbital p.



Saat nukleofil menyerang dari belakang substrat, maka ketiga gugus yang terikat pada atom karbon dengan hibridisasi sp³ berubah

posisi menjadi datar pada keadaan transisi. Selanjutnya membalik ke sisi yang lain (seperti payung kelewatan terbuka)., peristiwa membalik ini yang disebut *inversi*.

Contoh reaksi dan mekanisme SN2 :



Mekanisme :

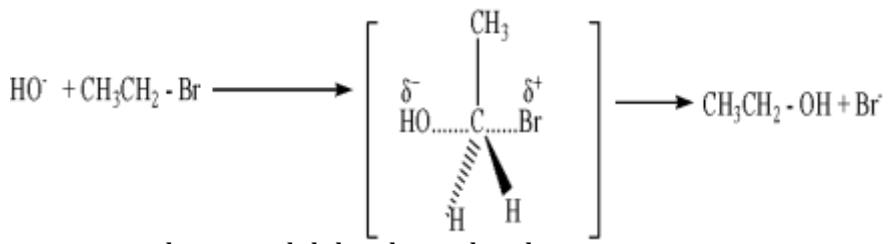
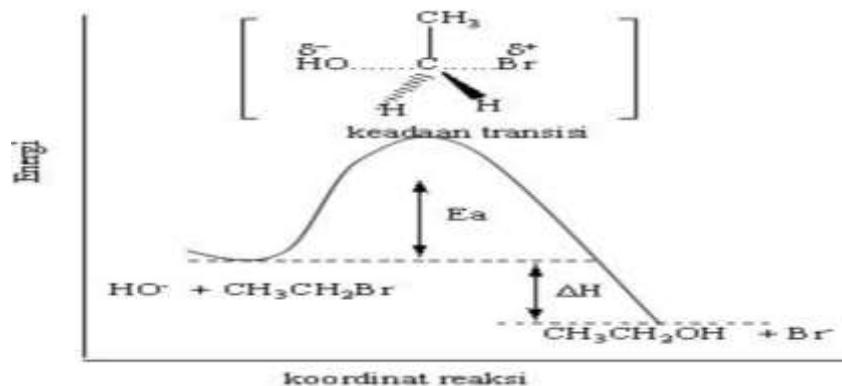


Diagram energi reaksinya adalah sebagai berikut:



Gambar 2.4 Diagram energi SN2

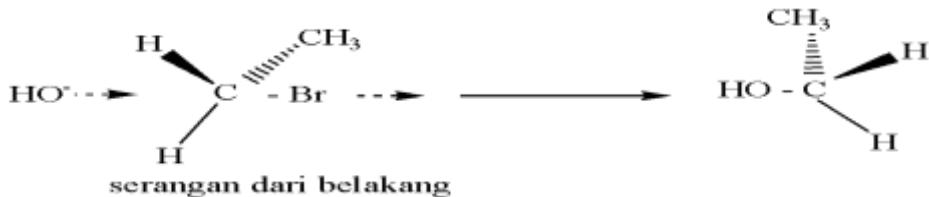
Laju reaksi SN2 ditentukan oleh konsentrasi substrat dan nukleofil. Artinya konsentrasi kedua reaktan terlibat dalam langkah penentu laju reaksi. Jika konsentrasi pereaksi diperbesar akan menambah laju pembentukan produk. Hal ini disebabkan karena dengan penambahan konsentrasi pereaksi tersebut, akan meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul

Laju reaksi Sn2: $r = k[RX][Nu^-]$

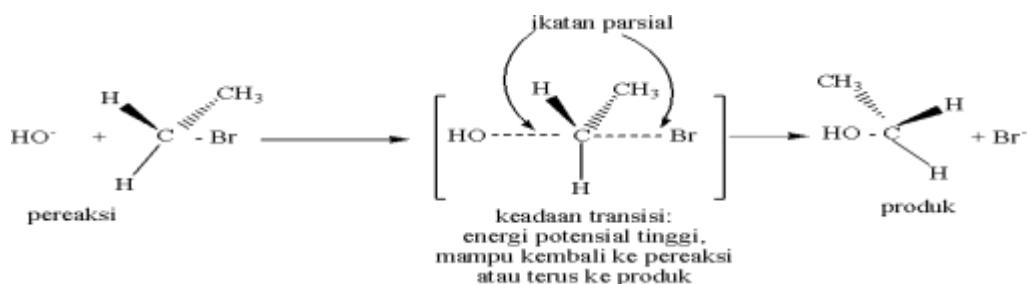
Harga k konstan untuk reaksi dengan kondisi eksperimen yang sama (pelarut, konsentrasi). Untuk membuktikan adanya inversi konfigurasi pada reaksi SN2 yaitu dengan menggunakan substrat yang bersifat aktif optik. Inversi konfigurasi ini disebut inversi Walden, sebagai penghormatan terhadap Walden atas jasanya dalam melakukan observasi yang intensif yang mengungkapkan adanya fenomena tersebut

Stereokimia reaksi Sn2

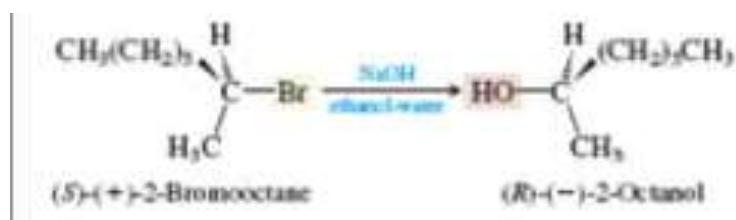
Dlm reaksi Sn2 bromoetana dan ion hidroksida, oksigen ion hidroksida menabrak bagian belakang karbon ujung dan menggantikan ion bromide.



Bila nukleofil menabrak sisi belakang atom karbon tetrahedral yg terikat pd halogen, maka dua peristiwa akan terjadi sekaligus: (1) ikatan baru mulai terbentuk, dan (2) ikatan C-X mulai patah. Proses ini disebut setahap (serempak /*concerted*). Jika energi potensial kedua spesi yang bertabrakan cukup tinggi maka tercapai suatu titik yang dilihat dari energi pembentk ikatan baru dan pematahan ikatan C-X yang lama jadi mudah. Ketika pereaksi diubah menjadi produk, maka harus melewati keadaan antara, dengan energi potensial tinggi dibanding energi pereaksi atau produk. Keadaan antara ini disebut keadaan transisi atau kompleks teraktifkan. Karena keadaan transisi melibatkan partikel (Nu^- dan RX), maka reaksi Sn2 bersifat bimolekular



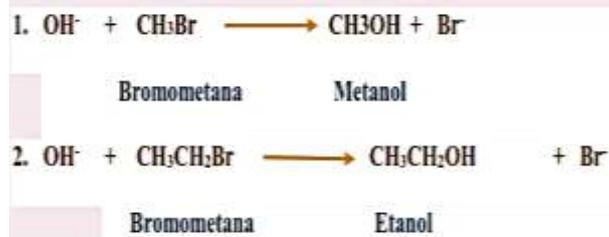
Reaksi KOH dengan senyawa $(+)$ -asam klorosuksinat ternyata diperoleh senyawa aktif optik yang merupakan enantiomernya, sedangkan reaksinya dengan Ag_2O menghasilkan $(+)$ - asam malat. Terjadinya inversi pada konfigurasi pada reaksi $\text{SN}2$ ini juga ditunjukkan oleh reaksi antara (R) -2-bromooktana dengan ion hidroksida OH^- yang menghasilkan (S) -2-oktanol dengan persamaan reaksi:



Gambar 2.5 reaksi (S) -2-Bromooktana

Inversi konfigurasi dapat terjadi dalam reaksi diatas, di mana terlihat bahwa gugus OH^- tidak menempati posisi yang sebelumnya diduduki oleh Br . Dapat dikatakan bahwa alkohol yang terbentuk yaitu 2-oktanol mempunyai konfigurasi yang berlawanan dengan 2-bromooktana. Inversi konfigurasi artinya suatu reaksi yang menghasilkan senyawa dengan konfigurasi yang berlawanan dengan konfigurasi reaktan. Laju reaksi yang mengikuti mekanisme $\text{SN}2$ terutama disebabkan oleh faktor sterik dan bukan ditimbulkan oleh faktor polaritas. Hal ini berarti perbedaan laju reaksi berkaitan dengan keruahan substituen dan bukan karena faktor distribusi elektronnya. Apabila jumlah substituen yang terikat pada atom C yang mengikat gugus pergi bertambah, maka kereaktifannya dalam reaksi $\text{SN}2$ akan menurun.

Contoh : Reaksi substitusi gugus OH⁻ pada 2 macam alkil halida primer

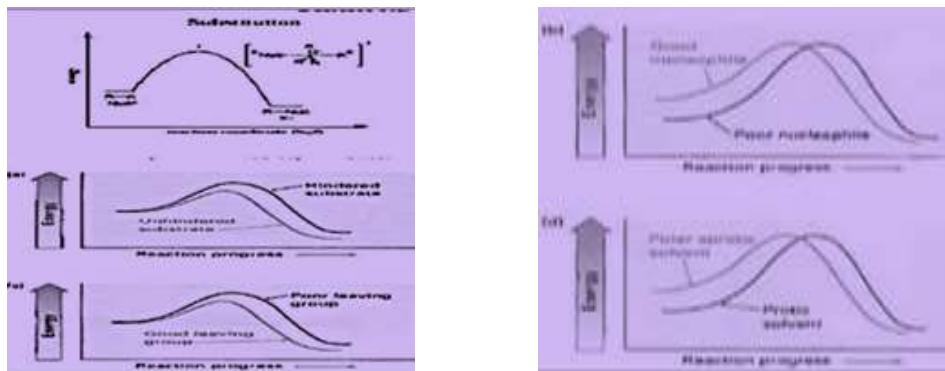


Laju reaksi dari bromometana 30 kali lebih cepat daripada bromoetana. Jika bromoetana memerlukan waktu satu jam untuk menyelesaikan separuh reaksi, maka bromoetana hanya memerlukan 1/30 kalinya, yaitu 2 menit saja untuk menyelesaikan separuh reaksinya. Laju relatif rata-rata beberapa alkil halida dalam reaksi SN2 dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 1. Laju reaksi relatif rata-rata beberapa alkil halida dalam reaksi SN2s

Alkil Halide	Laju Relatif
CH_3X	30
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	0,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$	0,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{X}$	0,025
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{X}$	0,030
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{X}$	10^{-5}
$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$	-0

Makin meruahnya gugus yang diikat oleh atom C yang mengikat gugus pergi makin rendah laju reaksinya. Untuk alkil halida sederhana, urutankereaktifannya dalam reaksi SN2 adalah: metil > alkil primer > alkil sekunder > alkil tersier Laju reaksi neopentil halida terhadap reaksi SN2 sangat rendah, meskipun senyawa termasuk alkil halida primer. Hal ini disebabkan karena dalam reaksi SN2 nukleofil menyerang atom karbon yang mengikat gugus pergi, sehingga gugus yang meruah pada atom karbon atau didekat atom karbon tersebut akan menghalangi serangan nukleofil.



4. Teori pasangan ion pada reaksi substitusi nukleofilik.

Asosiasi karbotion dan gugus lepas adalah pasangan ion. Pada tipe yang pertama, nukleofil, atom atau molekul yang memiliki kelebihan electron sehingga bermuatan negatif akan menggantikan atom lainnya atau bagian lainnya dari molekul "substrat". Pasangan elektron nukleofil akan bersatu dengan substrat membentuk ikatan baru, sedangkan gugus lepas akan lepas bersamaan dengan sebuah pasangan elektron. Nukleofil sendiri dapat bermuatan netral atau positif, sedangkan substrat biasanya bermuatan positif atau netral. Contoh nukleofil adalah ion hidroksida, alkoksida, amina, dan halida. Reaksi semacam ini biasanya ditemukan pada hidrokarbon alifatik dan jarang ditemukan pada hidrokarbon aromatic.

5. Membedakan Perubahan Stereokimia Substrat Pada Reaksi SN1 dan SN2

Perubahan stereokimia substrat pada reaksi SN1 dan SN2. Dalam mekanisme SN2, nukleofil akan membentuk tahap transisi dengan molekul yang lepas saja yang terlepas. Kedua mekanisme ini berbeda pada hasil stereokimianya. Reaksi SN1 menghasilkan adisi non-stereospesifik dan tidak menghasilkan pusat chiral, melainkan dalam bentuk isomer geometri (cis/trans). Kebalikannya, inversi Warden-lah yang diamati pada mekanisme SN2.

LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

I. Proyek Percobaan

Untuk menambah pengetahuan dan keterampilan kalian tentang reaksi substitusi nukleofilik lakukan kegiatan berikut

1) Tujuan Proyek Percobaan :

Mengetahui Perubahan yang terjadi pada larutan benzil eter setelah direfluks

2) Alat dan Bahan:

a) Alat:

- | | | |
|-------------------|-------------------|-------------|
| - Corong Pisah | - Botol Semprot | - Hot |
| Plate | | |
| - Pipet Tetes | - Neraca Analitik | - Batu |
| Didih | | |
| - Statif dan klem | - Labu Erlenmeyer | - Kondensor |
| - Kaca Arloji | - Selang | - Gelas |
| Ukur | | |
| - Labu Didih | | |

b) Bahan:

- | | | |
|------------------|------------|---------|
| - Benzil Klorida | - Logam Na | - Perak |
| Nitrat | | |
| - Metanol | - Aquadest | |

3) Prosedur Kerja

- ✓ Ditimbang kurang lebih 3 gram logam Na
- ✓ Dimasukkan kedalam Erlenmeyer lalu ditambah 25 mL methanol kemudian ditutup menggunakan aluminium foil
- ✓ Disaring larutan
- ✓ Dimasukkan larutan natrium metoksida 10 mL kedalam labu didih leher dua
- ✓ Ditambahkan 25 mL benzil klorida (saat menambahkan benzil klorida di dinginkan labu didih dengan es batu)

- ✓ Direfluks larutan kurang lebih 30 menit pada titik didih benzil klorida
- ✓ Dimasukkan larutan kedalam corong pisah
- ✓ Dicuci larutan menggunakan aquadest
- ✓ Digojok
- ✓ Dipisahkan campuran (fase air dan fase organik)
- ✓ Ditetesi AgNO₃ kedalam larutan fase air

4) Rancangan/ Gambar settingan alat Percobaan

Lakukan settingan alat percobaan yang anda gunakan dalam praktik mengerjakan proyek

5) Pengamatan

Tabel 2. Hasil Pengamatan

Percobaan	Zat Uji	Warna semula	Perubahan warna	Waktu/ secon

a. Hasil Pengamatan

.....

b. Pembahasan

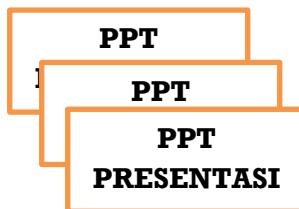
.....

c. Kesimpulan dan Saran

6) Pertanyaan

- 1) Gambar dan jelaskan profil energy untuk reaksi SN1 dan SN2
- 2) Jelaskan dengan contoh bahwa pada saat SN1 dapat terjadi penataan ulang (rearregment) ion karbonium
- 3) Usulkan mekanisme reaksi pada percobaan ini melalui mekanisme

7) Presentasi Hasil Proyek Dalam Bentuk PPT



II. TUGAS PROYEK

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Subsitusi Nucleofilik SN1 dan SN2 pada e-Modul-4 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-4 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-4 ini.

UJI KOMPETENSI

A. Pilihan Ganda

- 1) Berdasarkan pernyataan dibawah ini :
- a) Nukleofil merupakan ion atau molekul yang memiliki muatan yang sangat negative substitusi
 - b) nukleofilik pada alkil halide primer bisa mengikuti SN2 atau SN1
 - c) Subtitusi nukleofilik pada alkil halide sekunder bisa mengikuti SN2 bila reaksi dilakukan dalam pelarut non polar
 - d) Subtitusi nukleofilik pada alkil halide sekunder hamper selalu mengikuti reaksi SN1

Pernyataan yang benar berdasarkan pernyataan diatas adalah

- A. 1, 2 dan 3
- B. 1, 2 dan 4
- C. 1 dan 3
- D. 2 dan 4

- 2) Berdasarkan pernyataan di bawah ini :

- 1) NH₃ dan Amina
- 2) R'-NH₃ dan Amina
- 3) SH dan Thiol
- 4) R'O dan Ester

Pasangan nukleofil dan perkiraan produk yang salah adalah

- A. 1
- B. 4
- C. 3
- D. 2

- 3) Berdasarkan pernyataan di bawah ini :

- 1) Suatu Alkohol
- 2) Ion Sianida
- 3) Ammonia
- 4) Ion alkoksida

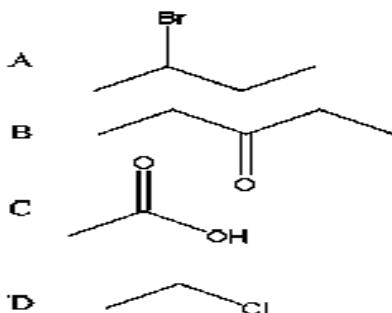
Nukleofil dapat bermuatan negative atau netral. Nukleofil yang bermuatan netral

- A. 1 dan 3
 - B. 2 dan 3
 - C. 3 dan
 - D. 4
- 4) Reaksi substitusi nukleofilik dengan nukleofil ion metoksida (CH₃O⁻) dapat berlangsung pada senyawa-senyawa berikut, kecuali
- Berdasarkan pernyataan dibawah ini :

- 1) Alkil halida primer (RCH_2X)
- 2) Alkil halida sekunder (R_2CHX)
- 3) Methyl
- 4) Alkil halida tersier (R_3CX)

Dari keempat alkil halida di atas yang dapat menjalani reaksi substitusi nukleofilik $\text{SN}1$ adalah...

- A. 1 dan 4
 - B. 2 dan 4
 - C. 1 dan 3
 - D. 3 dan 4
- 4) Reaksi substitusi nukleofilik dengan nukleofil ion metoksida (CH_3O^-) dapat berlangsung pada senyawa-senyawa berikut, kecuali



- 5) Berdasarkan pernyataan berikut ini :

- 1) $\text{^-\text{OH}}$
- 2) $\text{^-\text{CN}}$
- 3) CH_3O^-
- 4) F^-

Dari keempat nukleofil di atas yang termasuk dalam kelompok nukleofil kuat adalah..

- A. 1, 3 dan 4
 - B. 1 dan 3
 - C. 1, 2 dan 3
 - D. 2 dan 3
- 6) Pada adisi nukleofilik aldehida dan keton bereaksi dengan air untuk menghasilkan suatu diol geminal. Ini dinamakan proses...
- A). Eliminasi
 - B). Substitusi
 - C). Oksigenasi
 - D). Hidra

7) Pada adisi nukleofilik aldehida dan keton bereaksi dengan air untuk menghasilkan suatu diol geminal. Ini dinamakan proses...

- A) Eliminasi B). Substitusi C) Oksigenasi D). Hidrasi

8) Bagaimana efek pada laju SN2 antara CH3I dan CH3O⁻, jika konsentrasi kedua reaksi diuakalikan sementara semua variable lain dijaga agar konstan?

- A). Jika konsentrasi CH3I dan CH3O⁻ diuakalikan, maka laju akan menjadi enam kali, sehingga reaksi akan berjalan enam kali lebih cepat.
- B). Jika konsentrasi CH3I dan CH3O⁻ diuakalikan, maka laju akan menjadi dua kali, sehingga reaksi akan berjalan dua kali lebih cepat.
- C). Jika konsentrasi CH3I dan CH3O⁻ diuakalikan, maka laju akan menjadi delapan kali, sehingga reaksi akan berjalan delapan kali lebih cepat.
- D). Jika konsentrasi CH3I dan CH3O⁻ diuakalikan, maka laju akan menjadi empat kali, sehingga reaksi akan berjalan empat kali lebih cepat

9). Berdasarkan pernyataan berikut :

- 1) Reaksi eliminasi
- 2) Pembentukan alkuna
- 3) Penataulangan karbokation
- 4) Penurunan kestabilan karbokation

Berikut merupakan reaksi samping yang mungkin terjadi dari SN1

- A. 1 dan 4 B. 1 dan 3 C. 2 dan 4 D. 3 dan 4

10). Berdasarkan pernyataan berikut :

- 1) CHO 2) COOR 3) COR 4) CN

Adisi nukleofilik khusus untuk HX terhadap senyawa C = C – Z, dimana Z adalah..

- A. 1 dan 4 B. 3 C. 2 D. semua benar

KUNCI JAWABAN SOAL UJI KOMPETENSI

No	Kunci Jawaban	No	Kunci Jawaban
1	C	6	C
2	B	7	D
3	A	8	D
4	B	9	B
5	B	10	D

B. ESSAY

- 1) Nukleofilitas juga dipengaruhi halangan ruang (efek sterik).
Jelaskan hal ini
- 2) Tuliskan senyawa-senyawa yang dapat bereaksi langsung secara substitusi nukleofilik dengan nukleofil metoksida (CH_3O^-) !
- 3) Tuliskan minimal 3 reaksi-reaksi yang dapat menghasilkan senyawa jenuh, yaitu senyawa yang tidak memiliki ikatan rangkap?
- 4) Tuliskan minimal 2 jenis-jenis alkil halida yang dapat mereaksikan substitusi nukleofilik unimolekuler SN1 ?
- 5) Tuliskan contoh nukleofil kuat ?

KUNCI JAWABAN ESSAY

Nomor Soal :

- 1) Kekuatan nukleofilik (nukleofilitas) berdasarkan kekuatan asam basa konjugasi:berdasarkan kekuatan asam, basa konjugasi yang lebih kuat OH^- dan lebih lemah adalah CH_3COOH
- 2) Reaksi pergantian (substitusi) akan terjadi pada senyawa yang memiliki gugus pergi yang baik, seperti Br , OH , Cl .
- 3) Hidrogenasi sikloheksena dengan katalis logam; Reduksi aseton dengan hidrida logam; Adisi asam halida pada propena; Pembuatan polietilena
- 4) Alkil halida sekunder (R_2CHX); Alkil halida tersier (R_3CX)
- 5) Gugus $-\text{OH}$; $-\text{CN}$; CH_3O^-

(Reaksi Substitusi Nukleofiik)

Link Video Pembelajaran : <https://youtu.be/aejKFyB6B4o>

Berikut Link Video Pembelajaran Substitusi Nukleofilik

<https://youtu.be/aejKFyB6B4o>

Reaksi Substitusi Nukleofilik

GLOSARIUM

- ✓ **Alkil halida** adalah senyawa dengan rumus RX, dengan pengertian x adalah halogen (F,Cl, Br,I)
- ✓ **Asam** adalah senyawa yang terionisasi dalam air menghasilkan proton
- ✓ **Basa** adalah senyawa kimia yang menyerap ion hidronium ketika dilarutkan dalam air
- ✓ **Gugus** adalah substituen atau bagian spesifik dalam molekul yang bertanggung jawab terhadap karakteristik reaksi kimia dari molekul molekul tersebut
- ✓ **Gugus lepas/pergi (living grup)** adalah gugus, lazim ion halida, yang lepasdari karbon pada reaksi substitusi nukeofilik atau eliminasi
- ✓ **Karbokation** adalah karbon yang memiliki muatan positif , spesies yang tidak stabil, tidak dapat isolasi dan dipercaya sebagai zat antara pada reaksi tertentu
- ✓ **Mekanisme** reaksi adalah serangkaian langkah reksi untuk menggambarkan bagaimana suatu proses/reaksi kimia terjadi;

penggambaran zat antara dan keadaan transisi yang terlibat selama transformasi reaktan menjadi produk

- ✓ **Mekanisme Substitusi Nukleofilik Bimolekul SN2** adalah mekanisme yang berlangsung secara simultan; nukleofil mengikat karbon pada sisi yang berlawanan terhadap gugus lepas dan disertai lepasnya gugus lepas (leaving grup)
- ✓ **Mekanisme Substitusi Unimolekul SN1** adalah mekanisme substitusi nukleofil yang terdiri dari dua langkah/proses.
- ✓ **Nukleofil** adalah atom yang memiliki pasangan elektron bebas yang dapat digunakan untuk pembentukan ikatan dengan karbon. Nukleofil merupakan basa lewis
- ✓ **Nukleofilitas** adalah ukuran reaktivitas basa lewis pada reaksi substitusi nukleofilik
- ✓ **Stereokimia** adalah studi tentang penataan ruang relative atom yang membentuk struktur molekul
- ✓ **Substitusi** adalah reaksi pergantian atau pertukaran suatu atom/gugus oleh atom/gugus lainnya

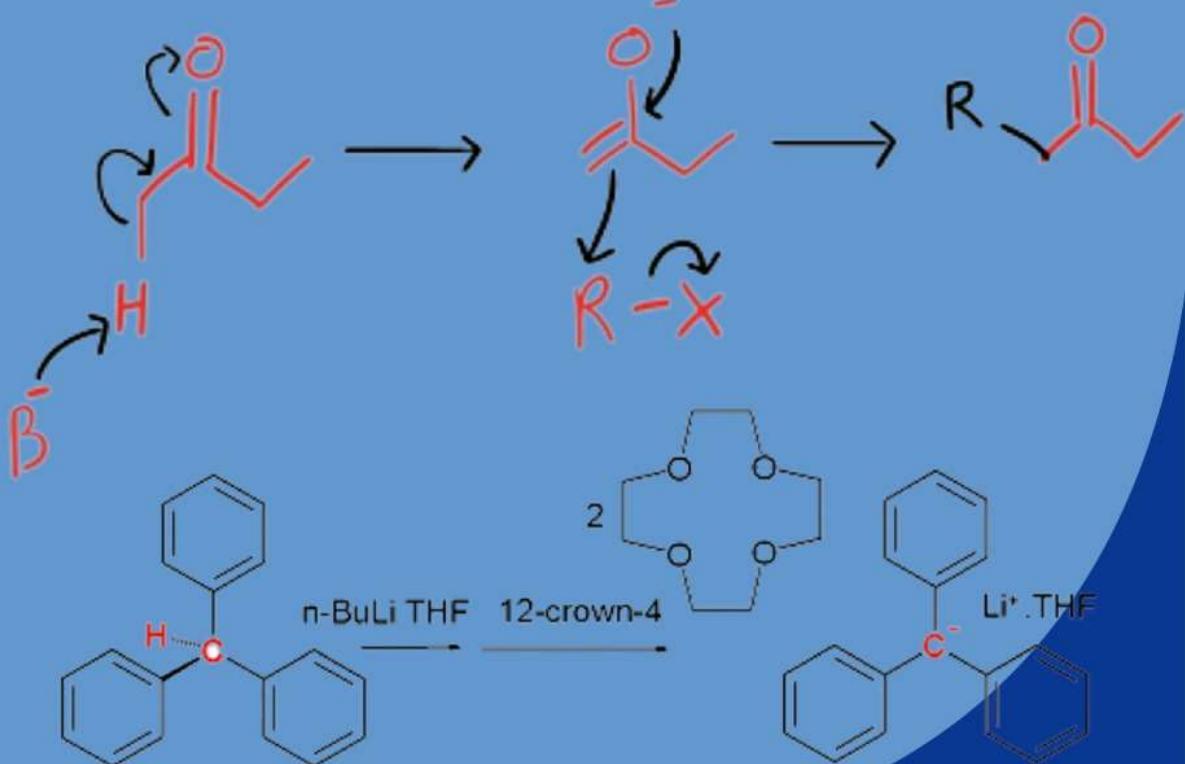
DAFTAR PUSTAKA

- Bian, Z. X., Zhao, H. Y., and Li, B. G. 2003. Synthesis of Cyanohydrin Trimethylsilyl Ethers of Acylferrocenes, *Polyhedron*, Vol.22, 1523-1528.
- Chen, W., Viljoen A. M. 2010. Geraniol a review of a commercially important fragranc material. *South African Journal of Botany*.76: 643-651.
- Faghihi, K., Khosrow, Z. & Shadpour, M. 2002. Synthesis and Characterization of Optically Poly(amide-imides) with Hydantoin and Thiohydantoin Derivatives in the Main Chain, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 11(5), 339-347.
- Fu, G. C. (2017). Transition-metal catalysis of nucleophilic substitution reactions: a radical alternative to SN1 and SN2 processes. *ACS central science*, 3(7), 692-700.

- Hollingworth, C., & Gouverneur, V. (2012). Transition metal catalysis and nucleophilic fluorination. *Chemical Communications*, 48(24), 2929-2942.
- Rachman, I. B., Rusdi, H. O., Ciptawati, E., Puteri, D. E. K., Retnosari, R., & Santoso, A. 2011.
- Analisis Termodinamika dan Spektroskopi Inframerah Reaksi Substitusi Nukleofilik
- Tersier Butil Klorida dan Hidroksida Secara Komputasi Thermodynamic and Infrared
- Spectroscopy Analysis of Tert-butyl Chloride and Hydroxide Nucleophilic Substitution Reaction Using Computational Method.
- Sastrohamidjojo. 2021. Kimia Organik Dasar. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press
- Suminar, D. L. 2017. Sintesis Senyawa 4-Asetamidofenil Benzoat Dari Parasetamol Dan Benzoil Klorida Berdasarkan R



ENOLAT DAN KARBANION



<https://youtu.be/TauZISIEbho>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-5 Pokok Bahasan Enolat dan Karbanion disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi Pokok Bahasan Enolat dan Karbanion

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_5)	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa memahami reaksi-reaksi enolat dan karbanion
		Mampu membandingkan mekanisme reaksi enolat dan karbanion.
		Membandingkan keasaman hydrogen alfa, beta, gamma
		Menganalisis mekanisme reaksi pembentukan keto-enol senyawa tak jenuh.
		Membandingkan keasaman suatu senyawa berdasarkan struktur senyawa yang memiliki hydrogen alfa
		Mampu menganalisis produk reaksi enolat dan karbanion
		Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan

	<p>mekanisme reaksi alkilasi ester malonat</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi alkilasi ester aseto asetat</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi alkilasi enamin</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi asilasi enamin</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi Cannizaro</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi kondensasi Claisen</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan persamaan reaksi dan mekanisme reaksi kondensasi Knoevenagel</p> <p>Mampu menjelaskan dan menggambarkan reaksi adisi nukleofilik senyawa karbonil tak jenuh alfa-beta</p>
Sub CP_MK (KU)	Mampu dan terampil merancang percobaan yang berkaitan dengan reaksi enolat dan karbanion
Sub CP_MK (KK)	Terampil melakukan percobaan pembuatan dibenzil aseton melalui reaksi kondensasi aldol dengan mereaksikan dibenzaldehid dengan aseton
Sub CP_MK (S)	Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran materi enolat dan karbanion

pembuatan dibenzil aseton melalui reaksi kondensasi aldol

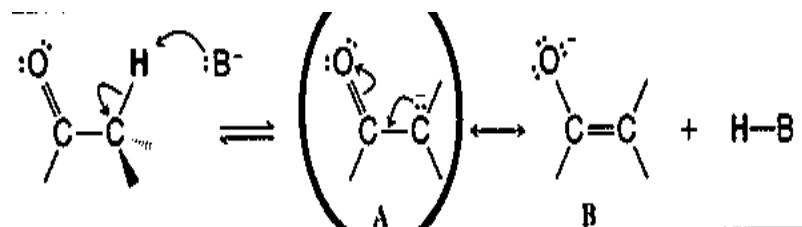
Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek **video pembelajaran** materi tentang enolat dan karbanion lengkap **web/link**

Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

MATERI POKOK BAHASAN

1. ENOLAT DAN KARBANION

Enolat adalah karbanion yang spesifik yaitu karbanion yang berada pada posisi α atau nomor 2 dari suatu karbonil atau diapit oleh dua gugus karbonil dengan struktur umum sebagai berikut.



PRINSIP ENOLAT

- ✓ Keasaman hidrogen
- ✓ Dibuat dengan bantuan basa :Hydroxide (-OH), Alkoxides (-OR), hydride (H^-), dialkylamines (NR_2), lithium diisopropylamide (LDA)
- ✓ Reaksi



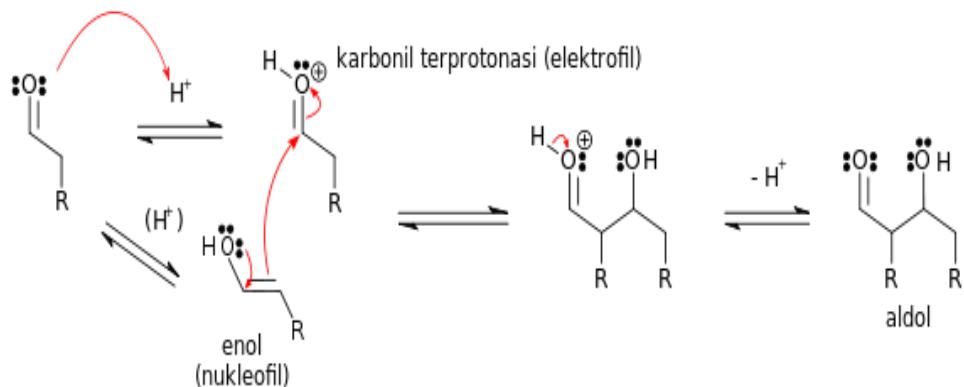
Reaksi pada senyawa organik adalah pemutusan ikatan (C – X), dengan X berbagai macam atom seperti : H, C, O, N, S, halogen dan berbagai metaloid. Secara umum reaksinya adalah lebih dari satu langkah (kompleks) yang melalui suatu zat antara (intermediet).

Ada tiga macam jenis intermediet dalam senyawa organik yaitu:

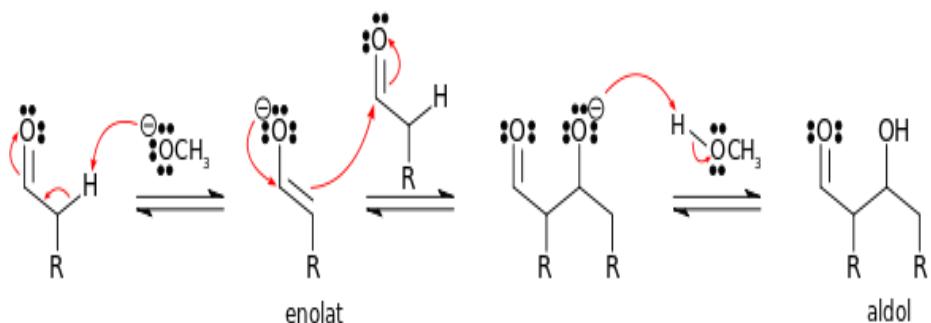
- 1) Ion karbonium : R⁺ (contoh metil karbonium : H₃C⁺)
- 2) Ion karbanion : R⁻ (contoh metil karbanion : H₃C⁻)
- 3) Radikal bebas : R[.] (contoh radikal metil : H₃C[.])

Protonisasi C=O memberikan karbon kation yang distabilkan oleh gugus OH. Hilangnya Proton dari gugus OH memberikan senyawa karbonil tidak terperotonisasi. Namun hilangnya Proton dari α -C menimbulkan suatu enol.

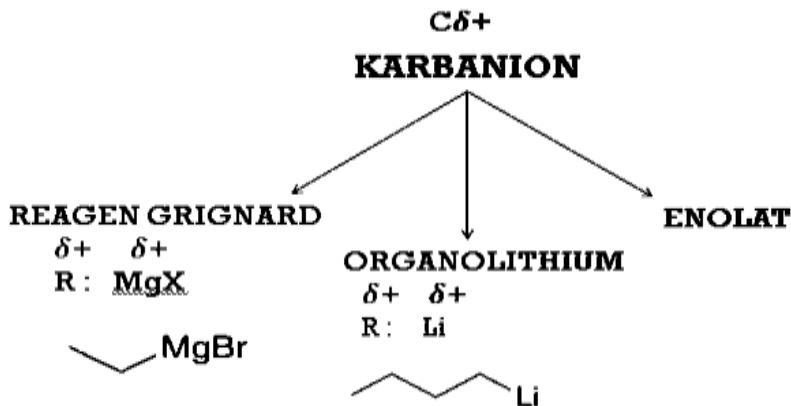
Perhatikan mekanisme enol berikut.



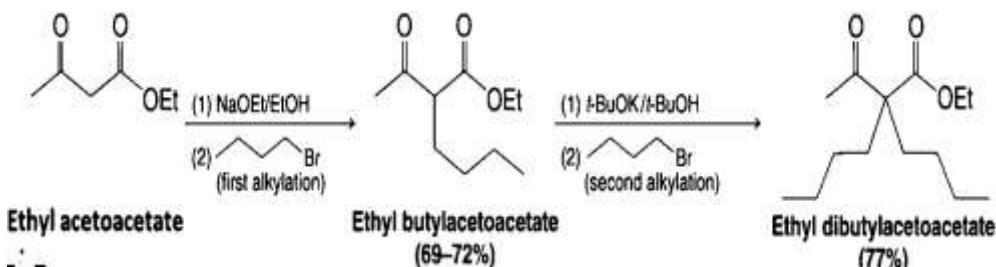
Mekanisme reaksi enolat dapat dilihat dibawah ini.



Karbanion (Karbanion ($\text{C}^{\delta+}$) adalah anion karbon trivalent (membentuk 3 ikatan) yang bermuatan negatif.



Karbanion merupakan suatu nukleofili karbon, yang dapat mengadisi atom karbonil. Senyawa karbonil yang mempunyai atom hidrogen pada karbon alfa dapat mengadakan interkonversi yang cepat dengan bentuk enol-nya (e + ol, suatu alcohol tak jenuh). Selain itu dapat pula didefenisikan bahwa karbanion adalah anion karbon trivalent dengan membentuk 3 ikatan yang bermuatan negatif.



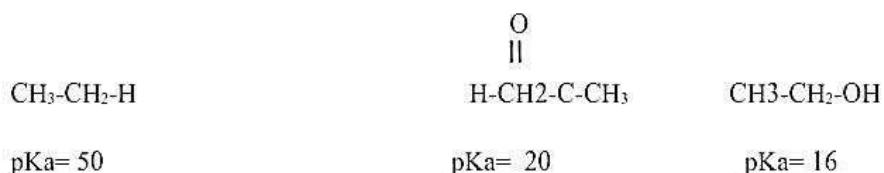
Keasaman Hidrogen Alfa

Pengaruh gugus karbonil, atom hidrogen alfa bersifat asam dan dapat diambil oleh basa kuat untuk menghasilkan anion enolat. Sehingga dari keasaman hidrogen alfa tersebut dapat dijelaskan bahwa gugus karbonil merupakan gugus penarik elektron yang kuat, dan bila senyawa karbonil tersebut kehilangan proton alfa, anion yang dihasilkan

distabiikan oleh adanya resonansi. Jadi, muatan negatif dari anion adalah terdelokalisasi

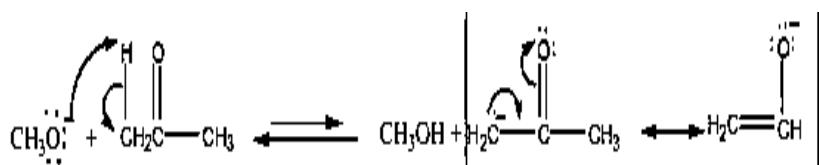
Hidrogen alfa adalah atom hidrogen yang terikat pada kabon alfa (α -C) terhadap gugus karbonil yang bersifat lebih asam, karena ionisasi hidrogen alfa menghasilkan karbanion (ion karbon bermuatan negatif) yang distabilkan oleh hibridisasi resonansi. Ada dua macam hidrogen berposisi alfa terhadap gugus karbonil bersifat asam :

1. Karbon alfa berdekatan dengan satu atau lebih atom karbon yang positif sebagian
2. Semakin jauh jarak suatu (atau) makin banyaknya atom yang berada antara gugus karboksil maka pengaruh efek induktifnya akan berkurang, sehingga akan mengurangi keselektronegatifan



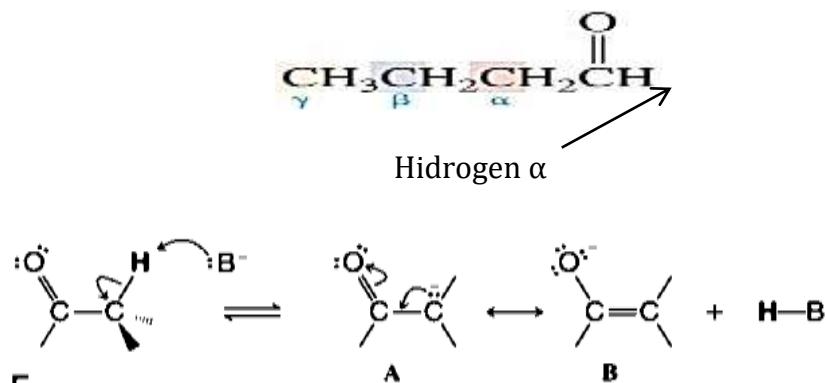
Perbandingan keasaman beberapa hidrogen alfa

Hidrogen yang berposisi α bersifat asam terutama pada stabilisasi resonansi dari ion enolat produknya. Dengan adanya stabilisasi resonansi enolat pada aseton, akan menyebabkan aseton bersifat asam yang lebih jauh daripada suatu alkane



Stabilitas resonansi dari ion enolat, yaitu anion yang terbentuk bila proton terlepas. Dari struktur resonansi, tampak bahwa muatan negatif diimbangi oleh oksigen-oksigen karbonil maupun oleh karbon alfa. Delokalisasi muatan ini menstabilkan ion enolat dan mendorong

pembentukannya, yaitu berdekatan dengan satu gugus karbonil dan berdekatan dengan dua gugus karbonil.



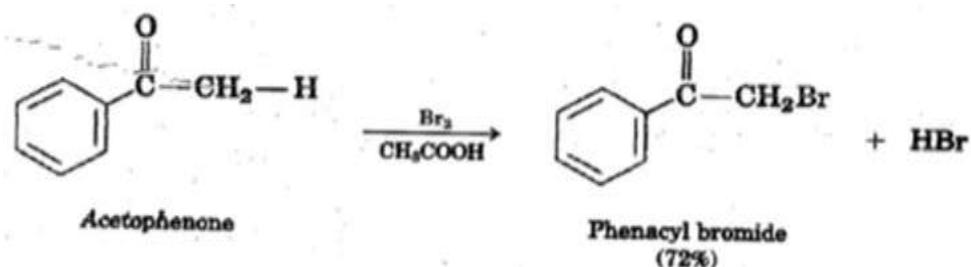
Resonansi enolat

Sekilas Info : Senyawa karbonil berlaku sebagai asam protik yang lemah dan memberikan salah satu atom hidrogen alfa kepada basa. Ion enolat yang terbentuk kemudian akan terprotonasi untuk menghasilkan senyawa netral

HALOGENASI ALFA DARI KETON DAN ALDEHIDA

Keton dan aldehida dapat dihalogenasi pada posisi alfanya bila direaksikan dengan Cl_2 , Br_2 , atau I_2 dalam kondisi asam.

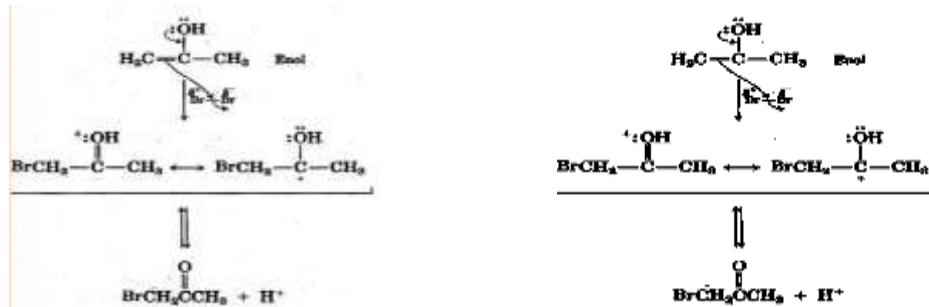
Perhatikan reaksi berikut



Reaksi brominasi keton

Sekilas Info : Halogenasi alfa pada keton merupakan reaksi substitusi alfa yang khas dan berlangsung melalui pembentukan intermediet enol yang dikatalisis asam

Reaksi asam basa antara katalis dan oksigen karbonil membentuk senyawa karbonil terprotonasi. Senyawa kehilangan proton yang bersifat asam dari karbon alfa menghasilkan intermediet enol. Pasangan elektron berbentuk enol menyerang dan menghasilkan kation intermediet yang distabilkan oleh dua unsur resonansi, terakhir lepasnya proton kemudian menghasilkan produk terhalogenasi



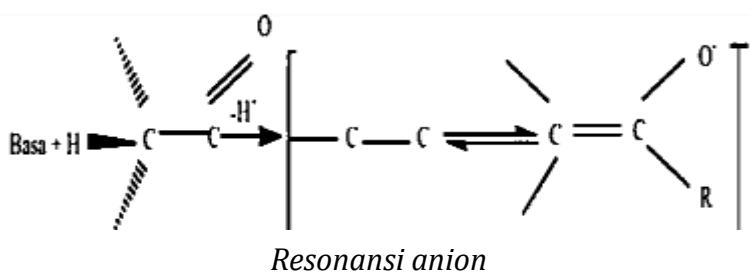
Mekanisme halogenasi yang dikatalisis asam pada keton

Gugus Fungsional	Catatan	pKa
Carboxylic acid	CH ₃ COOH	5
1,3-Diketone	CH ₃ C(=O)C ₂ H ₅ C(=O)CH ₃	9
3-Keto ester	CH ₃ C(=O)CH ₂ COCH ₃	11
1,3-Diester	CH ₃ OC(=O)CH ₂ COCH ₃	13
Alcohol	CH ₃ OH	16
Acid chloride	CH ₃ COCl	16
Aldehyde	CH ₃ CHO	17
Ketone	CH ₃ C(=O)CH ₃	19
Thioester	CH ₃ C(=O)SC ₂ H ₅	21
Ester	CH ₃ COCH ₃	25
Nitrile	CH ₃ C≡N	25
N,N-Dialkylamide	CH ₃ CN(CH ₃) ₂	30
Dialkylamine	HN(C ₂ H ₅) ₂	40

Nilai keasaman hidrogen alfa

ANION DAN ENOLAT

Hidrogen α yang terdapat pada senyawa karbonil mempunyai keasaman yang lebih tinggi dari hidrogen-hidrogen lain yang terikat pada karbon. Ada dua faktor yang menyebabkan hal ini terjadi : Pertama karena karbonil-karbonil membawa muatan bagian positif. Elektron- elektron ikatan akan tertarik kearah karbon karbonil dan menjauhi hidrogen α yang mengakibatkan hidrogen α terikat lebih lemah, sehingga basa akan lebih mudah melepaskannya sebagai suatu proton.



Anion yang terbentuk pada reaksi diatas disebut anion enolat. Muatan negatif tersebar antara karbon dan atom oksigen karbonil.

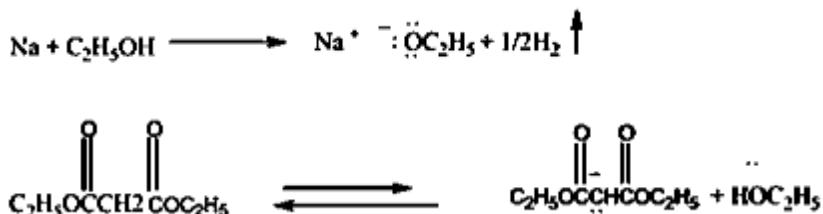
ALKILASI ESTER MALONAT

Ester malonat adalah salah satu senyawa yang mempunyai $\text{H}\alpha$ diantarai oleh dua guguskarbonil sehingga sangat reaktif sebagai penghasil enolat adalah satu alat yang lebih tangguhyang dimiliki oleh ahli kimia organik sintetik ialah reaksi antara suatu enolat dan alkil halida. Dalam sub - bab ini akan ditekankan alkilasi dari ester malonat ada umumnya produk akhir dari alkilasi ester malonat adalah asam asetat tersubtitusi $-\alpha$.

1) Pembentukan Enolat

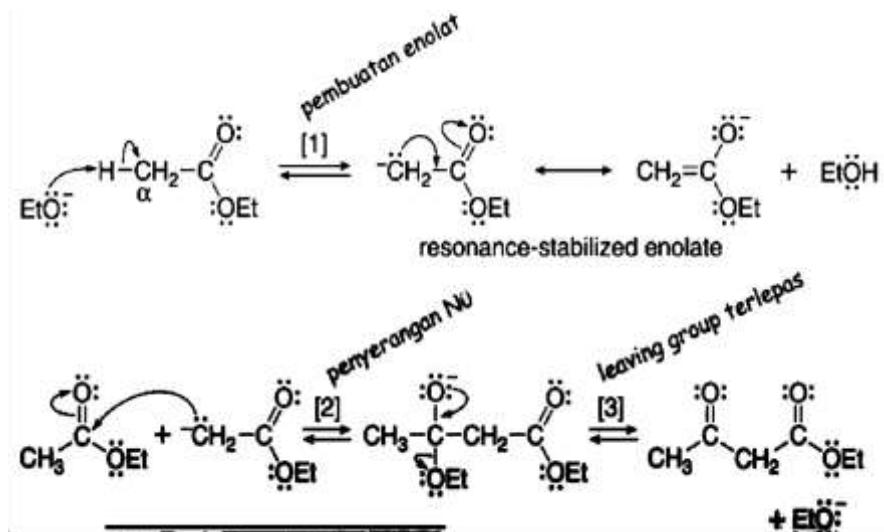
Enolat ester malonat biasanya dibuat dengan mengolah ester itu dengan natrium etoksida yang disiapkan dengan melarutkan logan natrium dalam etanol tak berair Etanol berlebih berperan sebagai

pelarut untuk reaksi itu kemudian ditambahkan dietil malonat. ion etokida merupakan basa yang lebih kuat dari pada ion enoat oleh karena itu kesetimbangan asam basa terletak padasasi anion enolat yang terstabilkan oleh resonansi



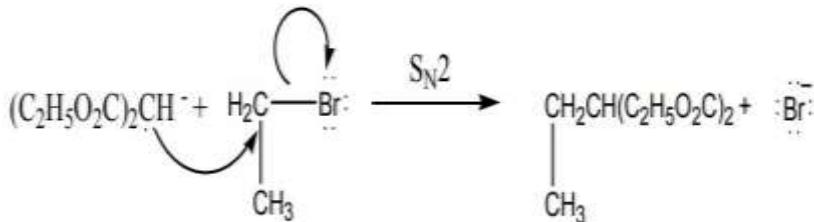
Reaksi Pembuatan Enolat

Mekanisme Reaksinya :

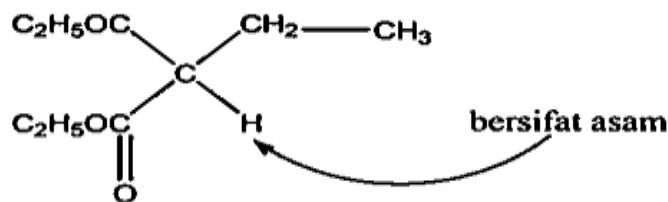


2) Alkilasi

Reaksi alkilasi adalah Reaksi penukar gantian $\text{SN}2$ oleh suatu nukleofil. Metil halide dan alkil halide primer memberikan rendemen terbaik, sementara alkil halide sekunder memberikan rendemen yang lebih rendah karena adanya reaksi eleminasi yang menyaingi. (Alkil halide tersier semata - mata akan memberikan produk eliminasi, dan aril hasil reaktif pada kondisi $\text{SN}2$)

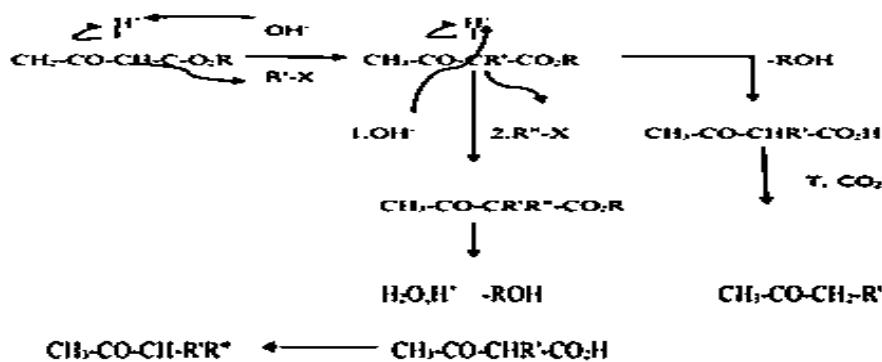


Produk reaksi alkilasi masih mengandung sebuah hydrogen asam:



3) ALKILASI ESTER ASETO ASETAT

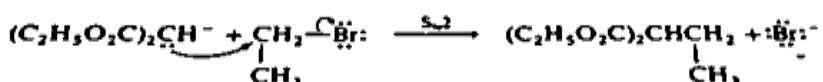
Ester asetoasetat juga adalah suatu senyawa dengan yang diantar oleh dua gugus karbonil sehingga akan mengalami reaksi yang analog dengan ester aseto asetat dengan mekanisme reaksi sebagai berikut:



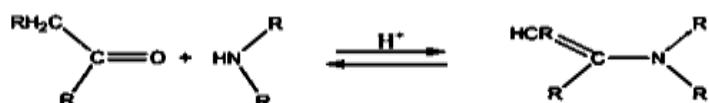
Alkilasi ester aseto asetat

4) ALKILASI DAN ASILASI ENAMINA

Reaksi alkilasi adalah khas penukar gantian SN₂ oleh suatu nukleofil. Metil halida dan alkilhalida primer memberikan rendeman terbaik, sementara alkil halida sekunder memberi-kan rendeman yang lebih rendah karena adanya rekasi eleminasi yang menyaingi. (Alkilhalida tersier akan memberikan semata-mata produk eliminasi, dan alkil halidan tidak reaktif pada kondisi SN₂)

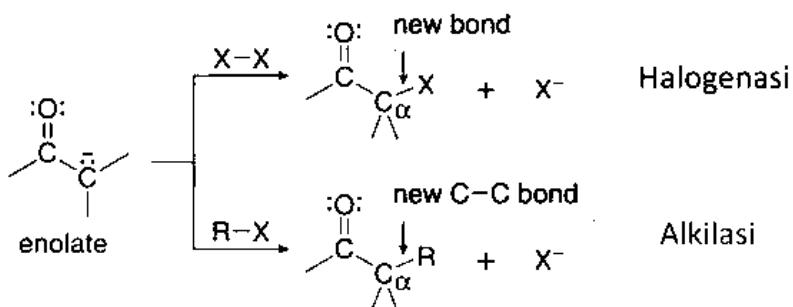


Pembentukan suatu enamina

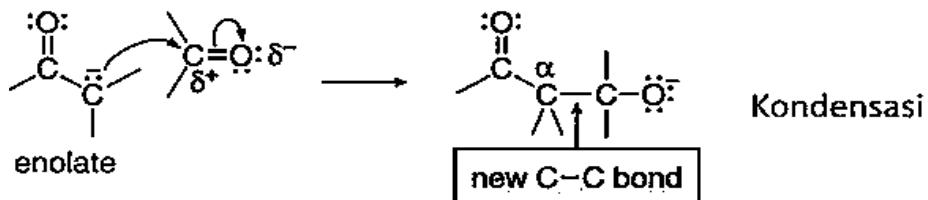


5) SECARA UMUM REAKSI -REAKSI ENOLAT

- Enolat bereaksi dengan elektrofil (E⁺)

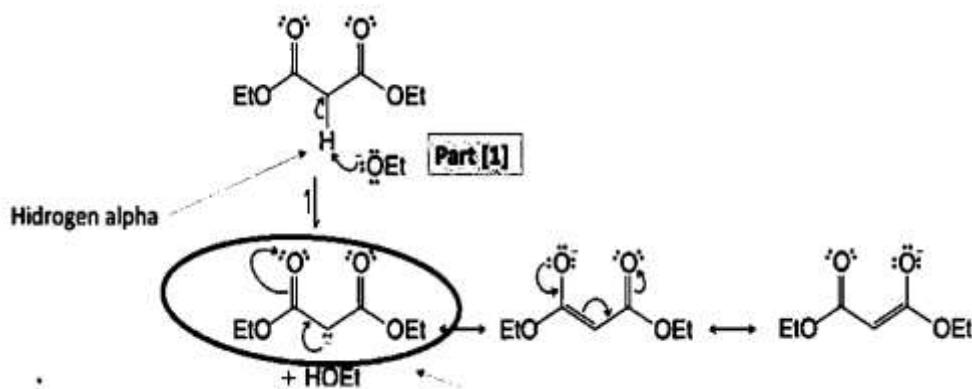


- Enolat bereaksi dengan karbonil lain



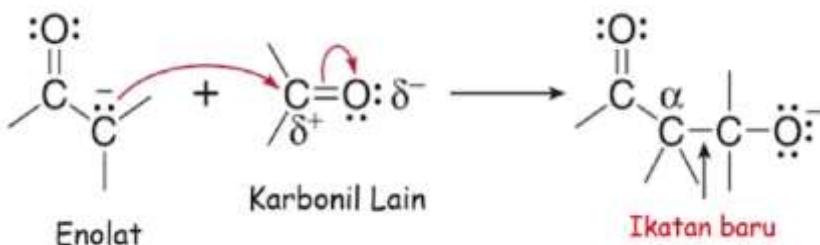
▪ Alkilasi Ester Malonat

Alkilasi ester malonate adalah suatu reaksi dengan memasukkan alkil ke dalam ester malonate. Reaksi ini biasanya digunakan untuk membuat asam karboksilat



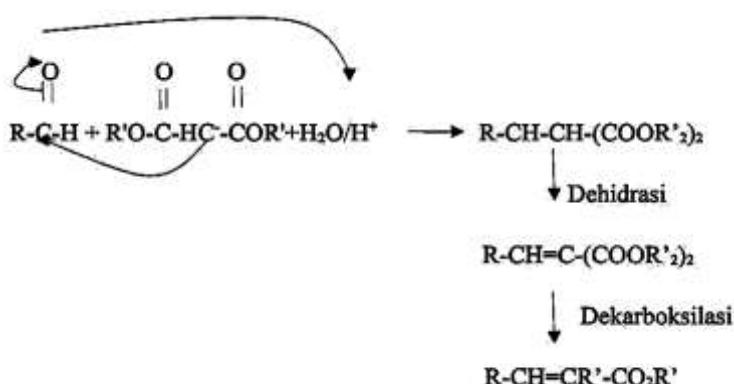
6) KONDENSASI ALDOL

Kondensasi aldol adalah penggabungan antara dua aldehid yang sama – sama mempunyai $\text{H}\alpha$ atau salah satu mempunyai $\text{H}\alpha$ menghasilkan produk aldol (aldehid dan alkohol).Bila suatu aldehyda diolah dengan basa seperti NaOH dalam air, ion enolat yang terjadi dapat bereaksi pada gugus karbonil dari molekul aldehyda yang lain. Hasilnya ialah adisi satu molekul aldehyda ke meolekul aldehyda lain.



7) KONDENSASI KNOEVENAGEL

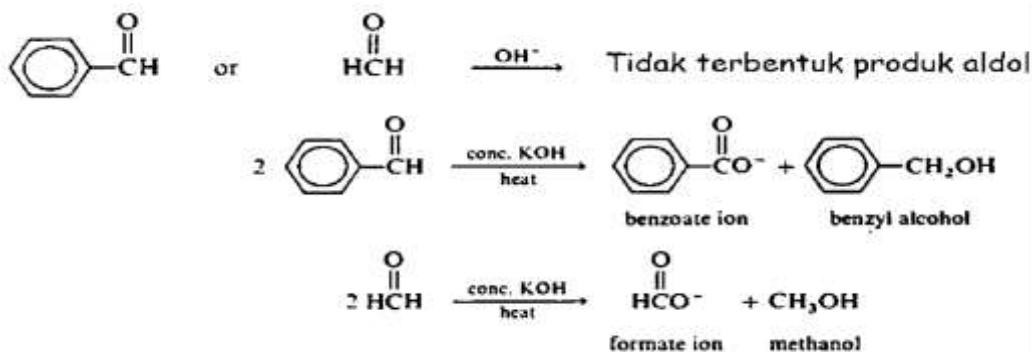
Kondensasi knoevenagel juga terjadi antara $\text{H}\alpha$ yang diantarai oleh dua gugus karbonil dengan suatu gugus karbonil, dengan reaksi umum sebagai berikut



Reaksi Kondensasi Knoevenagel

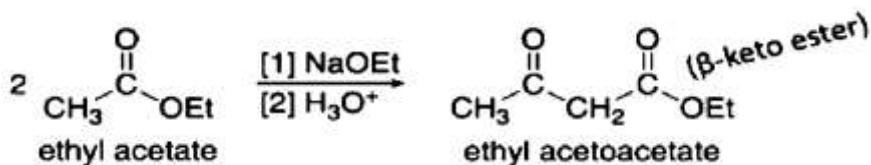
8) REAKSI CANIZARO

Jika sebuah aldehida yang tidak memiliki H_α dipanaskan dengan KOH, maka akan terbentuk produk ion karboksilat dan alkohol



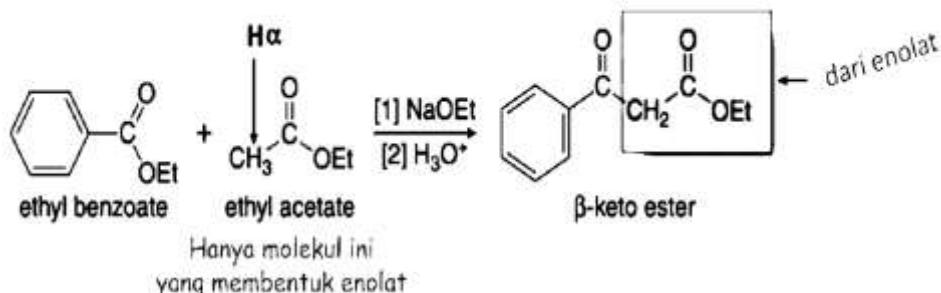
9) KONDENSASI CLAISEN

Kondensasi Claisen dilakukan melalui reaksi antara 2 ester dengan katalis basa alkoksida untuk membentuk β – keto ester seperti reaksi berikut.

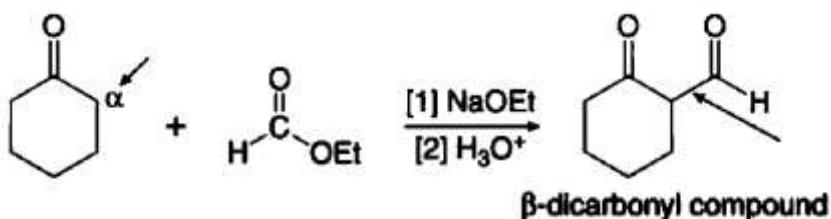


10) REAKSI CROSSED CLAISEN CONDENSATION

1 Crossed Claisen yang terjadi antara 2 ester berbeda (hanya 1 yang punya α)



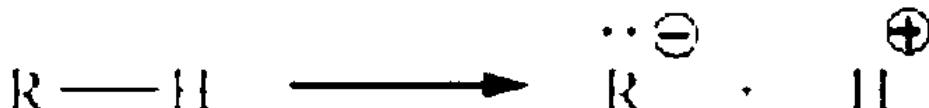
2 Crossed Claisen yang terjadi antara keton dan ester



11) PEMBENTUKAN KARBANION

Ada dua cara dalam pembentukan karabanion

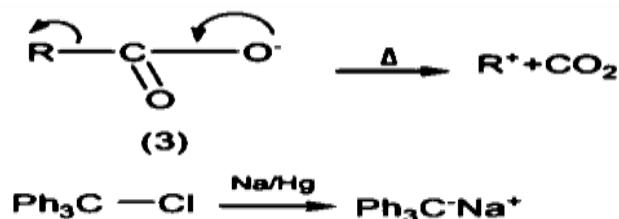
- 1) Gugus yang terikat pada suatu karbon pergi tanpa pasangan elektronnya. Gugus pergi biasanya adalah proton.



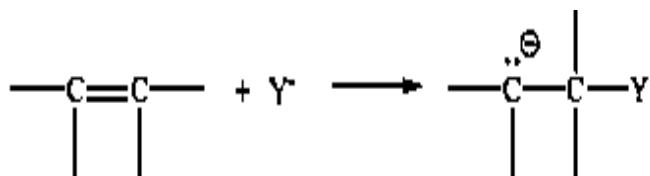
Pembentukan Karbanion

Peristiwa ini adalah reaksi asam-basa sederhana, dan basa diperlukan untuk mengambil proton. Akan tetapi ada gugus pergi yang

lain yang telah diketahui. misalnya CO₂ dari dekarboksilasi RCO₂ , atau Cl dari Ph₃C-Cl untuk menghasilkan garam merah darah yang juga dapat larut.



Pembentukan Karbanion



Ion negatif mengadisi ke ikatan rangkap dua atau ikatan rangkap tiga

Penambahan ion negatif ke ikatan rangkap dua karbon oksigen tidak menghasilkan karbanion karena muatan negatif ada pada sisi oksigen. Reaksi karbanion yang paling umum adalah kombinasi dengan spesies positif, biasanya proton, atau spesies lain yang mempunyai orbital kosong di dalam kulit terluarnya (reaksi asam-basa Lewis).

Kecilnya kecenderungan alkana melepas proton dan membentuk karbanion bukan suatu hal yang mengejutkan karena alkana tidak memiliki struktur yang dapat meningkatkan keasaman atom-atom H-nya atau memantapkan karbanion yang terjadi secara relatif terhadap alkana tak terurai/disosiasi. Dalam persamaan kesetimbangan tersebut diandaikan bahwa makin kuat suatu asam , RH, maka makin besarlah proporsi dalam bentuk RM (misalnya M = Li) daripada RI. Oleh karena nya lah maka Ph₃C-H memiliki nilai pKa 33 yang merupakan asam yang jauh lebih kuat dibandingkankan CH₄ dan karbanion (4) dapat dibentuk secara preparatif darinya dengan cara mereaksikan sodamida, yakni NH₂, dalam amonia cair. Tidak mengejutkan bahwa

pemasukan gugus ganti yang menarik elektron juga akan meningkatkan keasaman atom-atom hydrogen pada karbon telah dilihat pembentukan suatu karbanion yang agak kurang mantap.

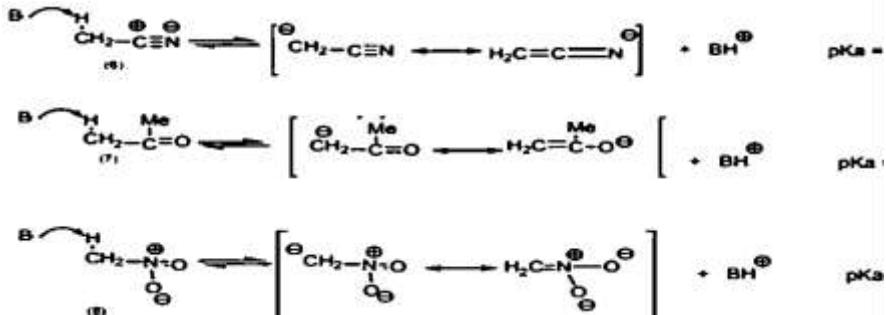
12) PEMANTAPAN KARBANION

Struktur dalam R-H dipengaruhi oleh beberapa hal yang dapat meningkatkan penghilangan H oleh basa, yaitu dengan membuatnya lebih asam, atau dengan pemantapan karbanion yang terjadi, R, dalam beberapa kasus faktor itu berasal dari struktur tertentu. Kemantapan karbanion disebabkan terutama oleh:

- a) peningkatan sifat s karbon karbanionnya
- b) gejala/ pengaruh imbasan tarikan elektron
- c) konjugasi pasangan bebas (lone pair) karbonion dengan suatu ikatan rangkap

Berperannya (a) tampak pada gejala meningkatnya keasaman atom-atom hidrogen dalam urutan : CH₃ – CH₃ < CH₂ = CH₂ < HC = CH: kenaikan keasaman ini tampak jelas(lihat daftar diatas) dari alkena ke alkuna. Berperannya (b) terlihat pada HCF₃ (pKa = 28) dan HC (CF₃)₃ (pKa = 11) ; disini perubahan dari CH₄ (pKa = 43) terjadi karena pengaruh pengaruh imbasan tarikan electron yang kuat oleh atom- atom flour yang membuat atom H lebih asam, juga memantapkan karbonion yang terbentuk yaitu CF₃ dan C(CF₃)₃ oleh tarikan elektronnya. Sebelumnya telah diuraikan tentang pembentukan CCl₃ dari HCCl₃ dimana pengaruh imbasan tarikan electron serupa harus berperan. Bagi atom Cl agaknya hal ini kurang berhasil guna dibandingkan dengan F yang lebih elektronegatif , akan tetapi kekurangan itu dapat diatasi sebagian dengan delokasisasi pasangan electron karbanion ke dalam orbital d yang mustahil diterapkan pada unsur flour (baris pertama).

Berperannya (c) merupakan pemantapan yang terlazim, misalnya dalam hal CN (6), C=O (7), NO₂ (8), CO₂Et (9), dan seterusnya.



Pemantapan Karbanion

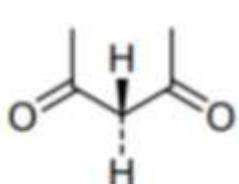
Pada setiap kasus , terdapat pengaruh imbasan tarikan electron yang meningkatkan keasaman atom-atom H pada atom karbanionnya, tetapi pemantapan karbanion yang terjadi oleh delokalisasi ternyata lebih besar pengaruhnya (menonjol) secara keseluruhan, NO₂ merupakan yang paling kuat. Pengaruh nyata dari peristiwa pemasukan lebih dari satu gugus seperti itu pada atom karbon terlihat dari nilai pKa . Untuk unsur-unsur pada baris kedua , sebagaimana terlihat di atas , pengaruh imbasan yang dikeluarkannya dapat disertai/dilengkapi dengan peristiwa delokalisasi dengan menggunakan orbital-orbital kosongnya untuk menampung pasangan- pasangan elektron bebas dari atom karbon karbanionnya

13) KONFIGURASI KARBANION

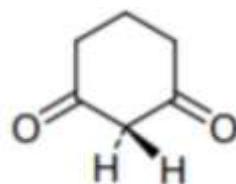
Dalam teori dalam suatu karbanion sederhana jenis R₃C dapat berkonfigurasi dalam bentuk piramida (limas; sp³) atau memtebidang (planar;sp²) atau dapat pula mengambil bentuk antaranya, bergantung pada sifat R. Dalam senyawa- senyawa organo logam berbentuk RR'R"-M,hampir seluruh julat spectrum ikatannya diketahui dari yang kovalen. Karbanion yang memiliki gugus anti yang mampu melakukan delakolasi konjugasi terhadap pasangan-pasangan elektronnya akan berupaya supaya menyebidang (sp²) agar memungkinkan tumpangsuh orbital yang maksimum orbital p-nya dengan gugus pemilik gugus antinya

Jika bentukan semacam itu dihambat faktor struktur atau sterik, pemantapan yang diinginkan tak mungkin terjadi. Jadi untuk sementara pentan 2,4-dion dengan pka 8,8 dan sikloheksana 1,3 dion keduanya

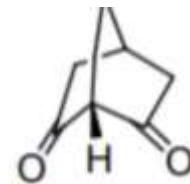
sanggup larut dengan NaOH berair (meskipun tidak larut dalam air) dan dengan larutan FeCl₃ menghasilkan warna merah (bdk fenol), 1,3 diketon yang serupa secara formal, tidak mungkin membentuk



(20)



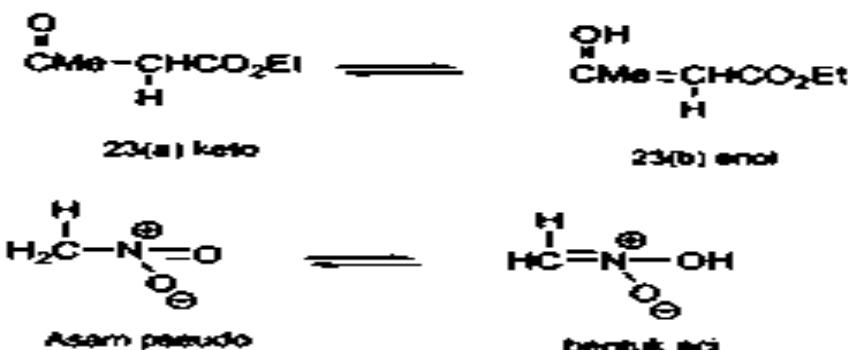
(21)



(22)

14) KARBANION DAN TAUTOMERI

Tautomeri dapat dipergunakan untuk menerangkan antarubahan yang dapat balik dari isomer-isomer jenis apapun dan dalam keadaan bagaimana pun. Dalam praktik, istilah itu dibatasi pada isomer-isomer yang mudah terantaraubah dan yang perbedaan satu sama lainnya. Contoh yang sering dijumpai misalnya etil 2-ketobutanoat (etil asetoasetat,23).

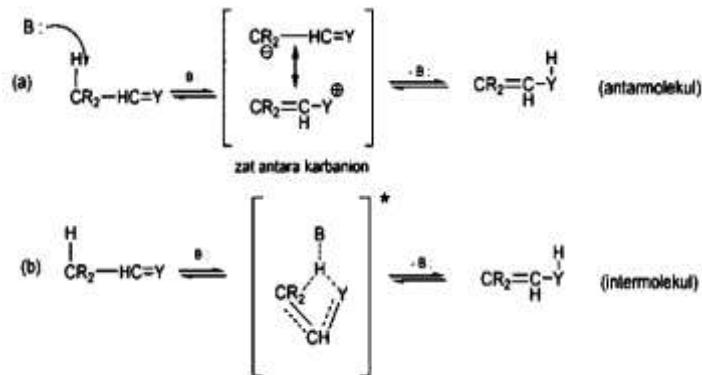


Karbanion dan Tautometri

15) MEKANISME ANTARUBAHAN

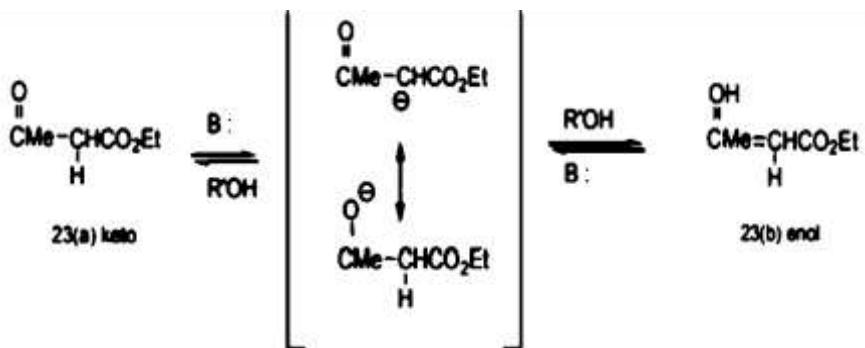
Antarubahan prototroph telah menjadi sasaran kajian yang cukup gencar dan rinci, sebagian karena adanya kemungkinan untuk

melakukan penelahaan memakai tanda andeuterium baik dalam pelarut substrat serta dengan memetakan sterokimia substrat aktif oktif yang memiliki pusat khiral pada posisi dimana (perginya) proton tersingkir. contoh protonnya dialihkan secara intramolekul:



Mekanisme Antarubahan

Mekanisme dengan menggambarkan perbedaan antara tautomeri dan mesomeri yang sering dikacaukan. Misalnya dengan menambil etil 2-ketobutanoat sebagai contoh tautometer:



Mekanisme Antarubahan 2

16) LAJU DAN STRUKTUR

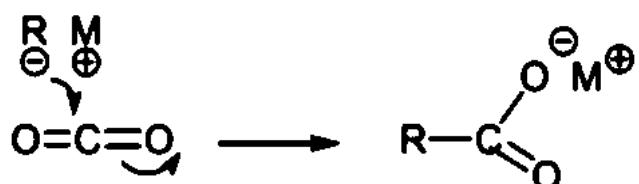
Dalam contoh-contoh yang telah ditinjau hingga di sini, tahapan lambat, penentu laju, adalah peistiwa pemutusan atau pembentukan suatu ikatan C-H. Laju pengionan senyawa-senyawa nitro sederhana amat lambat karena kekuatan asamnya cukup besar, meskipun CH_3NO_2 dan $\text{MeCOC}-\text{H}_2\text{CO}_2\text{Et}$ mempunyai nilai pKa yang hampir mirip, tetapi ternyata CH_3NO_2 mengion lebih lambat daripada $\text{MeCOC}-\text{H}_2\text{CO}_2\text{Et}$ dengan faktor hampir 105. Dalam kasus tersebut, penarikan dan penyumbangan proton cenderung lambat dibandingkan dengan asam karbon yang muatannya lebih terkumpul pada karbon dan karbonin-karbonionnya. Hal ini nyata dalam pengurusan gugus C N pada karbonionnya. Jadi disini $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ memiliki nilai k1, mirip dengan $\text{CH}_2(\text{COMe})$ padahal nyata bahwa pKa_nya lebih besar (jadi keasaman lebih rendah). Meskipun demikian, hubungan pKa dengan k1 dapat sangat dipengaruhi oleh pelarutnya pula.

17) REAKSI-REAKSI KARBANION

1. Penambah gugusan

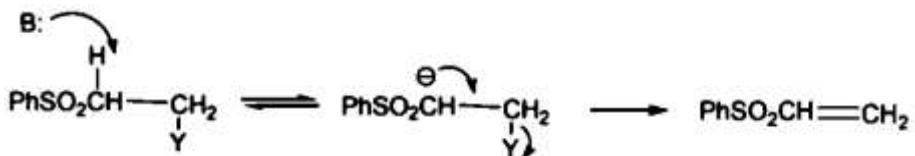
▪ Karbonasi

Reaksi karbanion lebih jauh yang cukup menarik dan bermanfaat secara sintetik sekaligus reaksi senyawa organo logam yang berperan sebagai sumber karbon negatif adalah penambah gugusan pada elektrofil CO_2 yang amat lemah, membentuk anion karboksilat yang berkaitan dengan karbonasi:



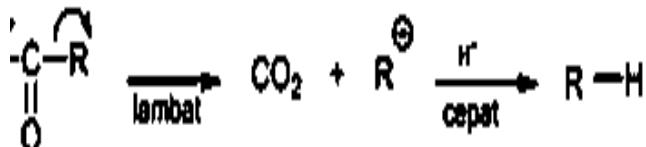
▪ Penyingkir gugusan

Diatas telah di tinjau contoh-contoh karbanion yang berperan sebagai zat antara, misalnya dalam reaksi-reaksi penyingkir gugusan yang berlangsung dengan jejak E1cB



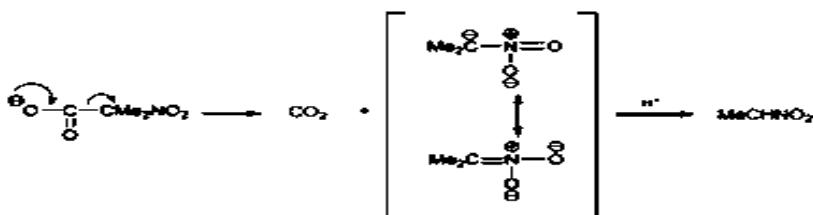
Penyingkir gugusan

Contoh lain adalah dekarboksilasi. Lepasnya CO_2 dari anion karboksilat dianggap melibatkan suatu zat antara karbanion yang kemudian mengambil proton dari pelarut atau sumber lainnya



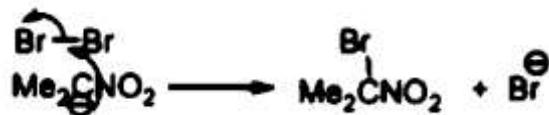
Dekarboksilasi

Dengan demikian, dekarboksilasi ditingkatkan oleh gugus ganti penarik elektron dalam R yang dapat memantapkan zat antara karbanion dengan pendelokalisasi muatan negatifnya. Hal ini jelas tampak pada dekarboksilasi yang berlangsung dengan muah terhadap anion karboksilat terganti gugus nitro (daripada terhadap Me_2CHCO_2 itu sendiri:



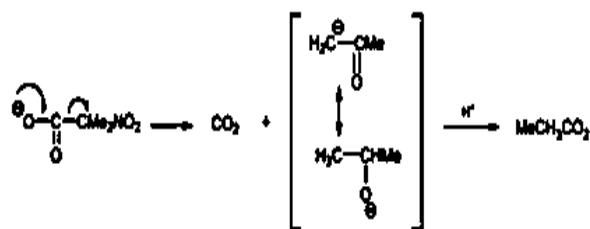
Dekarboksilasi ditingkatkan oleh gugus ganti penarik elektron dalam

Produk Bromo muncul dari serangan Br_2 yang cepat terhadap zat antara karbanion dengan akibat “terjebak/ terperangkap” nya terhadap zat tersebut.



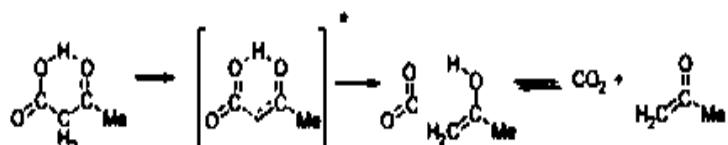
Produk Bromo muncul dari serangan Br_2

Gugus $\text{C}=\text{O}$ dapat pula berperilaku seperti NO_2 dan anion-anion asam keto β - keto terdekarboksilasi dengan mudah.:

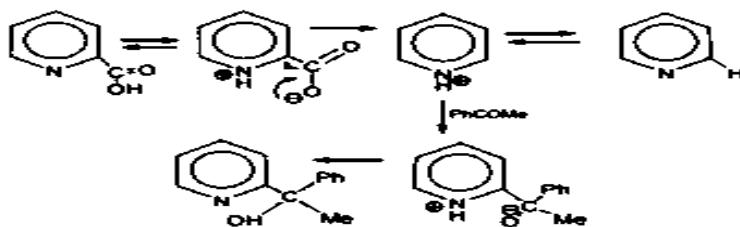


$\text{C}=\text{O}$ dapat pula berperilaku seperti NO_2

Hukum laju secara keseluruhan betapapun ternyata melbatkan asam keto juga anion asam keto. Dekarboksilasi yang mudah dari yang mudah dari asam β keto sendiri mungkin terjadi karena pengalihan proton awal ke $\text{C}=\text{O}$ lewat ikatan hydrogen dalam :



Contoh lain tentang dekarboksilasi asam bebas yang berlangsung dengan mudah, tetapi lewat zat antara karbanion , yang sesungguhnya merupakan ulida), adalah asam piridin-2-karboksilat yang jauh lebih mudah terdekarboksilasi daripada isomer 3 atau isomer 4 nya.



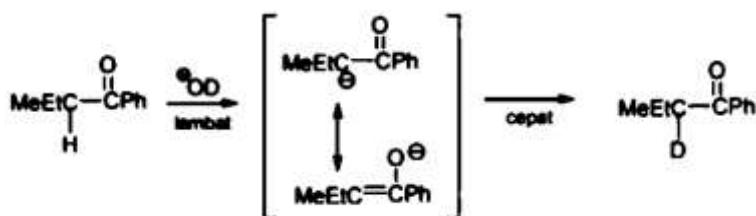
Asam piridin-2-karboksilat

▪ Pemindahan

Karbanion atau jenis lain yang mirip, terlibat dalam berbagai reaksi pemindahan, baik sebagai zat antara maupun nukleofil penyerang.

a. Pertukaran deuterium

Keton ternyata mengalami pertukaran atom hydrogen dengan deuterium jika direaksikan dengan basa (-OD) dalam larutan D₂O. Jika reaksi dilangsungkan dalam bentuk opik aktif. Hilangnya kereaktifan optik akan berlalu sama dengan pertukaran deuteriumnya. Jika senyawa analognya yang mengandung D dan bukannya H mengalami pertukaran H₂O maka terdapat gejala/ pengaruh isotopik kinetik pada perbandingan laju bagi kedua senyawa tersebut.

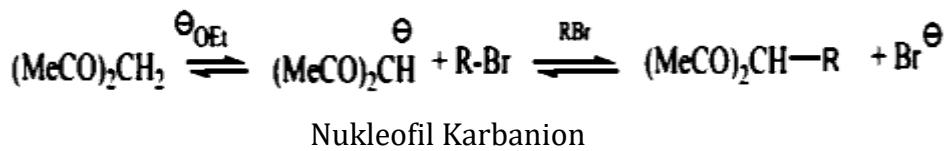


Pertukaran deuterium

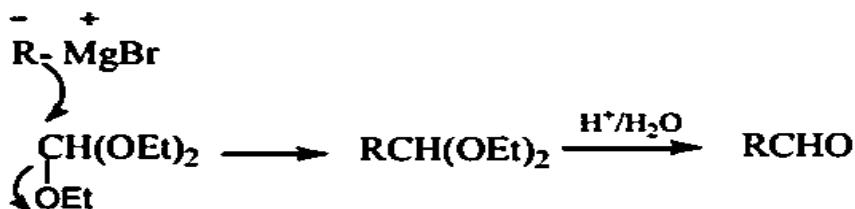
b. Nukleofil Karbanion

Baik karbanion biasa maupun senyawa organologam misalnya pereaksi Grignard, merupakan nukleofil kuat sebagaimana terlihat pada reaksi-reaksi penambahan dengan C-O dengan demikian dalam reaksi-reaksi pemindahannya cenderung dipakai jejak SN2.

Karbanion-karbanion yang bermanfaat dalam arti preparatif adalah yang diturunkan dari $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$, β ketoester, 1,3 (β) diketon



Sifat SN2 dalam proses tersebut telah dikukuhkan secara kinetic dan dalam beberapa hal dibuktikan dengan terjadinya pembalikan konfigurasi pada atom karbon yang diserang dalam RBr diatas. Produk teralkilasi tetap mengandung hidrogen asam dan proses tersebut dapat diulang agar menghasilkan produk dialkil, $(\text{MeCO})_2\text{CRR}'$. Alkilasi yang berfaedah sintetik dapat pula dilakukan pada anion astilida. Preaksi-preaksi Grignard dapat pula bertindak sebagai sumber karbon negatif dalam reaksi-reaksi pemindahan misalnya dalam reaksi berguna sintetik dengan trietoksimetana menghasilkan asetal dan kemudian aldehyda induknya.



Trietoksimetana menghasilkan asetal dan kemudian aldehyda induknya

UJI KOMPETENSI

A. PILIHAN BERGANDA

- 1) Gugus fungsi Aldehid dan Keton secara berurut, yaitu:
 - a) -CO dan -CO-
 - b) -CO- dan CHO
 - c) -CHO dan CO-
 - d) -C- dan -CO-
 - e) -C- dan -C-

Jawaban : C

- 2) Sifat Asam Karboksilat yaitu....
 - a) Asam Kuat
 - b) Asam Lemah
 - c) Basa Lemah
 - d) Basa Kuat
 - e) Asam pekat

Jawaban : B

- 3) Asam Oksalat merupakan Contoh Asam Dwifungsi dengan Rumus Struktur....
 - a) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
 - b) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
 - c) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 - d) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{}12\text{COOH}$
 - e) COOH

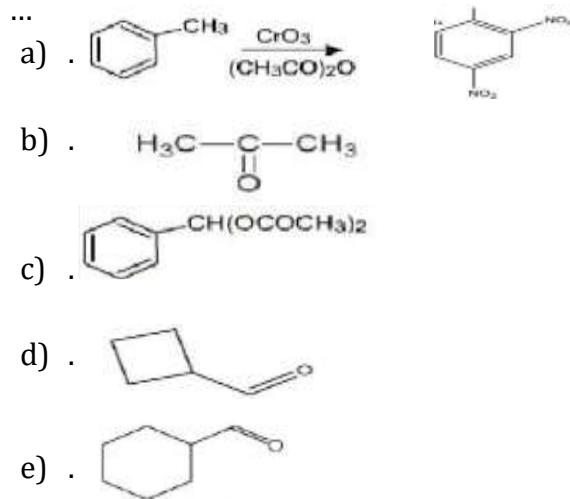
Jawaban : C

- 4) Senyawa aldehid dan keton memiliki titik didih yang lebih rendah daripada alcohol dengan jumlah atom C yang sama. Hal tersebut dipengaruhi oleh....
 - a) Adanya ikatan hidrogen pada aldehid dan keton
 - b) Tidak adanya ikatan hidrogen pada aldehid dan alcohol
 - c) Tidak adanya ikatan hidrogen pada alcohol

- d) Tidak adanya ikatan hidrogeen pada aldehid dan keton
- e) Tidak adanya ikatan hidrogen pada keton

Jawaban: D

- 5) Oksidasi toluena berikut akan menghasilkan



Jawaban : A

- 6) Pada $\text{CH}_3\text{-CO CH}_2(\alpha)\text{ OC-CH}_3$ memiliki keasaman hidrogen alfa sebesar....
- a) 9
 - b) 10
 - c) 11
 - d) 12
 - e) 13

Jawaban : A

- 7) Berikut adallah beberapa sifat dari mekanisme keasaman hidrogen alfa
- 1) Keasaman H tergantung dari keelektronegatifaan dari gugus yang ada di sekeliling atom H
 - 2) Keasaman H tidak bergantung pada gugus apapun

- 3) Apabila $\text{H}\alpha$ semakin asam, maka akan lebih reaktif (cenderung) membentuk enolat
- 8) Dari pernyataan diatas, manakah yang termasuk sifat dari mekanisme keasaman hidrogeen alfa yang benar....
 - a) 1
 - b) 2
 - c) 3
 - d) 1 dan 2
 - e) 1 dan 3

Jawaban E

- 9) Hasil yang akan diperoleh dari hasil metilasi (alkilasi) dan setilasi (asilasi) dihidrolisis akan memperoleh....
 - a) Keton
 - b) Garam ammonium
 - c) Ketena/enon
 - d) Keton dan garam ammonium
 - e) Alcohol

Jawaban: D

- 10) Salah satu senyawa yang mempunyai $\text{H}\alpha$ diantara oleh dua gugus karbonil dan menjadi sangat reaktif bahkan menjadi penghasil enolat yang baik adalah....
 - a) Ester malanoat
 - b) Ester asetat
 - c) Ester borat
 - d) Ester fosfit
 - e) Ester aseto asetat

Jawaban : A

B. ESSEY .

- 1) Jelaskan Perbedaan antara Aldehid dan Keton ?

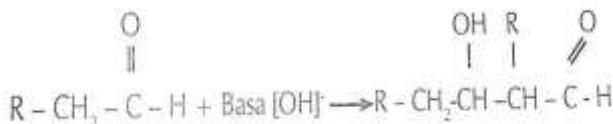
Jawab :

Perbedaan antara aldehid dan keton adalah penempatan gugus karbonil dalam molekul. Aldehida merupakan senyawa organik di mana gugus karbonil melekat ke atom karbon di ujung rantai karbon. Sedangkan keton merupakan senyawa organik di mana gugus karbonil terikat pada atom karbon dalam rantai karbon. Dalam nomenklatur, aldehid memiliki akhiran - al dan keton akhiran adalah -on. Dalam molekul dimana aldehid adalah gugus fungsional, karbon karbonil diberikan nomor satu pada nomenklatur. Dalam keton, rantai diberi nomor dengan cara memberikan nomor serendah mungkin pada karbon karbonil (tidak akan mendapatkan nomor satu di setiap kesempatan).

- 2) Apa yang dimaksud dengan kondensasi aldol?

Jawab :

Kondensasi aldol adalah penggabungan antara dua aldehid yang sama-sama mempunyai $\text{H}\alpha$ atau salah satu mempunyai $\text{H}\alpha$ menghasilkan produk aldol (aldehid dan alcohol) dengan reaksi



- 3) Sebutkan 3 macam jenis intermediet dalam senyawa organik!

Jawab :

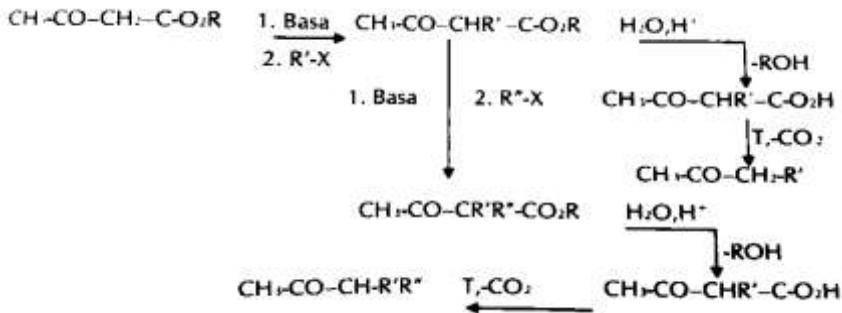
Ion karbonium : R^+ (contoh metil karbonium : H_3C^+)

Ion karnanion : R^- (contoh metil karbanion : H_3C^-)

Radikal bebas : $\text{R}\cdot$ (contoh radikal metil : $\text{H}_3\text{C}\cdot$)

4) Tuliskan mekanisme reaksi alkilasi ester asetat!

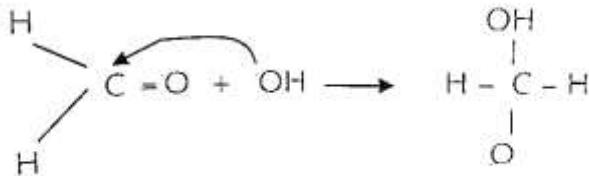
Jawab:



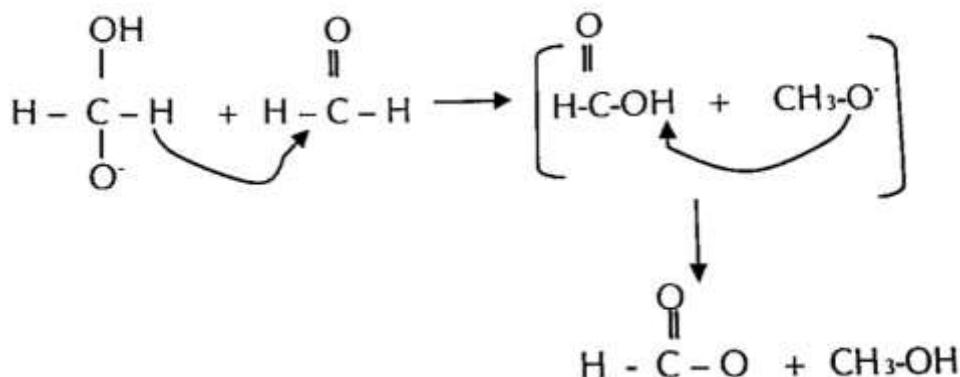
5) Tuliskan mekanisme reaksi canizaro pada formaldehid!

Jawab:

Serangan HO^- terhadap karbonil.

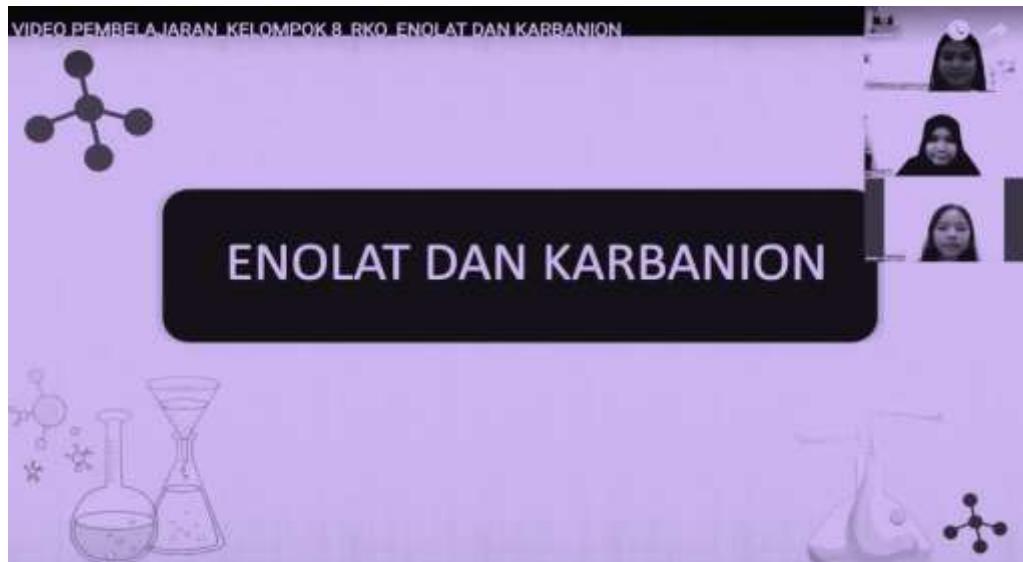


Transfer hibrida ke aldehid yang lain



VIDEO PEMBELAJARAN ENOLAT DAN KARBANION

<https://youtu.be/TauZlSlEbho>



LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

I. JUDUL PERCOBAAN PROYEK MINI RISET:

“PEMBUATAN DIBENZILASETON MELALUI KONDENSASI ALDOL”

1) Tujuan

- Untuk membuat dibenzilaseton melalui kondensasi aldol dengan mereaksikan dibenzilaldehid dan aseton.
- Untuk mengetahui massa dan menghitung yield dari suatu percobaan.

2) Alat Dan Bahan

A. Alat-Alat :

- | | | |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| - Erlenmeyer | - Beaker Glass | - Corong |
| Buncher | - Kertas Saring | |
| - Neraca Analitik | - Tabung Reaksi | - Cawan petri - |
| Ice Bath | | |
| - Desikator | - Oven | |

B. Bahan

- | | |
|-----------|---------------|
| - NAOH | - Benzaldehid |
| - Aseton | - Alkohol 96% |
| - Aquades | |

3) Prosedur Percobaan

- 1) Ditimbang 1,3 gram NaOH di dalam beaker glass.
- 2) Ditambahkan 15 mL aquades dan diaduk menggunakan pengaduk kaca sampai larut.
- 3) Diletakkan di tempat es.
- 4) Ditambahkan 10 mili alkohol 96% dan diaduk (campuran I).
- 5) Dituang campuran II ke dalam campuran I.
- 6) Dibilas dengan sedikit alkohol 96%.
- 7) Diaduk pada suhu dingin (tempat es) kurang lebih 10 menit.

- 8) Disaring endapan dengan buncher.
- 9) Dibilas menggunakan 50 mL aquades agar endapan tersaring semua.
- 10) Dimasukkan kristal ke dalam beker glass.
- 11) Ditambahkan 10 ml alkohol 96% dan diaduk.
- 11)Disaring lagi dengan kertas saring (kertas saring ditambah cawan sudah ditara) dengan vakum.
- 12)Dibilas beaker dengan 10 mL alkohol 96%.
- 13)Diletakkan kristal dan kertas saring di cawan.Di oven selama kurang lebih 10 menit.
- 14)Di desikator kemudian ditimbang.
- 15)Dihitung besarnya yield

4) Gambar Settingan Alat Percobaan Proyek Mini Riset

5) HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Pengamatan.

B. Pembahasan

C. Kesimpulan

D. Saran

6) PRESENTASI KELOMPOK HASIL PROYEK PERCOBAAN MINI RISET



II. TUGAS PROYEK

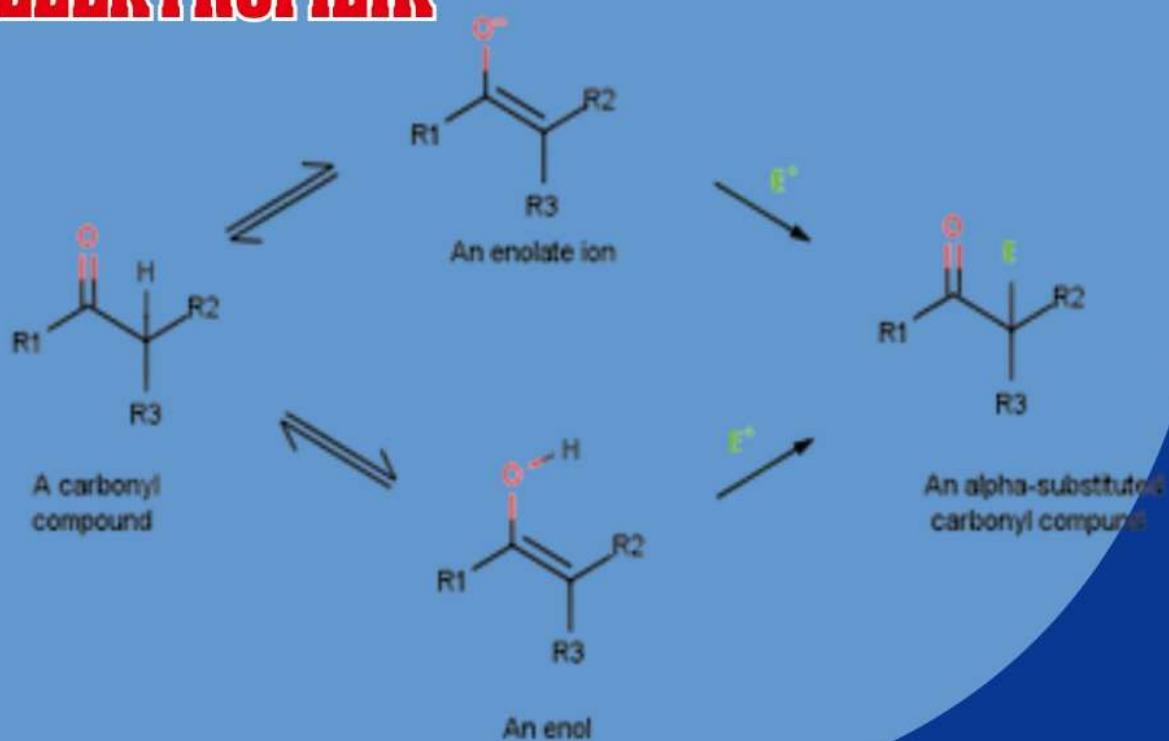
Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Enolat dan Karbanion pada e-Modul-5 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-5 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-5 ini.

GLOSARIUM

- **Enolat** : adalah karbanion yang spesifik yaitu karbanion yang berada pada posisi atau 2 dari suatu karbonil atau di apit oleh dua gugus karbonil.
- **Ester asetoasetat**: adalah suatu senyawa dengan yang diantar oleh dua gugus karbonil sehingga akan mengalami reaksi yang analog dengan ester aseto asetat.
- **Ester malonat**: adalah salah satu senyawa yang mempunyai $\text{H}\alpha$ diantara oleh dua gugus karbonil sehingga sangat reaktif sebagai penghasil enolat adalah satu alat yang lebih tangguh yang dimiliki oleh ahli kimia organik sintetik ialah reaksi antara suatu enolat dan alkil halida. Dalam sub - bab ini akan ditekankan alkilasi dari ester malonat ada umumnya produk akhir dari alkilasi ester malonat adalah asam asetat tersubtitusi α .
- **Halogenasi alfa pada keton**: adalah reaksi substitusi alfa yang khas dan berlangsung melalui pembentukan intermediet enol yang dikatalisis asam.
- **Hidrogen alfa ($\text{H}\alpha$)**: adalah atom yang posisinya pada kedudukan α atau 2 dari suatu gugus karbonil. Keasaman H tergantung dari keelektronegatifan dari atom atau gugus yang ada disekelilingnya atom H yang dapat menarik elektron baik secara induksi maupun resonansi.
- **Karbanion**: adalah suatu nukleofili karbon, yang dapat mengadisi atom karbonil. Senyawa karbonil yang mempunyai atom hidrogen pada karbon alfa dapat mengadakan interkonversi yang cepat dengan bentuk enol-nya (e + ol, suatu alcohol tak jenuh).
- **Kondensasi aldol**: adalah penggabungan antara dua aldehid yang sama - sama mempunyai $\text{H}\alpha$ atau salah satu mempunyai $\text{H}\alpha$ menghasilkan produk aldol (aldehid dan alkohol).
- **Reaksi alkilasi**: adalah khas penukar gantian $\text{SN}2$ oleh suatu nukleofil. Metil halida dan alkil halida primer memberikan rendeman terbaik, sementara alkil halida sekunder memberikan rendeman yang lebih rendah karena adanya reaksi eleminasi yang menyaingi.



REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK



<https://youtu.be/xvMSkrI1Pdo>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN MATAKULIAH (CP_MK)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-6 Pokok Bahasan Reaksi Subsitusi Elektrofilik disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi Pokok Bahasan Reaksi Subsitusi Elektrofilik

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_5)	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa mampu menjelaskan aturan penulisan mekanisme reaksi kimia organic
		Mampu menjelaskan reaksi substitusi elektrofilik
		Mampu menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik
		Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik unimolekuler (SE1)

	Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik bimolekuler (SE2) Mampu membandingkan dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik Mampu membandingkan kereaktifan benzena dalam reaksi substitusi elektrofilik Mampu membandingkan efek substituen (gugus penarik elektron dan pendorong elektron)
Sub CP_MK (KU)	Terampil mempediksi mekanisme reaksi halogenasi , reaksi nitrasi, mekanisme reaksi sulfonasi, mekanisme reaksi alkilasi, mekanisme reaksi asilasi, mekanisme reaksi hidrolasi Terampil memprediksi mekanisme reaksi Friedel-Crafts Terampil menggambarkan diagram energi reaksi subsitusi unimolekuler (SE1) dan bimolekuler (E2), memposisikan kompleks transisi dan zat antara serta dalam perhitungan energy reaksi
Sub CP_MK (KK)	Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link dalam pembelajaran Reaksi subsitusi elektrofilik Dengan penuh keterampilan merancang proyek percobaan dalam reaksi subsitusi elektrofilik
Sub CP_MK (S)	Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama

Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi subsitusi elektrofilik

Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat projek **video pembelajaran** materi reaksi subsitusi elektrofilik lengkap **web/link**

Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok

MATERI POKOK BAHASAN

REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

Reaksi substitusi melibatkan penggantian satu kelompok gugus fungsional dalam suatu molekul oleh suatu gugus fungsional yang lain. Reaksi substitusi dalam kimia organik dapat diklasifikasikan sebagai reaksi substitusi elektrofilik atau nukleofilik, tergantung pada reagen yang terlibat. Reaksi substitusi nukleofilik biasa terjadi pada senyawa jenuh, seperti alkana dan turunannya, semisal alkil halida, sedangkan substitusi elektrofilik sering terjadi pada senyawa aromatik.

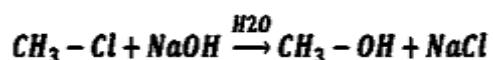
Reaksi substitusi nukleofilik melibatkan suatu reagen nukleofil dengan suatu substrat yang memiliki bagian molekul bermuatan positif atau parsial positif (elektrofil). Bagian tersebut dihasilkan dari adanya perbedaan keelektronegatifan pada ikatan dengan suatu kelompok gugus fungsi lain yang lebih ektronegatif yang kemudian akan dilepaskan sebagai gugus pergi. Bentuk paling umum dari reaksi substitusi nukleofilik sebagai berikut.

1. REAKSI SUBSTITUSI

Reaksi substitusi melibatkan penggantian satu kelompok gugus fungsional dalam suatu molekul oleh suatu gugus fungsional yang lain. Reaksi substitusi dalam kimia organik dapat diklasifikasikan sebagai reaksi substitusi elektrofilik atau nukleofilik, tergantung pada reagen yang terlibat. Reaksi substitusi nukleofilik biasa terjadi pada senyawa jenuh, seperti alkana dan turunannya, semisal alkil halida, sedangkan substitusi elektrofilik sering terjadi pada senyawa aromatik. Reaksi substitusi nukleofilik melibatkan suatu reagen nukleofil dengan suatu substrat yang memiliki bagian molekul bermuatan positif atau parsial positif (elektrofil). Bagian tersebut dihasilkan dari adanya perbedaan keelektronegatifan pada ikatan dengan suatu kelompok gugus fungsi lain yang lebih ektronegatif yang kemudian akan dilepaskan sebagai gugus pergi. Bentuk paling umum dari reaksi substitusi nukleofilik sebagai berikut :



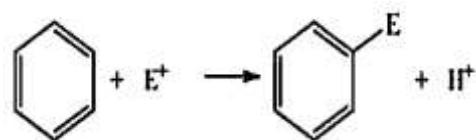
Nukleofil (Nu^-) dengan menggunakan PEB-nya ($:$) menyerang substrat (R-LG) dan membentuk ikatan baru (R-Nu), sedangkan gugus lain yang tadinya diikat substrat dilepas dengan membawa elektron ikatannya yang kemudian disebut sebagai gugus pergi (X^-). Sebagai contoh, reaksi substitusi nukleofilik terjadi pada reaksi metil klorida dengan natrium hidroksida untuk menghasilkan metil alkohol dan natrium klorida.



Dalam reaksi ini, ion hidroksida dari natrium hidroksida berperan sebagai nukleofil. Sementara itu, karbon pada metil klorida yang mengikat atom klor bermuatan parsial positif yang diakibatkan atom klor yang sangat elektronegatif sehingga awan elektron tertarik ke atom Cl. Ion hidroksida dengan PEB-nya kemudian menyerang karbon yang mengikat atom klor dan menggantikan atom klor pada metil klorida menghasilkan metil alkohol.

Jika pada reaksi substitusi nukleofil, gugus pergi digantikan oleh suatu nukleofil; pada reaksi substitusi elektrofilik, gugus pergi digantikan oleh suatu elektrofil. Pada umumnya, reaksi substitusi elektrofilik terjadi pada senyawa-senyawa aromatik, seperti benzena atau benzena tersubstitusi. Reaksi ini sangat penting dalam kimia organik, baik dalam industri maupun di laboratorium. Reaksi ini memungkinkan pembuatan senyawa-senyawa aromatik tersubstitusi oleh berbagai gugus fungsional. Pada reaksi substitusi elektrofilik, umumnya sebuah atom, biasanya hidrogen, yang terikat pada sistem aromatik digantikan dengan suatu elektrofil. Benzena memiliki rumus kimia C_6H_6 yang terdiri atas enam atom karbon yang membentuk cincin dengan masing-masing atom karbon mengikat satu atom hidrogen. Berdasarkan hasil analisis, elektron-elektron $\pi(\text{pi})$ yang terdapat pada benzena dapat terdelokalisasi (tidak terlokasi atau tidak menempati satu posisi tertentu yang tetap).

Adanya delokalisasi elektron pada benzena ini menyebabkan ikatan pada benzena menjadi stabil. Reaksi adisi terhadap benzena akan mengakibatkan hilangnya delokalisasi elektron yang pada akhirnya akan menurunkan tingkat kestabilan benzena. Hal inilah yang mengakibatkan benzena tidak dapat diadisi. Di lain sisi, adanya delokalisasi elektron juga mengakibatkan benzena menjadi kaya akan elektron sehingga cincin benzena dapat diserang oleh elektrofil. Berbeda dengan reaksi adisi, pada reaksi substitusi elektrofilik, sistem delokalisasi elektron tetap dapat dipertahankan. Secara umum, substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik (benzena) dapat digambarkan sebagai berikut.



Subsitusi elektrofilik pada senyawa aromatik (benzene)

Beberapa contoh reaksi substitusi elektrofilik yang terjadi pada benzena, seperti nitrasi, sulfonasi, halogenasi, alkilasi, dan asilasi, dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel 1. Reaksi Subsitusi Elektrofilik Terhadap Benzen

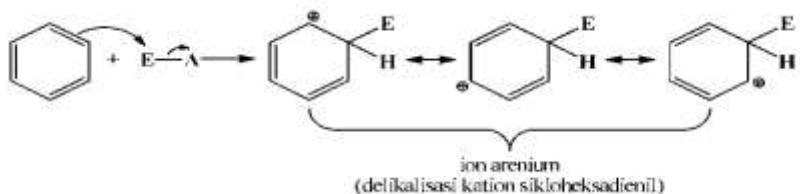
Reaksi	Reagen	Elektrofil	Produk Reaksi
Nitrasι	HNO ₃ dengan H ₂ SO ₄	NO ₂ ⁺ yang terbentuk setelah asam nitrat terprotonasi melepaskan air (H ₂ O)	
Sulfonasi	H ₂ SO ₄ atau SO ₃ dengan H ₂ SO ₄	SO ₃	
Halogenasi	Cl ₂ dengan Fe atau FeCl ₃	Cl ⁺ yang terbentuk setelah asam Lewis mengikat Cl ⁻	
	Br ₂ / Fe or FeBr ₃	Br ⁺ yang terbentuk setelah asam Lewis mengikat Br ⁻	
Alkilasi	R-Cl dengan AlCl ₃	R ⁺ yang terbentuk setelah asam Lewis mengikat Cl ⁻	
	R-OH dengan H ⁺	R ⁺ yang terbentuk setelah alkohol terprotonasi melepaskan air (H ₂ O)	
	C=C dengan H ⁺	R ⁺ yang terbentuk karena protonasi alkena	
Asilasi	RCOCl dengan AlCl ₃	RCO ⁺ yang terbentuk setelah asam Lewis mengikat Cl ⁻	
	RCO ₂ COR dengan AlCl ₃	RCO ⁺ yang terbentuk setelah asam Lewis mengikat RCO ₂ ⁻	

Reaksi-reaksi tersebut juga dapat berlangsung pada benzena tersubstitusi. Akan tetapi, substituen yang terikat pada cincin benzena dapat memengaruhi reaktivitas cincin dalam reaksi substitusi elektrofilik serta menentukan posisi terikatnya elektrofil. Substituen umumnya dapat dibagi menjadi dua kelompok, yaitu yang mengaktifkan dan mendeaktifkan cincin aromatik.

Kelompok substituen pengaktif cincin dapat menyumbangkan elektron ke dalam sistem cincin benzena dengan efek induksi atau efek

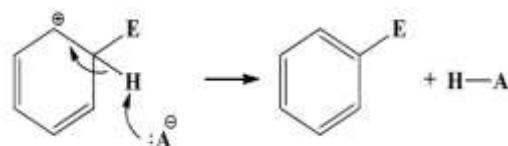
resonansi. Hal ini membuat cincin menjadi lebih kaya elektron sehingga lebih reaktif terhadap reaksi substitusi elektrofilik. Beberapa substituen pengaktif cincin (gugus pendorong elektron) adalah gugus -OH, -OR, -NR₂, dan sebagainya. Kepadatan elektron yang disumbangkan ke dalam sistem cincin tidak didistribusikan secara merata di seluruh cincin benzena, tetapi terkonsentrasi pada atom 2, 4, dan 6. Oleh karena itu, elektrofil akan menempati posisi orto (**o**) atau para (**p**) dari substituen pertama terkecuali pada substituen berupa gugus halida, elektrofil akan menempati posisi orto (**o**) atau para (**p**) meskipun gugus halida merupakan gugus penarik elektron.

Bukti eksperimental menunjukkan bahwa elektrofil menyerang sistem elektron π dalam benzena membentuk ion arenium. Elektrofil mengambil dua elektron benzena membentuk ikatan sigma dan gan salah satu atom karbon dari cincin benzene.



Pembentukan Ion Arenium pada Reaksi Substitusi Elektrofilik

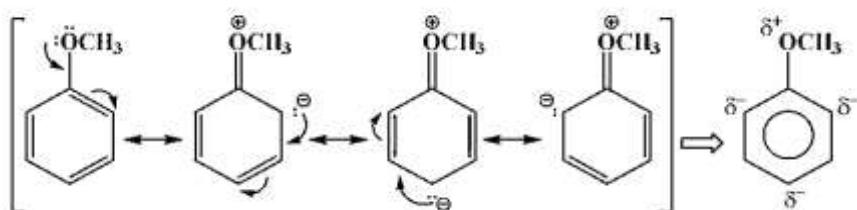
Setelah itu, proton terlepas dari atom karbon ion arenium yang mengikat elektrofil. Proses ini memulihkan sifat aromatisitas cincin benzena. Dari kedua langkah tersebut, langkah pembentukan ion arenium merupakan tahap penentu laju pada reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatik



Elektrofilik senyawa aromatik

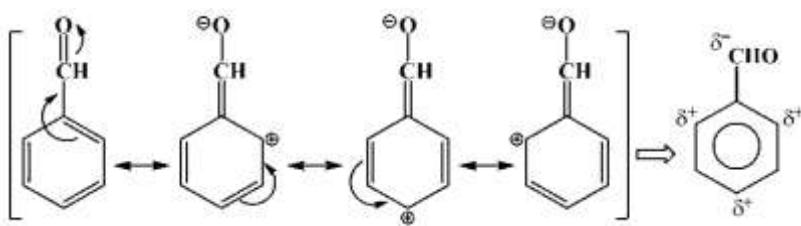
2. REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

Selain pada benzena, reaksi substitusi elektrofilik juga dapat terjadi pada benzena tersubstitusi. Substituen yang terikat pada cincin benzena dapat memengaruhi reaktivitas cincin terhadap reaksi substitusi elektrofilik dan menentukan posisi elektrofil pada cincin. Terdapat dua kelompok substituen, yaitu kelompok yang dapat membuat cincin lebih reaktif daripada benzena yang disebut sebagai gugus pengaktif cincin atau gugus pendorong elektron dan kelompok yang dapat membuat cincin menjadi kurang reaktif daripada benzena yang disebut sebagai gugus pendeaktivasi cincin atau gugus penarik elektron. Gugus pendorong elektron yang memiliki PEB (contohnya -OCH₃, -NH₂) dapat mengaktifkan cincin aromatik dengan meningkatkan kerapatan elektron pada cincin melalui efek resonansi. Efek resonansi ini menghasilkan kerapatan elektron pada posisi orto- dan para- sehingga posisi ini lebih bersifat nukleofil. Oleh karena itu, keberadaan gugus pendorong elektron akan cenderung mengarahkan elektrofil pada posisi orto (**o**) dan para (**p**).



Gugus pendorong electron

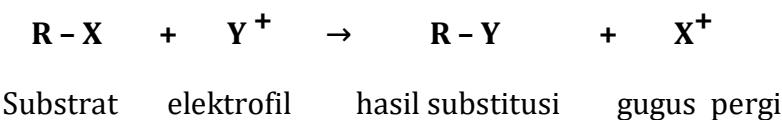
Adapun gugus penarik elektron yang memiliki ikatan pada heteroatom yang elektronegatif (contohnya -C=O, -NO₂) dapat mendeaktivasi cincin dengan menarik kerapatan elektron pada cincin melalui efek resonansi. Efek resonansi ini menyebabkan posisi orto- dan para- kekurangan elektron sehingga tidak reaktif terhadap elektrofil. Oleh karena itu, keberadaan gugus penarik elektron akan cenderung mengarahkan elektrofil pada posisi meta (**m**).



Gugus penarik elektron

3. MEKANISME REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

Perbedaan mekanisme reaksi substitusi elektrofilik dengan mekanisme reaksi substitusi nukleofilik, terletak pada spesies penyerang dan gugus pergi. Pada reaksi substitusi elektrofilik, spesies penyerang dan gugus perginya adalah suatu elektrofil (asam menurut konsep Lewis). Pada dasarnya perubahan yang terjadi pada reaksi substitusi elektrofilik adalah suatu elektrofil (asam menurut konsep Lewis) membentuk sebuah ikatan baru dengan atom karbon substrat dan salah satu substituen pada karbon tersebut lepas tanpa membawa pasangan elektronnya. Elektrofilinya dapat berupa ion positif, atau ujung positif suatu dipol, atau dipol terinduksi. Secara umum persamaan reaksinya dapat dituliskan sebagai berikut:



4. SUBSTITUSI ELEKTROFILIK SENYAWA ALIFATIK

1) Mekanisme reaksi substitusi elektrofilik senyawa alifatik

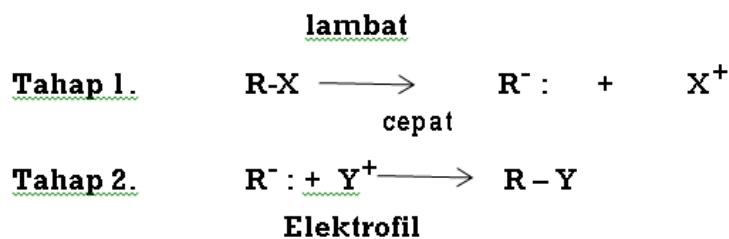
Kemampuan melepaskan proton sangat menentukan kereaktifan senyawa alifatik dalam substitusi elektrofilik. Oleh karena itu gugus pergi yang paling banyak dijumpai dalam substitusi elektrofilik senyawa alifatik adalah proton. Senyawa yang mudah

mengalami reaksi substitusi elektrofilik, contohnya: atom hidrogen yang terikat pada atom karbon yang berposisi alpha ($C\alpha$) terhadap gugus karbonil atau atom hidrogen yang terikat pada atom karbon pada alkuna terminal ($RC \equiv CH$) mudah dilepaskan sebagai proton. Sedangkan atom hidrogen pada alkana sukar dilepaskan sebagai proton, sehingga alkana sukar mengalami reaksi substitusi elektrofilik.

Pada reaksi substitusi elektrofilik dikenal empat macam mekanisme yaitu: SE_1 , SE_2 (depan), SE_2 (belakang) dan SE_i . SE_1 adalah substitusi elektrofilik unimolekuler sedangkan SE_2 dan SE_i adalah substitusi elektrofilik bimolekuler.

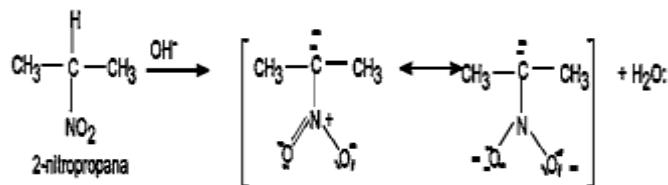
2) Mekanisme substitusi elektrofilik unimolekuler (SE_1)

Mekanisme reaksi substitusi elektrofilik unimolekuler (SE_1) terdiri dari dua tahap, yaitu tahap ionisasi yang berlangsung lambat dan merupakan tahap penentu laju reaksi, dan tahap penggabungan karbanion dengan elektrofil yang berlangsung cepat.

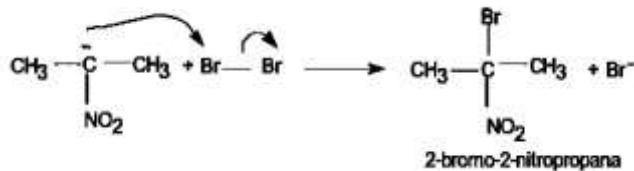


Laju reaksi yang mengikuti mekanisme SE_1 tidak dipengaruhi oleh konsentrasi elektrofil karena tahap penentu laju reaksi adalah tahap ionisasi (pembentukan karbanion). Contohnya adalah reaksi brominasi pada atom karbon yang mengikat gugus penarik elektron yang dikatalisis oleh basa. Pada reaksi brominasi 2-nitropropana, laju reaksi tidak dipengaruhi oleh konsentrasi brom tetapi hanya dipengaruhi oleh konsentrasi 2-nitropropana.

Tahap 1 :



Tahap 2 :

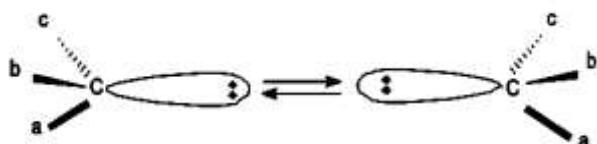


Produk reaksi yang mengikuti mekanisme $\text{S}_{\text{E}1}$ dapat menghasilkan produk dengan mempertahankan konfigurasi semula (retensi), atau rasemisasi, atau pembalikan konfigurasi (inversi) sebagian, tergantung pada faktor-faktor kestabilan karbanion, konsentrasi elektrofil, kekuatan elektrofil, dan konfigurasi karbanion.

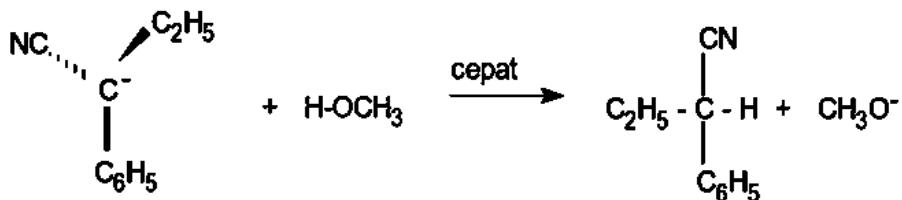
Reaksi akan menghasilkan produk rasemisasi jika :

- Karbanion terstabilkan oleh delokalisasi dan konsentrasi elektrofil rendah atau kekuatan elektrofilnya rendah,
- Karbanion berstruktur datar dan muatan negatif terdelokalisasi sehingga elektrofil dapat menyerang karbanion dari kedua sisi,
- Karbanion berstruktur tetrahedral tetapi membentuk campuran kesetimbangan anion enantiomeric dengan laju yang lebih cepat daripada laju pembentukan produk.

Karbanion yang berstruktur tetrahedral digambarkan sebagai berikut:



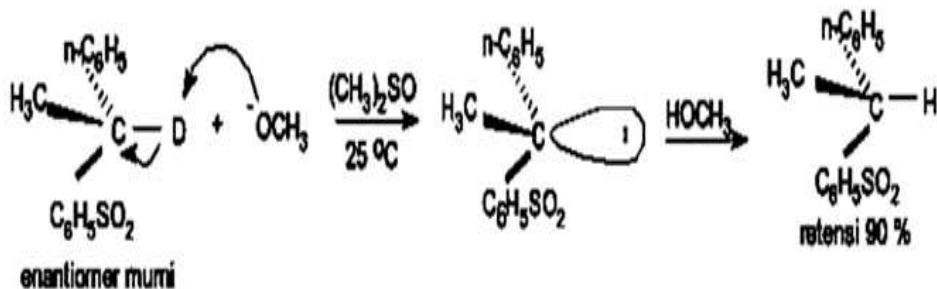
Contoh reaksi SE1 yang menghasilkan campuran rasematis adalah reaksi antara anion 2-fenil-2-sianobutanoat dengan methanol



Reaksi SE1 yang berlangsung dengan mempertahankan konfigurasi semula (retensi) dapat terjadi dengan dua cara:

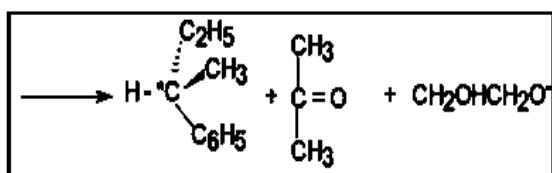
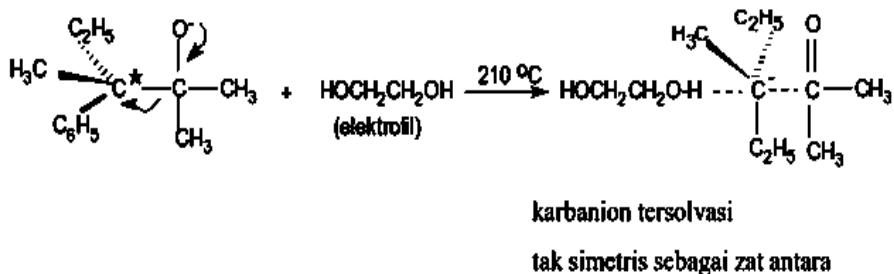
- 1). Karbanion berstruktur datar dan tersolvasi secara tidak simetris oleh elektrofil pada sisi yang sama dengan kedudukan gugus pergi,
- 2). Karbanion berstruktur tetrahedral dan elektrofil terikat sebelum karbanion berubah ke struktur enantiomernya.

Contoh reaksi SE1 yang berlangsung dengan mempertahankan konfigurasi semula adalah



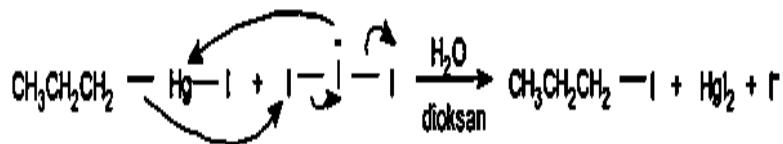
Reaksi SE1 yang menghasilkan produk dengan pembalikan konfigurasi (inversi) terjadi pada sistem dengan karbanion berstruktur datar dan tersolvasi secara tidak simetris sebagai zat antara (intermediate). Anion ini tersolvasi pada sisi yang sama dengan kedudukan gugus pergi oleh molekul yang terbentuk dari gugus pergi dan elektrofil menyerang dari sisi yang berlawanan.

Contoh: Reaksi antara anion 3-fenil-2,3-dimetil-2-pentanol dengan etilena glikol.

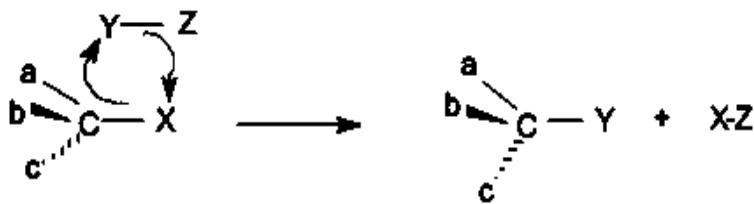


3) Mekanisme substitusi elektrofilik bimolekuler (SE_2 dan SE_i)

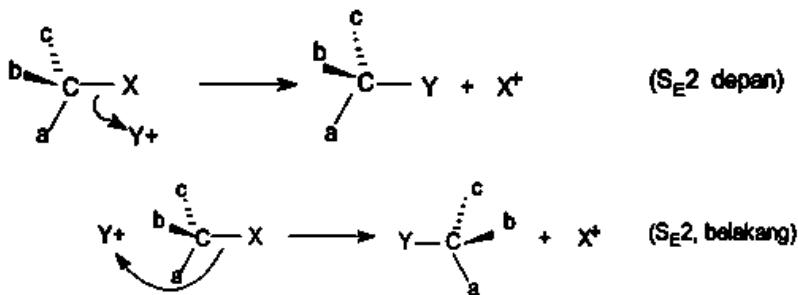
Mekanisme reaksi substitusi elektrofilik bimolekuler pada senyawa alifatik terjadi melalui pemutusan ikatan antara gugus pergi dengan substrat dan pembentukan ikatan baru antara elektrofil dengan substrat berlangsung dalam waktu yang bersamaan. Oleh karena itu laju reaksi dipengaruhi oleh konsentrasi elektrofil dan substrat. Contohnya adalah reaksi perubahan alkil merkuri iodide menjadi alkil iodida dengan elektrofil ion triiodida dengan mekanisme sebagai berikut:



Pada mekanisme SE_2 , ada dua kemungkinan arah serangan elektrofil terhadap substrat, yaitu dari arah depan, yang disebut dengan SE_2 (depan) dan dari arah belakang, yang disebut dengan SE_2 (belakang) dapat digambarkan sebagai berikut:



Apabila reaksi terjadi pada substrat kiral maka akan terbentuk hasil reaksi dengan mempertahankan konfigurasi semula (retensi) pada mekanisme S_E2 (depan), dan terjadi pembalikan konfigurasi (inversi) pada mekanisme S_E2 (belakang). Jika elektrofil menyerang substrat dari arah depan ada kemungkinan mekanisme yang ketiga, yaitu salah satu bagian elektrofil membantu lepasnya gugus pergi dan dalam waktu yang bersamaan terbentuk ikatan baru dengan substrat.

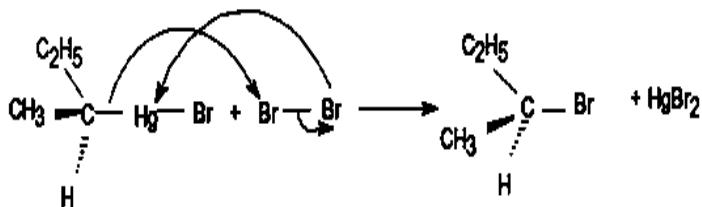


Mekanisme ini disebut dengan mekanisme S_Ei dan menghasilkan produk dengan mempertahankan konfigurasi semula (retensi).

Ketiga mekanisme reaksi substitusi elektrofilik bimolekuler tersebut [S_E2 (depan), S_E2 (belakang) dan S_Ei] sukar dibedakan. Ketiganya hanya dapat dibedakan dengan mengakaji secara mendalam aspek stereokimianya.

Kebanyakan reaksi substitusi elektrofilik bimolekuler (orde kedua) menghasilkan produk dengan mempertahankan konfigurasi semula. Hal ini berarti bahwa pada umumnya reaksi

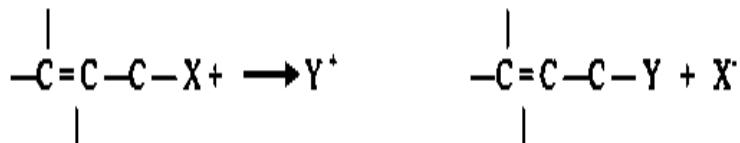
berlangsung dengan mekanisme dimana elektrofil menyerang substrat dari arah depan, SE_2 (depan) atau SE_i .



Kenyataan ini berlawanan dengan mekanisme SN_2 . Pada mekanisme SN_2 , nukleofil menyerang atom karbon yang mengikat gugus pergi, sedangkan pada mekanisme SE_2 elektrofil menyerang elektron yang mengikat atom karbon dan gugus pergi. Oleh karena itu reaksi berlangsung lebih cepat jika elektrofil menyerang substrat dari sisi yang sama dengan kedudukan gugus pergi daripada sebaliknya karena adanya halangan sterik.

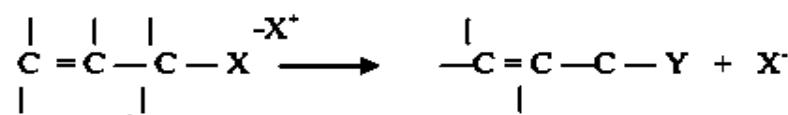
4) Substitusi elektrofilik yang disertai dengan perpindahan ikatan rangkap

Penataan ulang akan terjadi pada produk reaksi, jika reaksi substitusi elektrofilik terjadi pada substrat alilik.

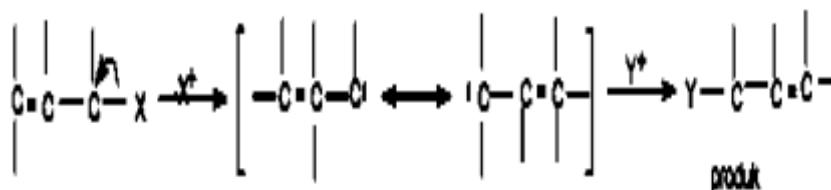


Mekanisme pembentukan produk yang mengalami penataan ulang tersebut dapat terjadi dengan dua cara yaitu:

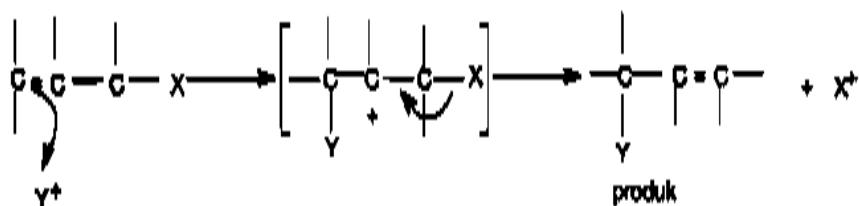
- Reaksi berlangsung seperti pada mekanisme $SE1$, dimana gugus pergi lepas lebih dahulu membentuk karbanion yang distabilkan oleh resonansi dan diikuti dengan serangan elektrofil



- Elektrofil Y^+ menyerang substrat lebih dahulu membentuk karbokation dan diikuti dengan lepasnya X^+ sebagai gugus pergi.



Pada umumnya penataan ulang elektrofilik alilik melibatkan hidrogen sebagai gugus pergi, meskipun juga dapat terjadi pada senyawa organologam dengan ion logam sebagai gugus pergi.



5) Hubungan antara struktur substrat dan kereaktifannya dalam substitusi elektrofilik senyawa alifatik

Pada mekanisme reaksi SE_1 , memiliki tahap penentu laju reaksi mirip seperti pelepasan proton dari suatu asam. Oleh karena itu adanya gugus-gugus pendorong elektron akan mengurangi laju reaksi dan sebaliknya gugus-gugus penarik elektron akan menambah laju reaksi. Pada mekanisme reaksi SE_2 (belakang) kereaktifan substrat seperti halnya pada mekanisme SN_2 , yaitu semakin besar gugus alkil semakin besar pula halangan steriknya sehingga laju reaksinya akan

semakin kecil. Jadi urutan kereaktifannya adalah: **Me > Et > Pr > i-Pr > neopentil.**

Pada mekanisme reaksi $\text{SE}2$ (depan) laju reaksi bergantung pada jenis reaksinya. Contohnya reaksi antara : $\text{RHgBr} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{RBr} + \text{HgBr}_2$ yang dikatalisis oleh basa diperoleh hasil seperti tercantum pada Tabel berikut :

Tabel 2.1 Laju reaksi relatif RHgBr dengan Br_2

R	Laju reaksi relatif
Me	1
Et	10,8
Iso-pr	780
t-bu	3370
iso-bu	1,24
neopentil	0,173

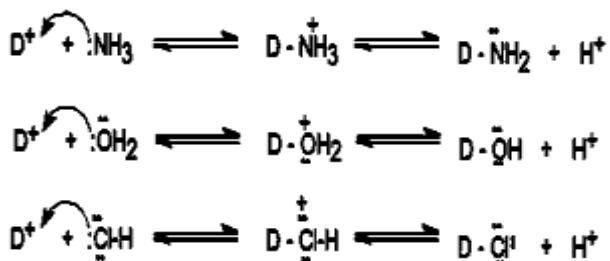
Dari tabel tersebut terlihat bahwa adanya cabang pada posisi α meningkatkan laju reaksi sedangkan cabang pada posisi β menurunkan laju reaksi. Bertambahnya laju reaksi oleh bertambahnya cabang pada posisi α karena pengaruh sifat pendorong elektron dari gugus alkil yang menstabilkan keadaan transisi yang bersifat kekurangan elektron.

Contoh-contoh reaksi substitusi elektrofilik pada senyawa alifatik:

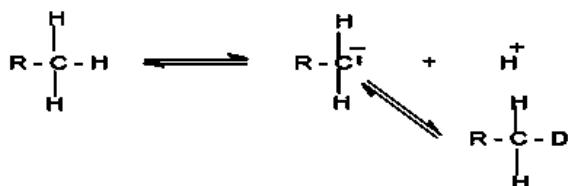
a) Reaksi substitusi hidrogen oleh deuterium atau tritium.



Substitusi hidrogen yang terikat pada atom C oleh deuterium berlangsung lebih sukar daripada substitusi hidrogen yang terikat pada N (trivalen), O atau Halogen. Hal ini disebabkan molekul-molekul NH₃, H₂O dan HX (asam halogen) memiliki pasangan elektron bebas sehingga ion deuterium dengan cepat dapat mengikatkan diri padanya.



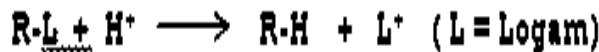
Pada alkana tidak terdapat pasangan elektron bebas, sehingga agar dapat terjadi substitusi oleh deuterium harus diawali dengan proses eliminasi.



Pemutusan ikatan C-H pada alkana memerlukan energi cukup besar, sehingga pemutusan tersebut hanya mungkin terjadi jika dibantu oleh adanya katalis atau bila ikatan C-H diperlemah oleh gugus penarik elektron. Jika atom C α mengikat gugus penarik elektron seperti -NO₂ maka ikatan C-H menjadi lemah sehingga atom H mudah dilepaskan sebagai proton. Urutan gugus-gugus penarik

elektron berdasarkan keefektifannya dalam mempermudah substitusi adalah: $\text{-NO}_2 > \text{C=O} > \text{-CN} > \text{C=O} > \text{SO}_3 > \text{-Cl}$

b) Reaksi substitusi logam dalam senyawa organologam oleh hidrogen, pola umumnya :



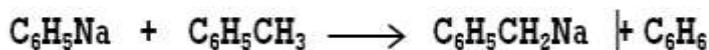
Contoh: reaksi senyawa organo-magnesium dengan air atau asam,



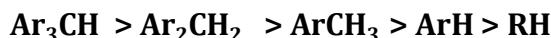
Reaksi metalasi juga termasuk dalam tipe ini.



Reaksi-reaksi berikut ini sering digunakan untuk mengukur keasaman relatif hidrokarbon.

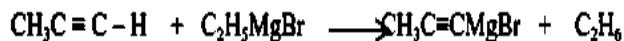


Reaksi-reaksi di atas menunjukkan bahwa urutan keasaman hidrokarbon adalah:

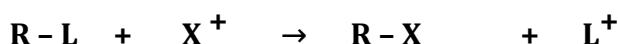


Keasaman toluena terjadi karena adanya stabilisasi resonansi pada anion yang terbentuk oleh lepasnya proton. Hidrokarbon aromatik lebih asam daripada alkana karena atom karbon sp^2 lebih elektronegatif daripada sp^3 . Umumnya dengan bertambahnya karakter s pada orbital hibrida akan menambah kestabilan pasangan elektron

dalam orbital. Alkuna terminal, yang mempunyai hidrogen yang terikat pada (atom C) orbital sp sehingga bersifat asam. Oleh karena itu alkuna terminal mudah mengalami reaksi metalasi oleh pereaksi Grignard.



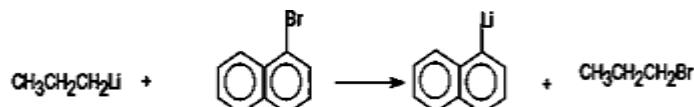
c) Reaksi substitusi logam dalam senyawa organologam oleh halogen, pola umumnya :



Senyawa organologam

Reaksi yang mengikuti tipe reaksi di atas sering dijumpai pada senyawa organolithium dan organomerkuri yang direaksikan dengan brom. Pada senyawa organomerkuri, reaksinya berlangsung lebih cepat jika ada katalis (misalnya piridina) yang membantu pembelahan heterolitik molekul brom. Senyawa alkil atau arillithium biasanya dibuat dari reaksi antara alkil litium dengan alkil atau aril halida. Reaksi tersebut memberikan hasil yang sangat baik jika atom karbon organolithium yang dihasilkan lebih dapat menstabilkan muatan negatif daripada organolithium semula.

Contoh reaksi pembuatan arillithium.



d) Reaksi karbonasi senyawa orgnologam.

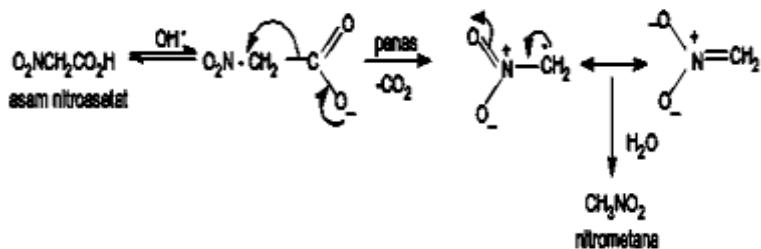
Karbonasi senyawa organologam merupakan reaksi substitusi elektrofilik pada atom C yang berikatan langsung dengan atom logam, misalnya pada reaksi:



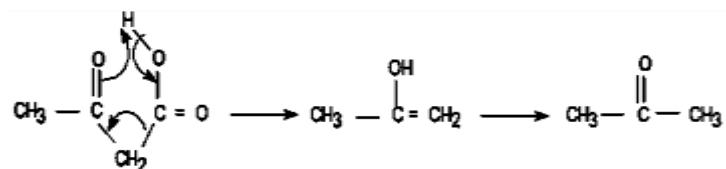
e) Reaksi dekarboksilasi pada asam karboksilat atau garam dari asam karboksilat.

Reaksi dekarboksilasi dapat terjadi pada asam-asam karboksilat yang mengikat gugus penarik elektron pada atom $C\alpha$ yang membebaskan karbodioksida. Reaksi ini melewati pembentukan zat antara karbanion yang terstabilkan oleh resonansi.

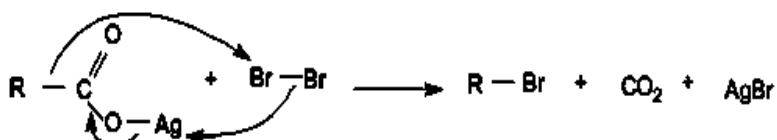
Contohnya adalah reaksi dekarboksilasi pada asam nitroasetat



Reaksi dekarboksilasi pada asam malonat dan asam-asam b-ketokarboksilat terjadi dengan mekanisme yang serupa melalui pembentukan zat-antara enolat. Kedua kelompok senyawa tersebut dapat mengalami reaksi dekarboksilasi dengan membentuk enol yang segera berubah menjadi bentuk tautomernya yang lebih stabil.



Reaksi dekarboksilasi pada garam karboksilat, misalnya terjadi pada garam perak dengan adanya brom.



f) Reaksi pemutusan ikatan karbon-karbon.

Reaksi ini terjadi dibawah pengaruh zat yang bertindak sebagai donor proton dan ditandai adanya pemutusan ikatan C-C melalui substitusi elektrofilik.

UJI KOMPETENSI

Jawablah pertanyaan dengan baik dan benar!

1. Faktor apakah yang dapat menentukan kereaktifan dalam reaksi substitusi elektrofilik senyawa alifatik?

Jawab :

2. Jelaskan tahap awal pada mekanisme reaksi SE1?

Jawab :

3. Jelaskan apa yang mempengaruhi laju reaksi yang mengikuti mekanisme SE2

Jawab :

4. Bagaimanakah akibat dari serangan terhadap substrat kiral dalam mekanisme SE2(depan)?

Jawab

5. Apakah elektrofil dari reaksi $\text{CH}_3\text{MgBr} + \text{HOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OH)Br}$?

Jawab :

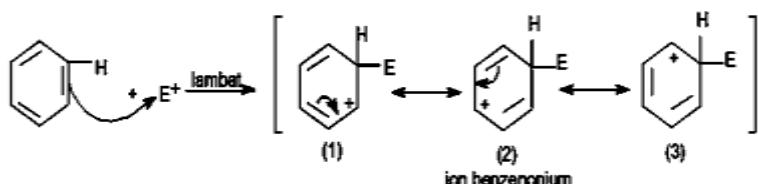
5) Substitusi Elektrofilik Senyawa Aromatik

a) Mekanisme Reaksi Substitusi Elektrofilik Senyawa Aromatik

Kerapatan elektron π yang tinggi pada inti benzena dapat menyebabkan benzena dapat menarik spesies yang bermuatan positif (elektrofil), sehingga benzena mudah sekali mengalami reaksi substitusi elektrofilik. Sebagian besar reaksi substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik berlangsung dengan mekanisme ion arenium. Dalam mekanisme ini langkah pertamanya adalah serangan elektrofil pada inti benzena menghasilkan zat antara (intermediate) bermuatan positif yang disebut dengan ion benzenonium. Pada langkah kedua terjadi proses lepasnya gugus pergi dari ion benzenonium membentuk produk. Pada mekanisme reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatik, jika spesies penyerang berupa ion positif (misalnya E^+), maka serangan pada senyawa aromatik (misalnya benzena) akan menghasilkan karbokation yang tahap-tahapnya

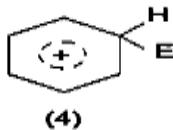
Adalah sebagai berikut:

Tahap 1 :

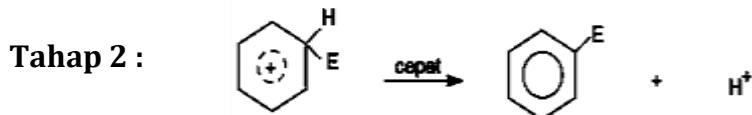


Pada tahap ini elektrofil mengambil dua elektron dari 6 elektron π pada inti benzena dan membentuk ikatan π dengan salah satu atom karbon cincin benzena. Pembentukan ikatan ini akan merombak sistem aromatik yang ada karena pada pembentukan ion benzenonium atom karbon yang membentuk ikatan dengan elektrofil berubah dari hibridisasi sp^2 menjadi sp^3 dan tidak lagi memiliki orbital p. Keempat elektron π ion benzenonium terdelokalisasi pada kelima orbital p. Struktur (1), (2) dan (3) adalah struktur resonansi penyumbang pada struktur ion benzenonium yang sebenarnya. Struktur ion benzenonium yang sebenarnya merupakan hibrida dari struktur-struktur resonansi

tersebut. Struktur (1) sampai dengan (3) seringkali digambarkan dengan struktur (4) sebagai berikut.



Ion arenium seringkali disebut juga dengan nama kompleks Wheland atau kompleks δ (delta). Ion arenium seringkali disebut juga dengan nama kompleks Wheland atau kompleks δ (delta).



Pada tahap-2 ion benzenonium melepaskan proton dari atom karbon yang mengikat elektrofil. Atom karbon yang mengikat elektrofil berubah kembali menjadi hibridisasi sp^2 dan inti benzena memperoleh kestabilannya kembali. Langkah dalam tahap 2 tersebut lebih cepat daripada tahap 1, karena itu langkah penentu laju reaksinya adalah tahap 1 dan reaksinya merupakan reaksi orde kedua.

Hubungan antara struktur substrat dan kereaktifannya dalam substitusi elektrofilik senyawa aromatik.

Hasil monosubstitusi benzena pada reaksi substitusi elektrofilik, maka substituen yang telah ada tersebut akan berpengaruh pada laju reaksi dan arah serangan. Berlangsungnya proses substitusi tersebut dapat lebih cepat atau lebih lambat daripada benzena. Sedangkan gugus baru mungkin diarahkan pada posisi orto, meta, atau para. Gugus-gugus yang meningkatkan laju reaksi dinamakan gugus pengaktif sedangkan gugus yang memperlambat laju reaksi disebut gugus pendeaktif.

Gugus-gugus yang termasuk kelompok pengarah orto-para sebagian bersifat pengaktif dan sebagian lainnya bersifat pendeaktif, sedangkan gugus-gugus pengarah meta semuanya termasuk dalam kelompok pendeaktif. Jika suatu gugus dikatakan sebagai pengaruh orto-

para tidak mutlak diartikan bahwa gugus yang baru seluruhnya diarahkan keposisi orto dan para. Contohnya reaksi nitrasi pada toluena menghasilkan isomer orto = 59%, para = 37% dan meta = 4%. Pada Tabel berikut dapat dilihat tentang gugus-gugus yang berperan dalam reaksi substitusielektrofilik senyawa aromatik disusun berdasarkan efek orientasi dan pengaruhnya terhadap kereaktifan inti.

Tabel Efek Substituen Pada Substitusi Elektrofilik Senyawa Aromatik

Gugus pengarah orto (o), para (p)	Gugus pengarah meta (m)
Pengaktivasi kuat – NH ₂ , – NHR, – NR ₂ – OH, – O ⁻	Pendeaktivasi sedang – C≡N, – SO ₃ H, – CO ₂ H, – CO ₂ R, – CHO, – COR,
Pengaktif sedang – NHHCOCH ₃ , – NHCOR, – OCH ₃ , – OR – NO ₂ , – N ⁺ R ₃ , – CF ₃ , – CCl ₃	Pendeaktivasi kuat NO ₂ , – N ⁺ R ₃ , – CF ₃ , – CCl ₃
Pengaktif lemah – CH ₃ , – C ₂ H ₅ , – R, – C ₆ H ₅ ,	

Contoh-contoh reaksi substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik.

Jenis reaksi substitusi elektrofilik yang dapat terjadi pada senyawa-senyawa aromatik, seperti reaksi-reaksi halogenasi, nitrasi, sulfonasi, alkilasi Friedel-Crafts dan asilasi Friedel-Crafts.

a. Halogenasi

Halogenasi adalah reaksi kimia penggantian satu atau lebih atom hidrogen dengan atom dari unsur halogen atau Proses pemasukan halogen pada senyawa organic. Biasanya dengan cara adisi (penambahan) atau substitusi (penggantian).

Reaksi halogenasi terdiri dari dua jenis reaksi, yaitu reaksi substitusi dan reaksi adisi. Alkana dapat bereaksi dengan halogen di bawah pengaruh

panas atau sinar UV. Reaksi ini merupakan reaksi substitusi. Reaksi brominasi metana tersebut berlangsung dengan mekanisme radikal bebas.

b. Klorinasi Metana

Klorinasi metana adalah reaksi eksotermik substitusi gas klor ke dalam atom metana untuk menggantikan keberadaan atom hidrogen. Dilansir dari Chemistry LibreTexts, dalam reaksi halogenasi tersebut ikatan CH dan Cl-Cl terputus dan tergantikan dengan ikatan kovalen C-Cl serta HCl.

c. Halogenasi Alkena

Brominasi merupakan reaksi adisi brom (Br_2) ke dalam ikatan rangkap alkena. Reaksi adisi dimulai dengan ikatan rangkap alkena yang mempolarisasi ikatan bromin menjadi Br-Br. Muatan postif Br kemudian akan bertindak sebagai elektrofil yang kemudian berikatan dengan dua karbon alkena. Dengan menggunakan halogen langsung maka penamaan proses halogenasi tergantung dari halogen yang terlibat

Fluorine : fluorination

Chlorine : chlorination

Bromine : bromination

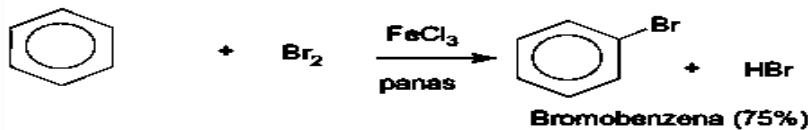
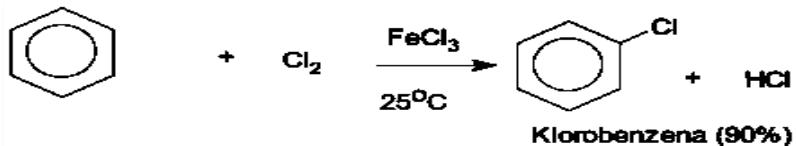
Iodine : iodination

Menggunakan HX = Digunakan untuk mengganti gugus -OH

Ada yang menggunakan NaOX dan Ca(OX)_2

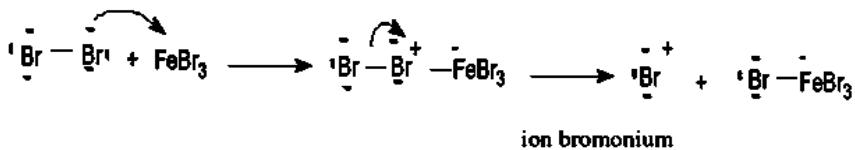
1) Halogenasi dengan Brom atau Klor

Tanpa adanya asam Lewis dalam campuran reaksinya, benzena tidak dapat bereaksi dengan brom atau klor. Akibatnya benzena tidak dapat menghilangkan warna larutan brom dalam karbon tetraklorida. Bila ada asam Lewis maka benzena dengan cepat bereaksi dengan brom atau klor, dan menghasilkan bromobenzena atau klorobenzena.

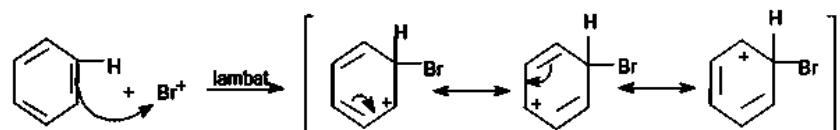


Asam Lewis yang paling umum digunakan pada reaksi klorinasi dan brominasi adalah: FeCl_3 , FeBr_3 , dan AlCl_3 . Mekanisme brominasi benzena dapat dituliskan sebagai berikut:

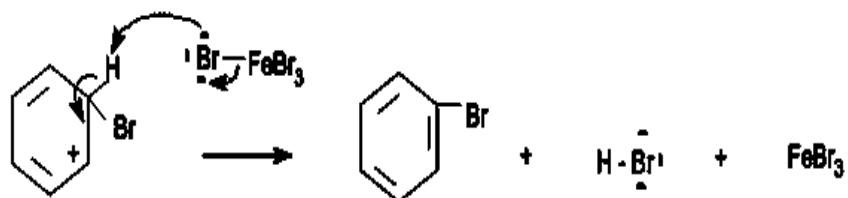
Tahap 1



Tahap 2



Tahap 3

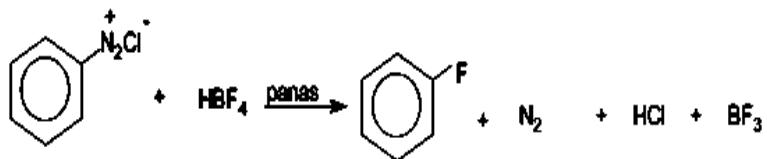


Asam Lewis berfungsi dalam pembentukan kompleks dengan Br_2 yang selanjutnya terurai membentuk ion bromonium dan FeBr_4^- . Pada tahap 2 ion Br^+ menyerang inti benzena membentuk ion benzonium. Pada tahap 3 ion benzenonium memberikan proton kepada FeBr_4^- dan hasil akhir yang diperoleh adalah bromobenzena dan hidrogen bromida. Pada akhir reaksi katalis FeBr_3 terbentuk kembali. Reaksi klorinasi

benzena dengan katalis asam Lewis berlangsung dengan mekanisme yang serupa dengan reaksi brominasi. Fungsi asam Lewis dalam hal ini adalah membantu transfer ion kloronium (Cl^+).

2) Halogenasi dengan Fluor

Fluor bereaksi sangat cepat dengan benzena sehingga memerlukan kondisi dan peralatan khusus. Bahkan sukar membatasi terbentuknya monofluorinasi. Oleh karena itu monofluorobenzene dibuat dengan cara tidak langsung, yaitu dengan mereaksikan garam diazonium dengan HBF_4 dalam keadaan panas.



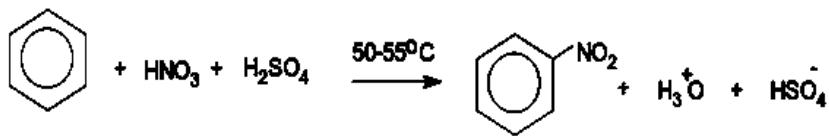
3) Halogenasi dengan Iodida

Sebaliknya, iod sangat tidak reaktif terhadap benzena sehingga diperlukan cara khusus untuk memperoleh iodobenzena. Salah satu cara adalah dengan menambahkan oksidator seperti asam nitrat dalam campuran reaksinya.



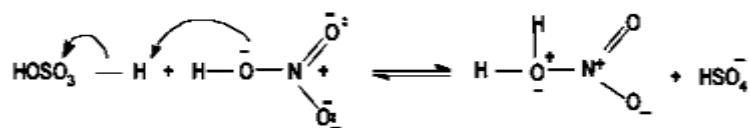
4) Nitrası

Benzene bereaksi lambat dengan asam nitrat pekat panas menghasilkan nitrobenzena. Reaksi berlangsung lebih cepat jika dilakukan dengan memanaskan benzena bersama-sama dengan campuan HNO_3 pekat dan H_2SO_4 pekat.



Penambahan asam sulfat pekat dapat menambah laju reaksi melalui penambahan konsentrasi elektrofil ion nitronium (NO_2^+), yang terbentuk dengan tahap-tahap berikut:

Tahap 1 :

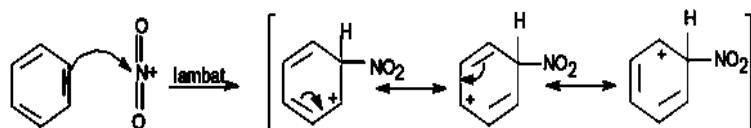


Tahap 2 :

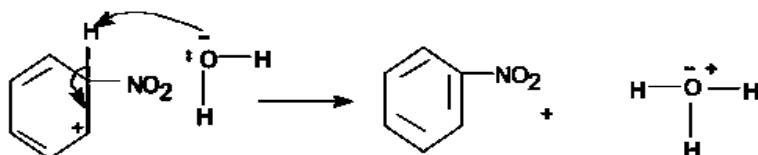


Pada tahap 1 asam nitrat memperlihatkan sifat sebagai basa dan menerima proton dari asam sulfat yang lebih kuat. Pada tahap 2 asam nitrat yang telah terprotonkan terurai menghasilkan ion nitronium. Selanjutnya terbentuk tahap-tahap berikut ini.

Tahap 3 :



Tahap akhir (4)



Pada tahap 3 ion nitronium menyerang inti benzena membentuk ion benzenonium yang terstabilkan oleh resonansi dan pada tahap 4 ion benzenonium melepaskan proton menghasilkan nitrobenzene

5) Sulfonasi

Sulfonasi adalah reaksi kimia yang melibatkan penggabungan gugus asam sulfonat, $-SO_3H$, ke dalam suatu molekul ataupun ion. Sulfonasi senyawa aromatik adalah salah satu tipe yang paling penting dari sulfonasi. Sulfonasi adalah suatu reaksi organik di mana suatu atom hidrogen pada hidrokarbon aromatik digantikan oleh suatu asam sulfonat (SO_3H) dalam suatu substitusi elektrofilik aromatik. Asam aril sulfonat digunakan sebagai bahan utama dari detergen. Bahan ini juga digunakan sebagai bahan dasar dari pewarna dan obat-obatan. Pada reaksi sulfonasi, bahan utama yang digunakan yaitu anilin dan asam sulfat menghasilkan asam sulfanilat dan air. Di mana penjelasan asam sulfanilat akan dijelaskan berikutnya. Mula-mula pada saat penambahan anilin dan asam sulfat terbentuk asap putih yang disebut asap monosulfat. Selanjutnya akan terjadi tahap mekanisme sulfonasi. Mekanisme sulfonasi dibagi menjadi 2 tahap, dimana tahap pertama, anilin pertama direaksikan dengan asam sulfat pekat di mana elektrofil atau gugus asam sulfonat (SO_3H) dalam asam sulfat pekat menyerang cincin aromatic sehingga satu sisi anilin dari mengikat H dan SO_3H kekuatan kelompok. Pada tahap kedua, senyawa anilin yang mengikat H kelompok dan kelompok SO_3H dan kemudian hidroksida sehingga ion hidroksida akan mengikat H dan H kelompok kelompok akan meninggalkan anilin senyawa yang salah satu sisi belakang dari senyawa anilin mengikat kelompok SO_3H hanya membentuk sulfanilat asam dan air. Sulfonasi dapat dilakukan dengan mereaksikan anilin (CH_3NH_2) dengan asam sulfat pekat (HSO_4^-) pada suhu $180\text{--}195^\circ\text{C}$. Hasil yang diperoleh asam sulfanilat ($C_6H_5NO_3S$) dan air (H_2O). Anilin merupakan senyawa turunan benzena yang dihasilkan dari pengurangan nitrobenzena. Anilin dapat dibuat dengan mengurangi nitrobenzena dengan campuran Fe dan HCl. Anilin, fenilamin atau aminobenzene adalah senyawa organik dengan rumus $C_6H_5NH_2$. Terdiri dari kelompok fenil melekat ke gugus amino, anilin adalah amina aromatik prototipikal.

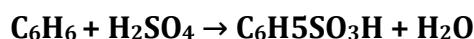
Menjadi prekursor bahan kimia industri, penggunaan utama adalah dalam pembuatan prekursor untuk polyurethane.

Asam sulfanilat adalah senyawa golongan asam kuat yang sering digunakan untuk bahan baku pembuatan obat-obatan. Asam Sulfanilat adalah bubuk abu-abu terang atau kristal; sedikit larut dalam air, alkohol, dan eter, dan larut dalam air panas. Asam Sulfaniat adalah produk anilin tersulfonasi. Anilin adalah bahan awal dalam industri manufaktur pewarna. Asam sulfonat dan garamnya hadir dalam pewarna organik menyediakan fungsi yang berguna kelarutan air mengikat lebih erat ke kain. Asam Sulfanilat digunakan sebagai perantara untuk pewarna (warna makanan, bahan pencemerlang optik), obat-obatan dan sintesis organik lainnya. Ini adalah komponen dari reagen untuk menentukan asam nitrit. Asam Sulfanilat dikonversi ke sulfanilamida yang merupakan salah satu bahan dasar untuk memproduksi obat sulfat antibakteri. Ada sebuah isomer disebut asam metanilat, sulfonat kelompok di posisi 2. Hal ini digunakan dalam pembuatan bahan celup azo dan obat sintesis sulfat. Dari reaksi sulfonasi di atas, akan terbentuk kristal asam sulfanilat. Adapun faktorfaktor yang mempengaruhi faktor-faktor yang mempengaruhi kecepatan pembentukan kristal antara lain adalah:

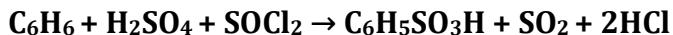
- Derajat lewat jenuh
- Jumlah inti yang ada atau luas permukaan total dari kristal yang ada.
- Viskositas larutan
- Jenis dan banyaknya pengotor
- Pergerakan antara larutan dan Kristal
- Suhu pada saat pemanasan.

MEKANISME REAKSI

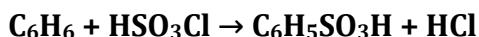
Mekanisme reaksi sulfonasi melibatkan pemanasan senyawa aromatik dengan asam sulfat:



Sulfur trioksida atau derivat terprotonasinya merupakan elektrofil sebenarnya dalam substitusi elektrofilik aromatik. Untuk menuju kesetimbangan, agen pendehidrasi seperti tionil klorida dapat ditambahkan.



Asam klorosulfat dapat pula menjadi agen pendehidrasi yang efektif:

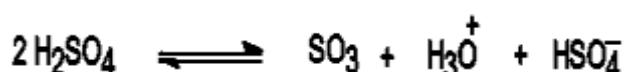


Berbeda dengan nitrasi aromatik dan kebanyakan substitusi elektrofilik aromatik lainnya, reaksi ini merupakan reaksi bolak-balik (reversibel). Sulfonasi berlangsung dalam kondisi asam pekat dan desulfonasi dilakukan dalam asam encer berair yang panas. Kedapatbalikan ini sangat berguna dalam melindungi sistem aromatik karena kedapatbalikan tersebut. Pada temperatur kamar benzena bereaksi dengan asam sulfat berasap menghasilkan asam benzena sulfonat. Reaksinya disebut sulfonasi. Asam sulfat berasap adalah asam sulfat yang mengandung gas SO_3 . Reaksi sulfonasi juga dapat berlangsung jika digunakan asam sulfat pekat meskipun reaksinya lebih lambat.

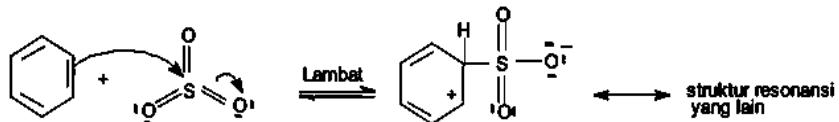


Dalam reaksi sulforasi benzena, yang bertindak sebagai elektrofil adalah SO_3 , baik menggunakan asam sulfat berasap maupun dengan asam sulfat pekat. Mekanisme reaksi sulfonasi yang menggunakan asam sulfat pekat melalui tahap-tahap sebagai berikut:

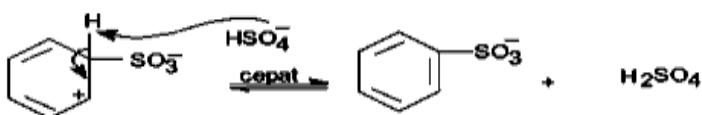
Tahap 1 :



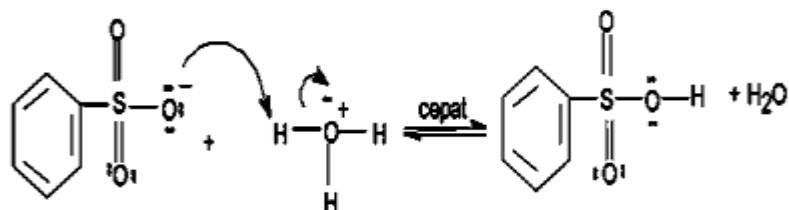
Tahap 2 :



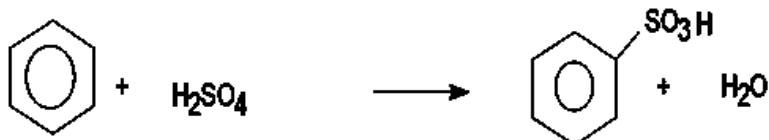
Tahap 3 :



Tahap 4 :



Semua tahap dalam reaksi sulfonasi merupakan reaksi kesetimbangan, dan secara ringkas dituliskan sebagai berikut:

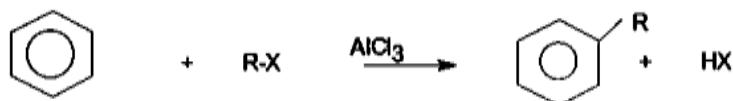


Dengan mengetahui bahwa semua tahap dalam reaksi sulfonasi adalah reaksi kesetimbangan, maka kedudukan kesetimbangan dapat diatur sesuai dengan kondisi reaksi yang digunakan. Jika digunakan asam sulfat pekat atau asam sulfat berasap, kedudukan kesetimbangan

lebih bergeser kekanan sehingga akan diperoleh asam benzena sulfonat dalam jumlah yang memadai. Sebaliknya, jika diinginkan untuk menghilangkan gugus asam sulfonat (-SO₃H) dari inti benzena dapat digunakan asam sulfat encer dan biasanya diikuti dengan mengalirkan uap air ke dalam campuran reaksi. Pada kondisi seperti ini (konsentrasi air tinggi) kedudukan kesetimbangan akan bergeser kekiri dan akan terjadi reaksi desulfonasi. Reaksi sulfonasi dan desulfonasi banyak digunakan dalam sintesis senyawa organik tertentu. Hal ini disebabkan karena dengan memasukkan gugus asam sulfonat (SO₃H) kita dapat mempengaruhi alur suatu reaksi dan sebaliknya jika pengaruhnya sudah tidak diperlukan lagi dapat dihilangkan melalui desulfonasi.

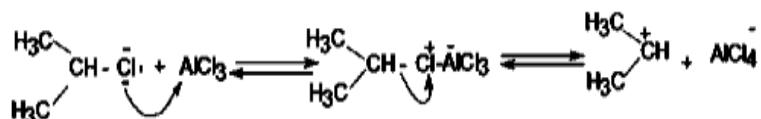
6) Alkilasi Friedel-Crafts

Pada tahun 1877, dua orang ahli kimia masing-masing Charles Friedel (Perancis) dan James M.Crafts (Amerika) menemukan metode baru untuk membuat alkil benzena (ArR) dan asil benzene (ArCOR). Kini reaksi pembuatan kedua kelompok senyawa tersebut masing-masing dinamakan dengan reaksi alkilasi Friedel-Crafts dan reaksi asilasi Friedel-Crafts. Secara umum reaksi alkilasi Friedel-Crafts dituliskan sbb:

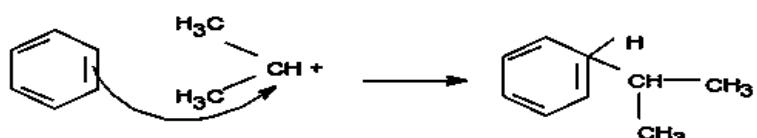


Salah satu contoh reaksi alkilasi Friedel-Crafts adalah reaksi antara isopropil klorida dan benzena dengan katalis aluminium klorida yang tahap-tahapnya dituliskan sbb:

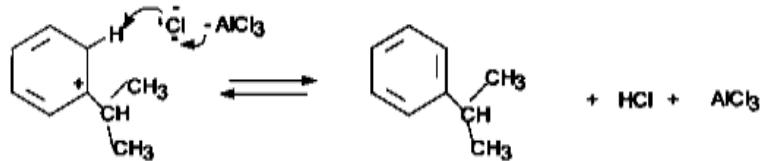
Tahap 1 :



Tahap 2 :



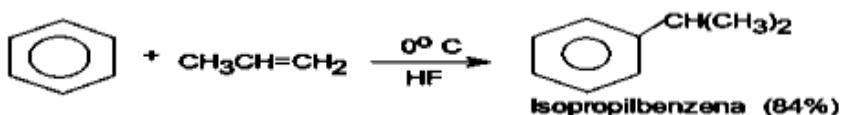
Tahap 3 :



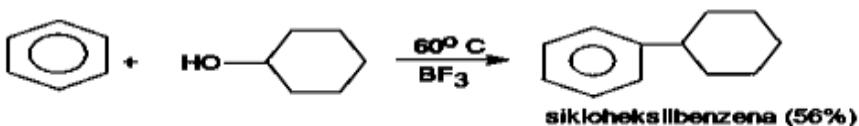
Pada tahap 1 isopropil klorida dan aluminium klorida membentuk kompleks yang segera terurai membentuk karbokation isopropil dan AlCl_4^- . Pada tahap 2, karbokation isopropil bertindak sebagai elektrofil menyerang inti benzena membentuk ion benzenonium. Pada tahap 3 ion benzenonium melepaskan proton membentuk isopropil benzena. Pada tahap ini terbentuk HCl dan dihasilkan AlCl_3 kembali. Jika digunakan alkil halida primer maka karbokation tidak terbentuk tetapi alkil halide membentuk kompleks dengan aluminium klorida. Kompleks inilah yang bertindak sebagai elektrofil.



Meskipun kompleks tersebut bukan karbokation tetapi dapat bertindak seperti karbokation dan dapat mentransfer gugus alkil ke inti benzena. Reaksi alkil Friedel-Crafts tidak terbatas pada penggunaan alkil halida dan aluminium klorida tetapi juga dapat menggunakan pereaksi lain yang dapat menghasilkan karbokation atau spesies lain yang menyerupai karbokation. Contohnya adalah dengan menggunakan campuran alkena dan suatu asam.



Disamping itu juga dapat digunakan campuran alkohol dari suatu asam.



Jika karbokation yang terbentuk dari alkil halida, alkena atau alkohol dapat mengalami penataan ulang dan membentuk karbokation yang lebih stabil maka produk terbanyak adalah yang diperoleh dari reaksi dengan karbokation yang lebih stabil. Contohnya: jika benzena direaksikan dengan n-butylbromida ternyata diperoleh hasil sekunder butilbenzena lebih banyak (64-68%) dari pada n-butylbenzena. Hal ini terjadi karena terjadinya penataan ulang kation butil dari karbokation primer menjadi karbokation sekunder yang lebih stabil.

Reaksi alkilasi Friedel-Crafts sukar berlangsung jika pada inti aromatik terdapat gugus penarik elektron kuat atau gugus lain seperti -NH₂ atau -NHR atau -NR₂. Adanya gugus penarik electron akan menyebabkan inti aromatik menjadi tuna elektron (electron deficient) sehingga sukar mengalami reaksi substitusi elektrofilik melalui pembentukan karbokation. Gugus amino (-NH₂) atau derivatnya (-NHR; -NR₂) berubah menjadi gugus penarik elektron yang sangat kuat jika berada dalam campuan pereaksi Friedel-Crafts karena bereaksi dengan asam Lewis seperti ditunjukkan pada reaksi berikut:



Aril dan vinil halida tidak dapat digunakan sebagai komponen halida karena kedua senyawa tersebut tidak dapat segera membentuk karbokation. Dalam reaksi alkilasi Friedel-Crafts sering terjadi polialkilasi. Hal ini terjadi karena gugus alkil yang bersifat mendorong elektron sehingga keberadaannya pada inti benzena meningkatkan keaktifan inti benzena terhadap reaksi substitusi elektrofilik selanjutnya.



7) Asilasi Friedel-Crafts

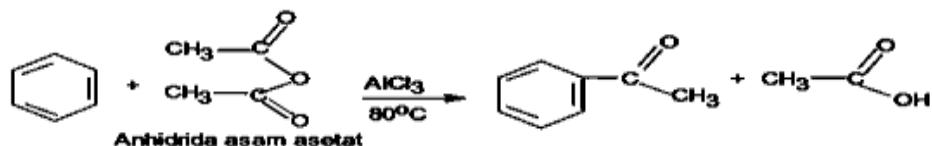
Reaksi asilasi adalah reaksi yang mengakibatkan masuknya gugus asil ($R-C=O$) kedalam suatu senyawa. Dua buah gugus asil yang lazim dikenal adalah gugus asetil dan gugus benzoil.

Reaksi asilasi Friedel-Crafts merupakan salah satu cara yang efektif untuk memasukkan gugus asil ke dalam inti aromatik. Reaksi asilasi sering dilakukan dengan mereaksikan senyawa aromatik dengan asil halida. Jika senyawa aromatik tidak sangat reaktif, maka dalam melangsungkan reaksinya diperlukan asam Lewis (misalnya $AlCl_3$). Hasil reaksi asilasi Friedel-Crafts adalah suatu aril keton.

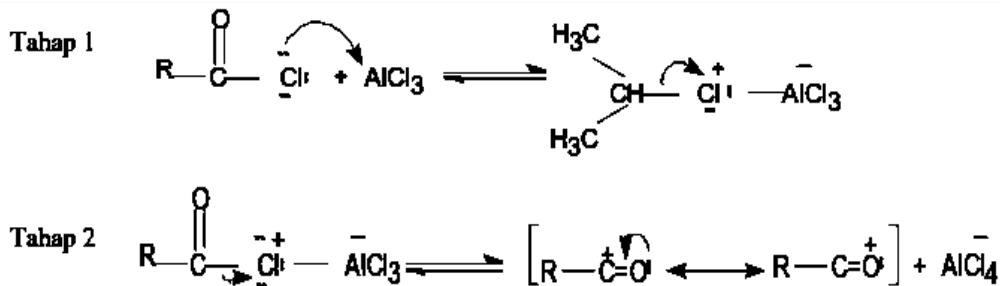


Reaksi asilasi Friedel-Crafts juga dapat dilakukan dengan menggunakan anhidrida asam karboksilat sebagai pengganti asil halida.

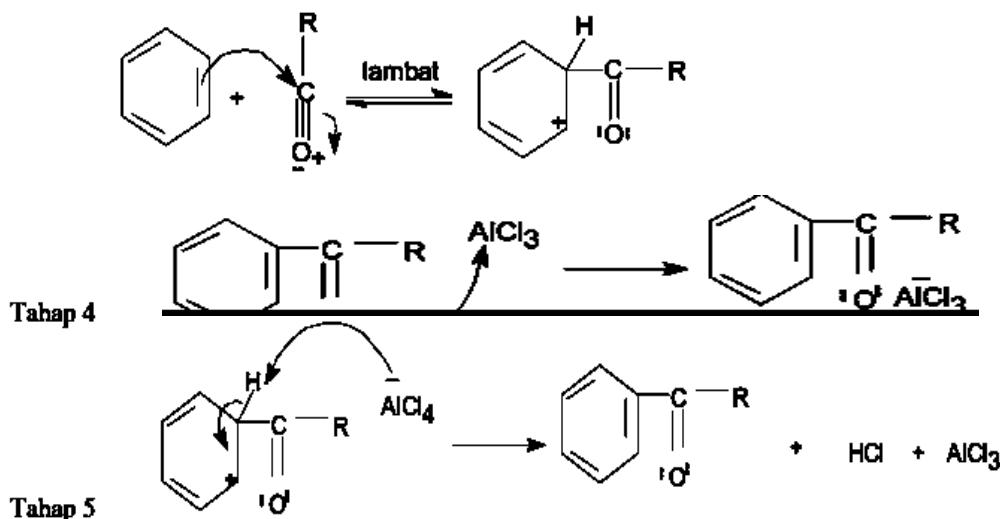
Contoh:



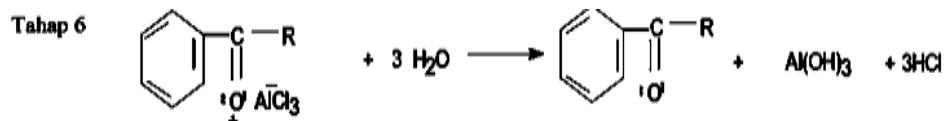
Pada sebagian besar reaksi asilasi Friedel-Crafts, elektrofilnya adalah ion asilium yang terbentuk dari asil halida dengan cara sbb:



Tahap 3

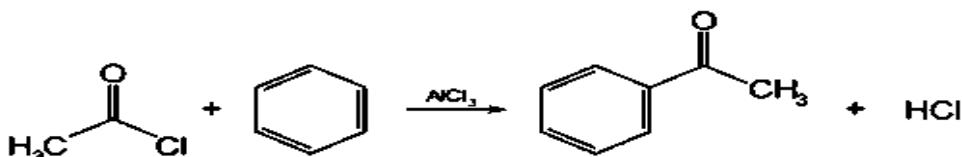


Pada tahap paling akhir aluminium klorida (suatu asam Lewis) membentuk kompleks. Pada tahap paling akhir aluminium klorida (suatu asam Lewis) membentuk kompleks dengan keton (suatu basa Lewis), tetapi jika kompleks tersebut direaksikan dengan air akan diperoleh keton semula menurut persamaan reaksi berikut:



Dalam kimia, asilasi (secara formal, tetapi jarang digunakan: gugus asil ke sebuah senyawa. Senyawa yang menyediakan gugus asil disebut

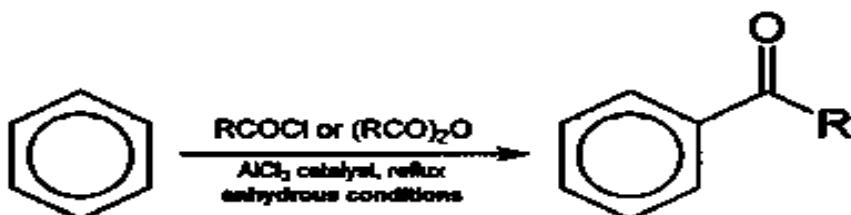
sebagai Asil halida sering digunakan sebagai agen pengasil karena ia membentuk elektrofil yang kuat ketika diberikan beberapa logam katalis. Sebagai contoh Asilasi Friedel-Crafts menggunakan asetil klorida, CH₃COCl, sebagai agen dan aluminium klorida (AlCl₃) sebagai katalis untuk adisi gugus asetil ke benzena.



Gambar 3.1 Asilasi Friedel-Crafts

Mekanisme reaksi ini adalah substitusi elektrofilik

Asilasi Friedel-Crafts adalah reaksi alkilasi cincin aromatik dengan katalis asam lewis yang kuat. Asilasi Friedel-Crafts dapat terjadi dengan asam anhidrida. Kondisi reaksi ini sama dengan alkilasi Friedel-Crafts diatas, Reaksi ini memiliki beberapa keuntungan dari reaksi alkilasi. Karena efek penarikan elektron dari gugus kurang reaktif dari reaktan, sehingga asilasi berganda tidak terjadi. Selain itu, juga tidak terjadi penataan-ulang karbokation karena ion karbonium distabilkan oleh struktur resonans dengan muatan positif pada oksigen.



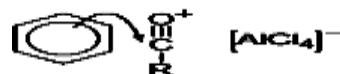
Reaksi asilasi Freidel-Crafts sangat bergantung pada stabilitas reagen asil klorida. Formil klorida, sebagai contohnya, sangat tidak stabil untuk diisolasi. Oleh karena itu sintesis benzaldehida via lintasan Friedel Crafts sangat bergantung pada stabilitas reagen asil klorida. Formil klorida, sebagai contohnya, sangat tidak stabil untuk diisolasi. Oleh karena itu via lintasan Friedel-Crafts memerlukan

sintesis formil klorida secara klorida, sebagai contohnya, sangat tidak stabil untuk diisolasi. Oleh karena itu formil klorida secara insitu. Ini dapat dilakukan melalui reaksi Gatterman-Koch yang mereaksi-kan benzena dengan karbon monoksida dan hidrogen klorida pada tekanan tinggi dan di-katalisasikan dengan campuran aluminium klorida dan kupro klorida. Adapun mekanisme dari reaksi ini adalah :

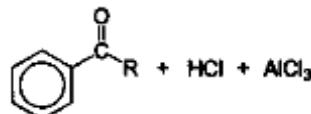
Tahap pertama reaksi terdiri dari disosiasi atom klor menjadi kation asil:



Kemudian diikuti dengan serangan nukelofilik arena terhadap gugus asil:



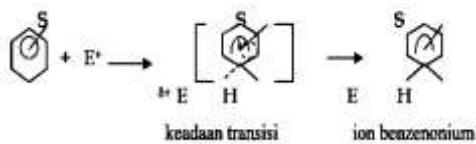
Pada akhirnya atom klor bereaksi menjadi HCl dan katalis AlCl_3 terbentuk kembali seperti se'



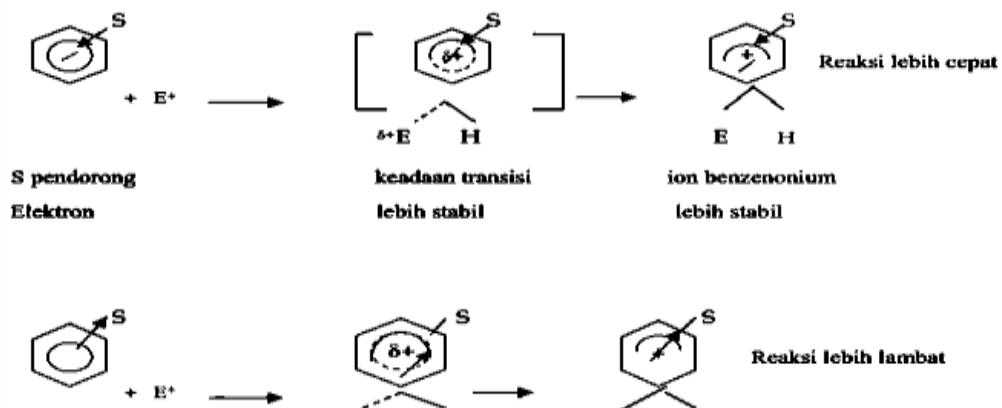
8) Teori substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik

1) Kereaktifan inti aromatik

Inti benzena yang mengikat gugus pengaktif akan bereaksi lebih cepat dalam substitusi elektrofilik daripada benzena, sedangkan yang mengikat gugus pendeaktif akan bereaksi lebih lambat. Reaksi yang melewati keadaan transisi lebih stabil (E_a lebih rendah) berlangsung lebih cepat daripada reaksi yang melewati keadaan transisi yang kurang stabil (E_a lebih tinggi). Langkah penentu laju reaksi pada sebagian besar reaksi substitusi elektrofilik pada benzena yang tersubstitusi adalah langkah yang mengahsilkan ion benzenonium. Jika substituen dinyatakan dengan S, maka ion benzenonium yang terbentuk oleh serangan elektrofil E⁺ dapat dituliskan sbb:



Dengan cara penulisan tersebut diatas berarti bahwa S dapat berposisi orto, meta atau para terhadap elektrofil E. Laju reaksi yang diakibatkan oleh adanya S tergantung apakah S menarik atau mendorong elektron. Jika S gugus pendorong elektron maka reaksi berlangsung lebih cepat daripada benzena. Sebaliknya jika S gugus penarik elektron maka reaksi berjalan lebih lambat.

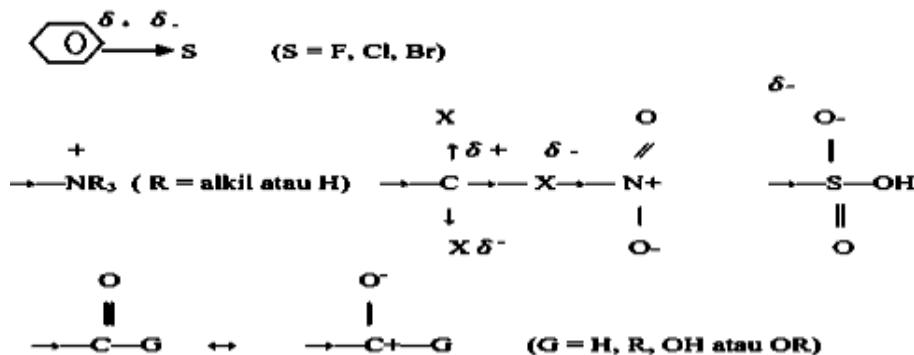


Gugus-gugus pendorong elektron menyebabkan keadaan transisi lebih stabil, sedangkan gugus-gugus penarik elektron menyebabkan keadaan transisi kurang stabil, dalam arti bahwa S berpengaruh terhadap kestabilan keadaan transisi. Karena ion benzenonium bermuatan positif, maka gugus pendorong elektron akan meningkatkan kestabilan, sebaliknya gugus penarik elektron akan menurunkan kestabilan ion benzenonium tersebut.

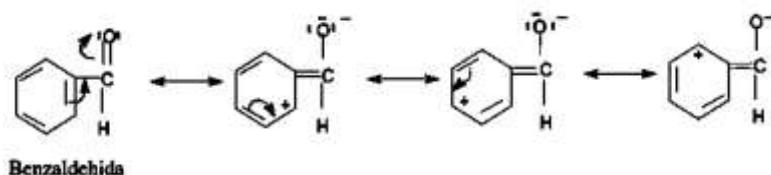
2) Teori Orientasi

Faktor yang dapat mentukan orientasi sifat-sifat gugus penarik dan pendorong elektron dalam reaksi substitusi senyawa aromatik yaitu: efek induksi dan resonansi. Efek induksi adalah efek yang diakibatkan oleh perbedaan kelistronegatifan antara dua atom atau gugus. Contohnya, atom halogen lebih elektronegatif daripada atom

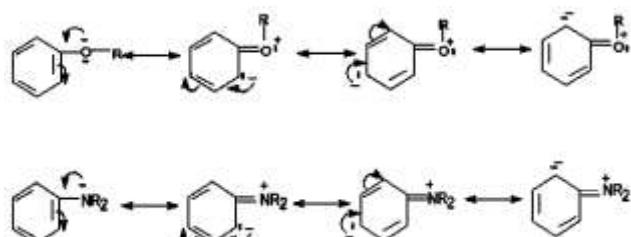
karbon sehingga halogen memberikan efek induksi menarik elektron. Disamping itu terdapat gugus-gugus lain yang memberikan efek induksi karena adanya muatan positif atau parsial positif pada atom yang terikat pada inti benzena.



Efek menarik atau mendorong elektron dari suatu gugus melalui ikatan pi dinamakan efek resonansi. Contohnya, substituen-subtituen nitro, siano dan karbonil bersifat pendeaktif karena menyebabkan bergesernya elektron pi pada inti benzena kearah substituen tersebut. Akibatnya, inti benzena menjadi tuna elektron. Struktur-struktur resonansi untuk nitrobenzena dan benzaldehida digambarkan sbb:



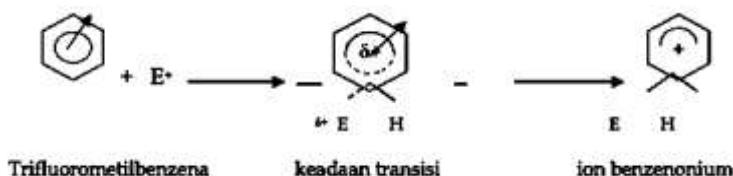
Sebaliknya substituen-subtituen hidroksil, metoksil dan amino bersifat pengaktif karena menyebabkan bergesernya elektron dari substituen tersebut ke inti benzena. Akibatnya kerapatan elektron pada inti benzena bertambah besar. Struktur-struktur resonansi untuk Ar-OR dan Ar-NHR digambarkan sbb:



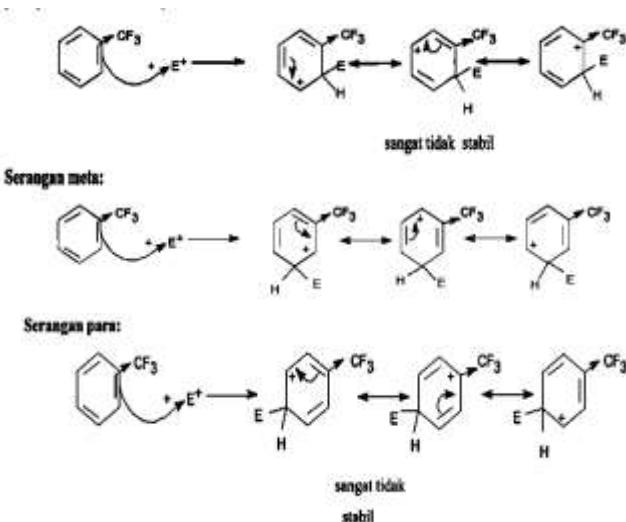
a) Gugus Pengarah Meta

Semua gugus pengarah meta mempunyai muatan positif atau parsial positif pada atom yang terikat langsung dengan inti benzena. Contohnya adalah $-CF_3$, dimana atom C pada gugus tersebut bermuatan parsial positif karena mengikat tiga atom F yang sangat elektronegatif.

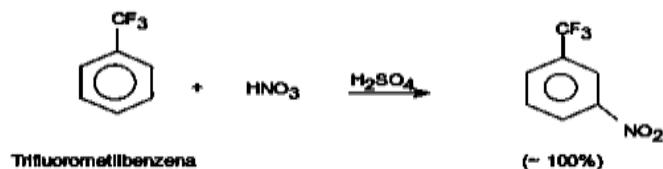
Gugus $-CF_3$ merupakan gugus pendeaktif kuat dan pengarah meta dalam reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatik. Gugus ini mempengaruhi kerektifan inti aromatik dengan mengakibatkan keadaan transisi yang mengarahkan pada pembentukan ion arenium yang sangat tidak stabil. Gugus ini menarik elektron dari karbokation yang terbentuk sehingga menambah muatan positif pada inti benzena.



Kita dapat memahami bagaimana gugus $-CF_3$ mempengaruhi orientasi substitusi elektrofilik jika kita mempelajari struktur-struktur resonansi ion arenium yang terbentuk oleh serangan elektrofil pada posisi orto, meta dan para dari trifluorometilbenzene.

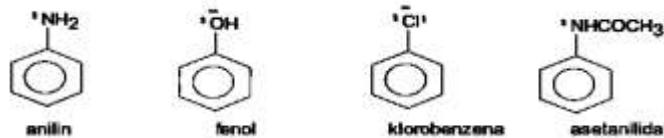


Pada struktur-struktur resonansi ion arenium yang terbentuk oleh serangan orto dan para terlihat bahwa salah satu struktur penyumbangnya sangat tidak stabil, karena muatan positif berada pada atom karbon inti yang mengikat gugus penarik elektron. Hal serupa tidak dijumpai pada serangan meta. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa ion arenium yang dibentuk oleh serangan meta paling stabil yang berarti bahwa serangan meta melalui keadaan transisi yang lebih stabil pula. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa gugus $-CF_3$ adalah pengarah meta yang kuat.



b) Gugus Pengarah Orto-Para

Selain substituen alkil atau fenil, semua gugus pengarah orto-para mempunyai sekurangkurangnya satu pasangan elektron bebas (non bonding) pada atom yang terikat langsung dengan inti benzene.



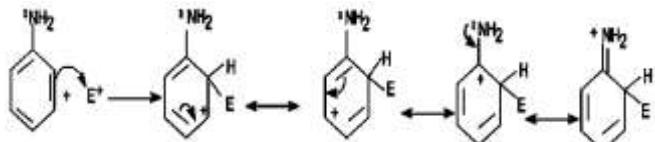
Efek resonansi dapat menyebabkan efek pengarahan gugus-gugus pengarah orto-para. Efek resonansi terutama berpengaruh terhadap ion arenium yang berarti juga berpengaruh terhadap keadaan transisi yang membentuknya. Selain halogen, efek gugus-gugus pengarah orto-para terhadap kereaktifan juga disebabkan oleh efek resonansi. Seperti halnya pada efek pengarahan, efek ini juga berpengaruh terhadap keadaan transisi yang membentuk ion arenium.

Contoh efek resonansi adalah efek gugus amino ($-NH_2$) dalam reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatik. Gugus amino tidak hanya merupakan gugus pengaktif kuat, tetapi juga gugus pengarah

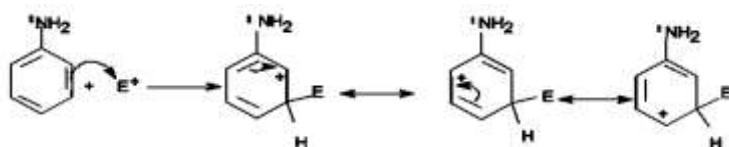
orto-para yang kuat. Efek tersebut dapat ditunjukkan pada reaksi antara anilina dengan larutan brom pada temperatur kamar dan tanpa katalis, yang menghasilkan produk dimana semua posisi orto dan para tersubtitusi yaitu 2,4,6-tribromoanilina. Efek induksi gugus amino (-NH_2) menyebabkan adanya sedikit penarikan elektron. Seperti kita ketahui bahwa atom nitrogen lebih elektronegatif daripada karbon, tetapi perbedaan keelektronegatifan tersebut tidak besar karena atom karbon pada benzena berhibridisasi sp^2 yang lebih elektronegatif daripada sp^3 .

Dengan adanya efek resonansi ini gugus amino bersifat sebagai pendorong elektron. Efek ini dapat kita pahami dengan menuliskan struktur-struktur resonansi ion arenium yang terbentuk oleh serangan elektrofil pada posisi orto, meta dan para dari anilina.

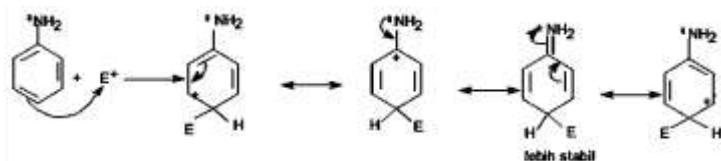
- **Serangan orto (o):**



- **Serangan meta (m)**

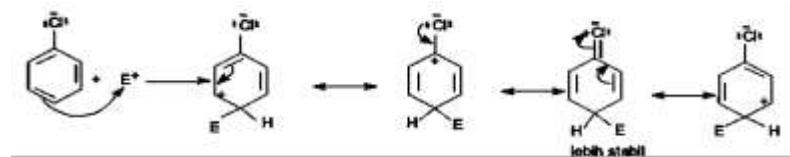


- **Serangan para (p)**



Terdapat empat struktur resonansi pada ion benzenonium hasil serangan orto dan para, sedangkan dari serangan meta hanya tiga

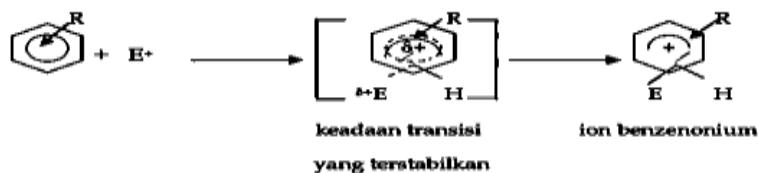
struktur resonansi. Hal ini menunjukkan bahwa ion benzenonium hasil serangan orto dan para lebih stabil. Tetapi hal yang lebih penting adalah kestabilan struktur-struktur penyumbang hibrida ion benzenonium hasil serangan orto dan para. Diantara struktur-struktur penyumbang tersebut ada yang memiliki ikatan ekstra yang terbentuk dari pasangan elektron bebas pada nitrogen dengan atom.



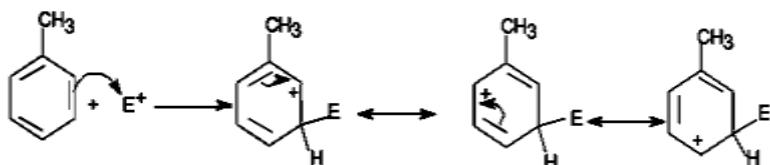
c) Orientasi dan kereaktifan dalam alkil benzena

Semua gugus alkil bersifat pendorong elektron dan termasuk dalam kelompok gugus pengarah orto-para, oleh karena itu mengaktifkan inti benzena dalam substitusi elektrofilik dengan cara menstabilkan keadaan transisi yang mengarahkan kepembentukan ion benzenonium.

- **Serangan orto (o)**



- **Serangan meta (m)**



- Serangan para (p)



Pada serangan orto dan para terdapat satu struktur resonansi dimana gugus metil terikat langsung pada atom yang bermuatan positif, dan bersifat lebih stabil karena pengaruh stabilisasi gugus metil (gugus pendorong elektron) paling efektif. Struktur tersebut memberikan kontribusi hibrida ion benzenonium yang terbentuk oleh serangan orto dan para, sedangkan pada serangan meta, tidak demikian. Ion benzenonium yang terbentuk oleh serangan orto dan para lebih stabil, maka keadaan transisi yang mengarahkan kepembentukan ion benzenonium memerlukan energi lebih rendah sehingga reaksi berlangsung lebih cepat.

UJI KOMPETENSI

Jawablah pertanyaan ini dengan baik dan benar!

1. Mekanisme apakah yang paling umum dijumpai pada reaksi substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik ?

Jawab:.....

2. Gugus apakah yang diikat oleh inti benzena bila akan membentuk ion benzenonium?

Jawab :

3. Senyawa apakah yang dibentuk oleh reaksi nitrasii terhadap benzena?

Jawab :

4. Manakah urutan yang paling tepat tentang kreatifitas senyawa-senyawa berikut terhadap substitusi elektrofilik, berikan alasannya atas pilihan anda.

- A. fenol > toluena > benzena > benzaldehida
- B. toluena > fenol > benzena > benzaldehida
- C. benzaldehida > fenol > toluena > benzena
- D. fenol > benzaldehida > toluena > benzena

Jawab :

5. Ion apakah yang bertindak sebagai elektrofil pada reaksi nitrasii?

Jawab :

LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK (LKPD)

I. PROYEK MINI RISET

a) Judul Proyek Percobaan Mini Riset: REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

b) Tujuan

1. Melakukan reaksi substitusi elektrofilik dengan elektrofil gugus nitro pada senyawa bromobenzena
2. Menghitung rendemen hasil reaksi substitusi elektrofilik

c) Alat Dan Bahan

a. Alat-alat

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| 1. Adapter Claisen Pipet | 11. Volumetri 10 mL |
| 2. Termometer 150° | 12. Cawan penguap |
| 3. Pendingin | 13. Pipet tetes |
| 4. Statif dan Klem | 14. Neraca analitik |
| 5. Heater | 15. Erlenmeyer 100 |
| 6. Labu bulat | 16. Gelas kimia 100 |
| 7. Spatula | 17. Batang pengaduk |
| 8. Kaca arloji | 18. Gelas kimia 250 |
| 9. Thiele | 19. Corong |
| 10. Pipet ukur 5 mL | 20. Pipa kapiler |

b. Bahan-bahan

- Asam sulfat pekat
- Asam Nitrat pekat
- Aquades
- Es
- Bromobenzen
- Alkohol 70 %
- Etanol

d) Prosedur Kerja

- Dimasukkan sebanyak 5 mL HNO₃ pekat dicampurkan dengan 5 mL H₂SO₄ pekat pada labu dasar bulat kemudian didinginkan dalam penangas es
- Labu dasar bulat yang sudah berisi campuran dihubungkan dengan adapter Claisen termometer pendingin dengan mempergunakan batang statif dan klem
- Ditambahkan 0,025 mol bromobenzena sedikit dalam kurun waktu 15 menit sambil dikocok melalui mulut atas bagian pendingin dan menjaga suhu pada 50-55°C
- Setelah adisi sempurna biarkan campuran pada suhu dibawah 50°C selama 30 menit
- Dinginkan labu dasar bulat pada suhu kamar kemudian dituangkan pada gelas kimia 100 mL yang berisi 50 mL air es
- Disarig nitrobromobenzena, kemudian cuci dengan air dingin dan biarkan kristal mengering pada kertas saring.
- Masukkan kristal kedalam labu erlenmeyer kemudian ditambahkan etanol 95 % sebanyak 20 mL
- Campuran dipanaskan sampai kristal mlarut kemudian dibiarkan mendingin pada suhu kamar.
- Saring kristal yang terbentuk (kristal I) dan filtrat ditampung
- Kristal I dicuci dengan alkohol dingin kemudian dikeringkan filter ditampung
- Kedua filtrat dicampurkan kemudian diuapkan dalam penangas air sampai tersisa 1/3 dari volume awal dan dibiarkan dingin pada suhu kamar
- Apabila terbentuk kristal (kristal II) kristal dicuci dengan alkohol dingin kemudian dikeringkan
- Kristal I dan II dicampurkan kemudian ditimbang dan diukur titik lelehnya

e) Gambar Settingan Alat Percobaan

f) Hasil Pengamatan

g) Pembahasan

h) Kesimpulan dan Saran

1. Kesimpulan :

2. Saran :

i) PRESENTASI HASIL PERCOBAAN MINI RISET



II. TUGAS PROYEK.

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Reaksi Subsitusi Elektrofilik pada e-Modul-6 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-2 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-6 ini.

VIDIO PEMBELAJARAN

Berikut Link Vidio Pembelajaran Reaksi Subsitusi Elektrofilik

<https://youtu.be/syMSkr1IPdo>



UJI KOMPETENSI

A. PILIHAN BERGANDA

Pilihlah salah satu jawaban yang anda anggap paling benar!

1. Senyawa benzene dan turunannya termasuk golongan senyawa...
 - a) Alifatik
 - b) Alkohol
 - c) Aromatik
 - d) Asam karboksilat
 - e) Hidrokarbon

2. Perhatikan persamaan reaksi benzena berikut!



Nama senyawa X yang dihasilkan dan jenis reaksi yang terjadi adalah

- a) Anilina, alkilasi
 - b) Toluena, alkilasi
 - c) Anilina, halogenasi
 - d) Klorobenzene, halogenasi
 - e) Klorobenzene, alkilasi
3. Berikut reaksi : (a) Reaksi Cl₂ dengan NaBr; (b) Reaksi Br₂ dengan garam dapur

Dari reaksi a dan b, dapat dinyatakan bahwa...

- a) Reaksi a dapat berlangsung
 - b) Tidak dapat diramalkan
 - c) Reaksi a maupun b tidak spontan
 - d) Reaksi b dapat berlangsung
 - e) Reaksi a saja yang tidak spontan
4. Urutan kekuatan asam halida....
 - a) HF>HCl>HBr>HI
 - b) HF>HBr>HCl>HI
 - c) HF>HI>HBr>HCl

- d) HI>HBr>HCl>HF
e) HI>HF>HCl>HBr
5. Reaksi alkilasi pada benzena yang benar adalah
- Pemasukan gugus alkil melalui substitusi
 - Adisi gugus alkil pada benzena
 - Hanya senyawa toluena yang dapat dibuat
 - Toluena dibuat melalui adisi CH₃Cl
 - Alkilasi menghasilkan senyawa alifatis
6. Reaksi benzena dengan metil klorida dengan penambahan katalis AlCl₃ menghasilkan senyawa...
- Anilin
 - Toluena
 - Fenol
 - Benzaldehid
 - Asam benzoate
7. Asam karboksilat atau asam alkanoat adalah senyawa karbon turunan alkana yang mengandung:
- Gugus fungsi karboksil -COOH yang terikat ke suatu gugus alkil R
 - Gugus fungsi karboksil -CHO yang terikat ke suatu gugus alkil R
 - Gugus fungsi karboksil -CO yang terikat ke suatu gugus alkil R
 - Gugus fungsi karboksil -CO- yang terikat ke suatu gugus alkil R
 - Gugus alkil yang tidak terikat
8. Urutan kekuatan asam senyawa oksihalida adalah....
- HClO>HClO₂>HClO₃> HClO₄
 - HClO₂>HClO>HClO₃> HClO₄
 - HClO₃>HClO₂>HClO₄> HClO
 - HClO₃>HClO₄>HClO₂> HClO
 - HClO₄>HClO₃>HClO₂> HClO

9. Arti kata Halogen adalah
- Pembentuk asam
 - Pembentuk basa
 - Pembentuk garam
 - Pembentuk endapan
 - Pembentuk gas
10. Unsur halogen dibawah ini yang digunakan untuk mensterilkan air karena dapat membunuh bakteri, yaitu....
- Fluorin
 - Iodin
 - Klorin
 - Astatin
 - Bromin

B. ESSAY

Jawablah pertanyaan dibawah ini dengan baik dan benar!

- Jelaskan terkait reaksi substitusi halogenasi alkana dan contoh lain dari halogenasi dan hidrogenasi!
- Jelaskan bagaimana Benzena dapat bereaksi langsung dengan halogen dengan katalisator FeCl₃!
- Senyawa apakah yang dibentuk oleh reaksi sulfonasi pada anilina
- Bagaimanakah langkah-langkah yang dilakukan untuk membuat senyawa m-nitroanilina dari benzena
- Tentukan senyawa yang dapat mengalami reaksi asilasi lebih cepat daripada benzena di antara senyawa-senyawa berikut ini:
A. Toluena B. Trifluorometilbenzena
C. Nitrobenzena D. Klorobenzena

KUNCI JAWABAN

TES KEMAMPUAN 1

- 1) Kereaktifan senyawa alifatik dalam reaksi substitusi elektrofilik ditentukan oleh kemudahannya melepaskan gugus pergi. Gugus pergi pada reaksi substitusi elektrofilik adalah proton atau ion positif.
- 2) SE1 terdiri dari dua tahap yaitu, 1) lepasnya gugus pergi membentuk karbonion sebagai tahap produk.
- 3) Mekanisme SE2 merupakan mekanisme satu langkah dengan pengertian bahwa lepasnya gugus pergi dan serangan elektrofil terjadi bersamaan, sehingga laju reaksi dipengaruhi oleh konsentrasi substrat dan elektrofil.
- 4) Dalam mekanisme SE2 (depan) elektrofil menyerang substrat dari arah yang sama dengan kedudukan gugus pergi sehingga produk yang terbentuk mempunyai konfigurasi yang sama dengan konfigurasi substrat.
- 5) Pada reaksi tersebut terjadi substitusi gugus $-MgBr$ oleh hidrogen. Jadi gugus perginya adalah $MgBr^+$ dan elektrofilnya adalah H^+

TES KEMAMPUAN 2

- 1) Mekanisme yang paling umum dijumpai pada reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatic adalah mekanisme ion arenium, meskipun dikenal mekanisme lain yang jarang dijumpai yaitu mekanisme SE1.
- 2) Ion benzenonium (bermutan positif) adalah ion yang terbentuk jika inti benzena mengikat elektrofil (spesies bermuatan positif).
- 3) Pada reaksi nitrasasi terjadi pengikatan gugus nitro oleh inti benzena membentuk senyawa nitrobenzena.
- 4) Jika benzena mengikat substituen pengaktif meningkatkan kreatifannya terhadap substitusi elektrofilik dan sebaliknya

substutuen pendeaktif menurunkan kereaktifann. Gugus -OH (pada fenol) merupakan gugus pengaktif kuat dan gugus metil pada toluena pengaktif lemah, sedangkan gugus karbonil adalah gugus pendeaktif.

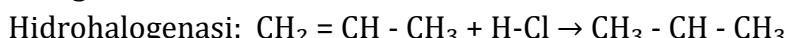
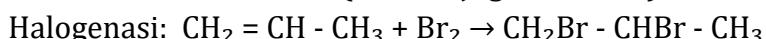
- 5) Ion nitronium adalah ion yang terbentuk jika asam nitrat yang telah terprotonasi melepaskan molekul air.

A. PILIHAN BERGANDA

1. A ; 2. B ; 3. A ; 4. D ; 5. A
6. B ; 7. A ; 8. E ; 9. C ; 10. E

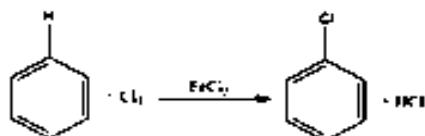
B. ESSAY TEST

- 1) Halogenasi alkana, atau pembuatan alkil halida dari alkana, di mana atom H diganti oleh atom halogen.



Pada reaksi yang terakhir berlaku Hukum Markovnikov, yaitu atom H dari asam halide cenderung masuk pada atom C ikatan rangkap yang mengikat H lebih banyak. Jadi dari reaksi terakhir di atas, atom H dari HCl menuju ke CH₂, sedangkan atom Cl menuju ke CH.

- 2) Berdasarkan soal diketahui suatu benzena direaksikan dengan gas klorin (Cl₂) dengan katalis FeCl₃. Reaksi antara benzena + Cl₂ dengan katalis FeCl₃ akan terjadi reaksi halogenasi (penambahan gugus halogen pada benzene) dan termasuk reaksi substitusi. Atom hidrogen dari benzena akan lepas dan berikatan dengan Cl dari Cl₂ membentuk HCl. Sedangkan atom Cl dari Cl₂ akan lepas dan berikatan dengan benzena membentuk kloro benzena. Agar lebih jelas dapat diperhatikan gambar berikut:



- 3) Gugus amino pada anilina merupakan gugus pengarah orto-para. Pada reaksi sulfonasi terjadi pengikatan gugus sulfonat ($-SO_3H$) oleh inti benzena. Jadi senyawa yang terbentuk adalah asam o-aminobenzene sulfonat dan asam p-aminobenzene sulfonat
- 4) Senyawa yang diinginkan adalah senyawa turunan benzena yang mengikat dua substituent yang berposisi meta. Oleh karena itu gugus pengarah meta harus dimasukkan lebih dahulu.
- 5) Laju reaksi lebih cepat terjadi pada senyawa yang mengandung gugus pengaktif..

GLOSARIUM

- **A**

Alifatik adalah senyawa organik yang tidak mempunyai gugus fenil

Alkilasi adalah gugus univalen yang diperoleh dari alkana yang telah diambil satu atom hidrogen.

Aromatik adalah senyawa beraroma dengan cincin mirip-benzene
Asilasi adalah proses adisi gugus asil ke sebuah senyawa.

- **E**

Elektrofilik adalah elektrofil mengantikan sebuah gugus fungsional dalam suatu senyawa

- **H**

Halogenasi adalah reaksi kimia penggantian satu atau lebih atom hidrogen dengan atom dari unsur halogen.

- **I**

Inversi adalah pembalikan konfigurasi dari produk mekanisme substitusi elektrofilik.

- **K**

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tetapi tidak mengalami perubahan dan pengurangan jumlah.

- **N**
Nitrasi adalah proses kimia yang bertujuan memasukkan gugus nitro ke dalam senyawa kimia organik.
- **R**
Rasemisasi adalah proses mengubah zat yang aktif optis menjadi tidak aktif optis, dengan atau tanpa perpindahan gugus.
Resonansi adalah penggunaan dua atau lebih struktur Lewis untuk menggambarkan molekul tertentu.
Retensi adalah reaksi SE1 yang berlangsung dengan mempertahankan konfigurasi semula.
- **S**
Substituen adalah atom atau gugus atom yang bersubstitusi menggantikan atom hidrogen pada rantai induk hidrokarbon.
Substitusi adalah bentuk reaksi kimia, di mana suatu atom dalam senyawa.
Substrat adalah produk yang diamati dalam reaksi kimia.
Sulfonasi adalah suatu reaksi organik di mana suatu atom hidrogen pada hidrokarbon aromatik

DAFTAR PUSTAKA

- Fessenden, R. And Fessenden J. (1982). "Organic Chemistry", 2nd Edition
H. Hart/Suminar Achmadi. (1987). Kimia Organik, Suatu Kuliah Singkat.
Jakatra: Penerbit Erlangga.
- Morrison & Boyd, 1970., Organic Chemistry, 2nd. Ed. Worth Publishers, Inc.
- Othmer K. (1982). "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol.8.
- R. J. Fessenden, J. S. Fessenden/ A. Hadyana Pudjaatmaka (1986). Kimia Organik,
(terjemahan dari Organic Chemistry, 3rd Edition). Jakarta : Erlangga
- Solomons, T. W., 1982., Fundamentals of Organic Chemistry., John Willey & Sons. Inc., Canada.
- Wahyudi/Ismono. (2000). Kimia Organik 3. Depdikbud : Jakarta
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8b/Benzene_acylowany.svg/1920px-Benzene_acylowany.svg.png

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a3/Friedel-Crafts-acylationoverview.png>

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/be/Friedel-Crafts-acylation-step1.png>

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/eb/Friedel-Crafts-acylation-step2.png>

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/Friedel-Crafts-acylation-step3.png>
id.wikipedia.org/wiki/Asilasi



REAKSI RADIKAL BEBAS

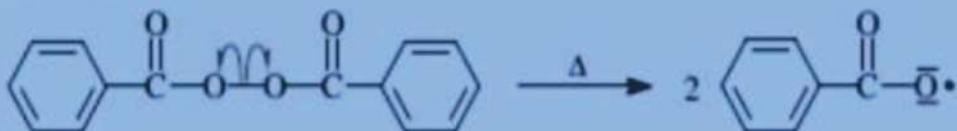
O₂

O

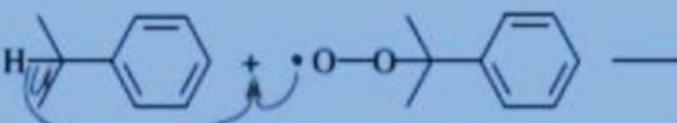
O

(kat.)

Chain initiation:



Propagation steps:



<https://shorturl.at/eLPS0>

**BAJOKA NAINGGOLAN
ANNA JUNIAR AMBARITA
RAMLAN SILABAN**

2023

Buku Ajar e-Modul Interaktif Berbasis Proyek 2023



CAPAIAN PEMBELAJARAN LULUSAN (CPL)

Capaian Pembelajaran Matakuliah (**CP_MK**) Reaksi Kimia Organik atas CP_MK e-Modul-7 Pokok Bahasan Reaksi Radikal Bebas disajikan seperti pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1 Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK) Materi Pokok Bahasan Reaksi Radikal Bebas

Capaian Pembelajaran Matakuliah (CP_MK_1)	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa mampu menjelaskan pengertian kimia organik, menganalisis dan mengkodekan konsep dasar reaksi, sifat dan kereaktifan senyawa organik berdasarkan strukturnya
Capaian Pembelajaran Matakuliah	Sub CP_MK (P)	Mahasiswa memiliki kemampuan menganalisis dan memprediksi konsep dan mekanisme reaksi

(CP_MK_7)	radikal bebas
	Mampu menganalisis sumber pemicu radikal bebas dan reaksi pembentukan radikal bebas
	Mampu menjelaskan pengelompokan radikal bebas dan menganalisis kereaktifan radikal bebas
	Mampu menjelaskan sifat radikal bebas dan menggambarkan reaksi-reaksi radikal bebas
	Mampu menganalisis dan menggambarkan reaksi-reaksi substitusi radikal bebas
	Mampu menjelaskan dan menggambarkan mekanisme reaksi radikal bebas serta menganalisis reaksi fragmentasi radikal bebas
	Mampu mendeskripsikan mekanisme reaksi reduksi radikal bebas
	Memprediksi mekanisme reaksi adisi radikal bebas dan reaksi oksidasi radikal bebas
	Mampu menjelaskan reaktivitas relatif halogen dan stereokimia halogenasi radikal bebas
	Mampu menjelaskan abstraksi hydrogen, tahap penentu laju reaksi radikal bebas
Sub CP_MK (KU)	Memprediksi konsep dan mekanisme reaksi radikal bebas, dan terampil menggambarkan mekanisme reaksinya Terampil memprediksi reaksi halogenasi radikal bebas selektif
Sub CP_MK (KK)	Terampil dengan interaktif berinovasi merancang dan mendesign video pembelajaran lengkap dengan web/link

	<p>dalam pembelajaran radikal bebas</p> <p>Kreatif dan terampil merancang percobaan Pengujian Aktivitas Antioksidan Menggunakan Metode DPPH pada Daun Tanjung (Mimusops elengi L)</p> <p>Interaktif penuh keterampilan melakukan percobaan pengujian aktivitas antioksidan dengan metode DPPH pada daun Tanjung (Mimusops elengi L)</p>
<p>Sub CP_MK (S)</p>	<p>Saling membantu dan bekerjasama dalam kelompok, berdiskusi dan mengerjakan tugas kelompok secara bersama-sama</p> <p>Secara kelompok bekerjasama melakukan praktikum percobaan reaksi radikal bebas mengenai Pengujian Aktivitas Antioksidan Menggunakan Metode DPPH pada Daun Tanjung (Mimusops elengi L)</p> <p>Secara kelompok bekerjasama kreatif penuh tanggungjawab atas pekerjaannya membuat proyek video pembelajaran materi radikal bebas lengkap web/link</p> <p>Bertanggungjawab atas pekerjaan secara mandiri maupun kelompok, dan saling menghargai atas pekerjaan dan pendapat secara mandiri maupun kelompok</p>

KOMPONEN MATERI

KOMPONEN MATERI KOMPONEN MATERI

1. Pengertian Radikal Bebas

Radikal bebas adalah suatu molekul yang relatif tidak stabil dengan atom yang pada orbit terluarnya memiliki satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan (Robins, 2007:10). Molekul yang kehilangan pasangan tersebut menjadi tidak Stabil dan Supaya stabil molekul ini selalu berusaha mencari pasangan elektronnya dengan cara merebut elektron dari molekul lain secara membabi buta,Karena itulah disebut radikal bebas atau reactive oxygen species (ROS). Tipe radikal bebas turunan oksigen reaktif sangat signifikan dalam tubuh. Oksigen reaktif ini mencakup (O_2^*), hidroksil (*OH), peroksil (ROO^*), iodamin peroksida Singlet oksigen oksida nitrit (NO^*).Peroksinitrit ($ONOO^*$) dan asam hipoklorit ($HOCl$). (Fessenden dan fessend en,1982:130). Sadikin (2008:17) menjelaskan perbualan radikal bebas tersebut akan destruktif bagi molekul sel lain yang elektronnya dirampas. Aksi perampasan itu akan menimbulkan reaksi berantai sehingga radikal bebas terlahir semakin banyak. Radikal akan merusak molekul makro pembentuk sel yaitu protein, karbohidrat dan deoxyribo acid (DNA).

Senyawa radikal bebas merupakan Salah Satu kerusakan DNA di samping Virus, Bila kerusakan tidak terlalu parah. Masih dapat diperbaiki Oleh Sistem DNA. Namun. Bila sudah menyebabkan rantai DNA terputus di berbagai tempat. Ini dapat sel akan Bahkan terjadi perubahan yang mengenai tertentu dalam tubuh yang dapat menimbulkan penyakit kanker (Suryo, 2008:451).

Komponen terpenting sel mengandung asam lemak tak jenuh ganda yang sangat rentan terhadap serangan radikal bebas Kalau ini terserang struktur dan fungsi akan berubah yang dalam keadaan ekstrem akhirnya mematikan sel-sel pada jaringan tubuh. Pada sel kulit radikal bebas akan merusak senyawa lemak pada sel sehingga kulit kehilangan ketegangannya dan muncullah keriput. Terjadinya kerusakan protein akibat serangan radikal bebas ini termasuk oksidasi

protein yang mengakibatkan kerusakan jaringan ternpat protein itu berada. Contohnya kerusakan protein pada lensa mata yang mengakibatkan katarak (Silalahi, 2006;46). Alif (2010), menambahkan radikal bebas merupakan pemicu perusakan saraf dan otak. Selain itu radikal bebas juga terlibat dalam peradangan, pengapuran tulang, gangguan pencemaaan, gangguan fungsi hati, meningkatkan kadar low density lipoprotein (LDL) yang kemudian menjadi penyebab penimbunan kolesterol pada dinding pembuluh darah sehingga timbulah aterosklerosis atau lebih dikenal dengan penyakit jantung koroner

2. Sumber Pemicu Radikal Bebas

Sumber radikal bebas ada yang bersifat internal yaitu dari dalam tubuh dan ada yang bersifat eksternal dari luar tubuh.

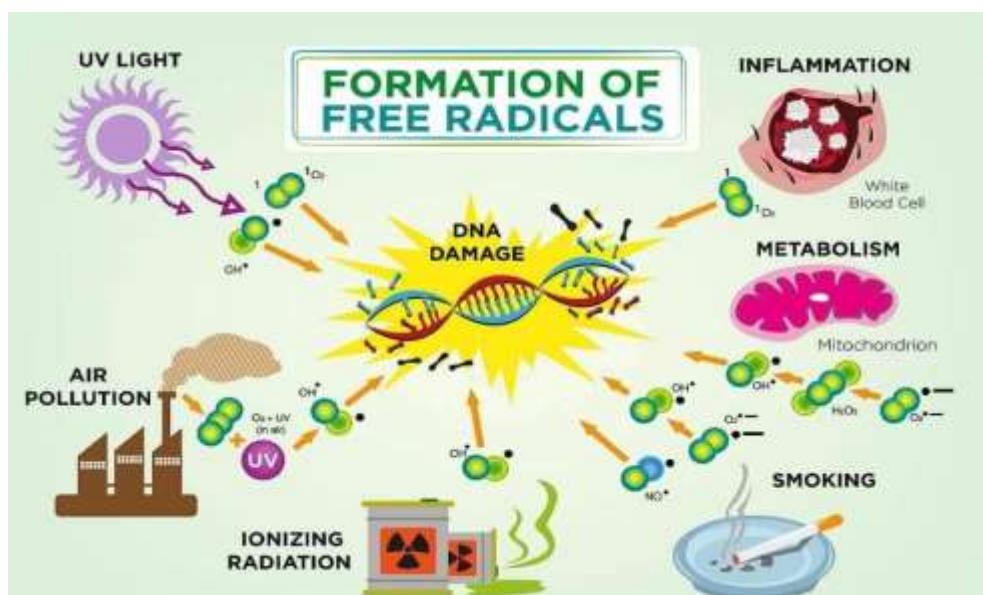
Radikal bebas internal

Radikal bebas internal berasal dari oksigen yang kita hirup. Oksigen yang biasa kita hirup merupakan penopang utama kehidupan karena menghasilkan banyak energi namun hasil samping dari reaksi pembentukan energi tersebut akan menghasilkan Reactive Oxygen Species (ROS). Metabolisme yang merupakan proses penting dalam kehidupan organisme selalu diikuti Oleh terbentuknya radikal bebas Radikal bebas terbentuk saat proses sintesis energi oleh mitokondria atau proses detoksifikasi yang melibatkan enzim sitokrom P- 450 di hati, Seperti diketahui proses terjadi karena teroksidasinya zat-zat makanan yang dikonversi menjadi Senyawa pengikat energi (adenosin triphospat) dengan bantuan oksigen,, proges oksidasi itu terbentuk juga rudikal bebas (ROS), yaitu anion superokksida dan hidroksil radikal (Lehninger,1982:165).

Radikal Eksternal

Sumber radikal bebas eksternal dapat dari polusi udara, alkohol, rokok, radiasi sinar ultraviolet, obat-obatan tertentu seperti anestesi,pestisida,sinar X dan kemoterapi. Radikal bebas juga dihasilkan

dari proses pengolahan makanan yang berlebihan (Desrorier, 1998: 369). Beberapa cara pengolahan makanan yang akrab dengan kehidupan sehari-hari adalah menggoreng, membakar atau memanggang. Proses pengolahan makanan dengan Cara menggoreng, Membakar atau memanggang dengan suhu yang terlalu tinggi, terutama pada makanan hewani terkadar protein dan temak tinggi tidak dilakukan karena dampak radikal bebas.



Gambar 1 Formation Of Free Radicals

Sumber: <https://doktersehat.com/informasi/cara-menangkal-radikal-bebas>

Gemar Membaca

Sinar ultraviolet atau biasa yang dikenal dengan sinar uv merupakan bentuk sinar yang tidak terlihat oleh manusia yang dihasilkan oleh paparan sinar matahari. Menurut Kurniawati Kusnadi, Senior Manager Marketing Home and Personal Care Chemicals dari BASF, sekitar 98 persen radiasi UV A masuk ke bumi, sementara sinar UV B hanya 2 persen. "Sinar UV C tidak bisa masuk karena ditahan oleh ozon, makanya kita harus memelihara ozon karena radiasi UV C ini paling berbahaya," katanya. Sinar UV terbagi menjadi beberapa jenis:

- Sinar UVA: Sebagian besar dari kita terkena paparan sinar UVA setiap harinya dalam jumlah besar . Sinar UVA mencapai 95% dari radiasi UV yang mencapai ke bumi. Beberapa penelitian mengatakan bahwa sinar UVA merupakan penyumbang terbesar dari kerusakan kulit pada manusia. Mengapa? Karena sinar UVA dapat menembus ke lapisan kulit yaitu lapisan dermis dan tentunya merusak sel-sel didalamnya, walaupun sinar ini tidak terasa panas oleh kulit.
- Sinar UVB : Sinar UVB adalah sinar yang membuat kulit terlihat memerah dan terbakar oleh sinar matahari. Sinar ini tidak menembus bagian dermis pada kulit dan tentunya tidak merusak sel-sel di dalamnya. Sebagian besar sinar UVB ditahan dan di blokir oleh atmosfer bumi. UVB intensitasnya memuncak pada pukul 10.00 sampai 16.00 dan dapat terhalang oleh kaca jendela maupun kaca jendela.
- Sinar UVC: Sinar yang paling berbahaya bagi tubuh. Namun sinar ini hanya masuk sedikit ke dalam bumi karena Karena telah ditahan dan diserap oleh lapisan ozon bumi. Terdapat banyak efek buruk yang ditimbulkan karena paparan sinar UV. Paparan sinar

UV selama bertahun-tahun dapat menyebabkan penuaan kulit terutama pada usia dibawah 18 tahun. Kerusakan pada kulit lebih lanjut dapat menyebabkan keriput dan perubahan warna menjadi kuning, bahkan menyebabkan penipisan kulit hingga merangsang pertumbuhan kanker. Adapula Efek pada kulit yang terkena sinar UVB dapat menyebabkan kulit memerah pada kulit. Hal ini merupakan suatu bentuk iritasi kulit dan biasanya juga disertai gatal-gatal pada kulit yang memerah. Kulit yang terpapar sinar UV dapat menjadi kurang elastis dan kering. Maka dari itu kulit akan cenderung bersisik dan sensitive.

Rasa Ingin Tahu,ini linknya silahkan dikunjungi di link ini.

<http://jurnal.unissula.ac.id/index.php/majalahilmiah.sultanagung/article/view/70>

Pembagian Radikal Bebas

1. Senyawa yang bersifat radikal, Reactive Oxygene Species (ROS)

Senyawa bersifat radikal diantaranya Radikal Hidroksil ($\cdot\text{OH}$), Radikal superokside ($\text{O}_2\cdot$), Radikal Peroksida(COOH), Radikal Alkoksil ($\text{RO}\cdot$) dan Radikal Nitrogen Oksida ($\text{NO}\cdot$). Reactive oxygen Species (ROS) merupakan radikal bebas oksigen,,molekul dengan elektron tidak berpasangan yang Sangat reaktif. Radikal bebas ini dapat merusak sel membrane. Radikal bebas ini diketahui berperan pada 100 penyakit manusia termasuk aging, kanker, Serangan jantung, stroke, dan arthritis.Proses pembentukan Reactive Oxygene Species (ROS) dalam tubuh ketika proses pembentukan energy,dihentuk karena adanya pencemaran lingkungan, ionisasi dan radiasi ultraviolet, dari diet makanan tinggi lemak,pada pemprosesan makanan, dan ketika kadar antioksidan tubuh rendah.

2. Kegunaan radikal bebas

Menurut penelitian yang dilakukan oleh ahli dari *University of Messina*, Itali, dan diterbitkan oleh Jurnal *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* pada tahun 2017, ditemukan bahwa radikal bebas tidak selamanya buruk bagi tubuh.Radikal bebas dikatakan aman ketika jumlahnya dalam tubuh tidak banyak atau sedang, dan bahkan bisa berguna untuk organisme.Contoh dari kegunaan radikal bebas ini adalah untuk membentuk struktur seluler tertentu di dalam tubuh sehingga bisa membantu sel inang untuk melawan patogen yang menyerang tubuh.

Tidak hanya itu saja, radikal bebas ternyata juga memiliki peran penting untuk mengatur aliran intrasel di beberapa tipe sel.Molekul yang berfungsi untuk mengatur aliran intrasel tersebut adalah oksida nitrat yang berperan sebagai kurir antar sel sehingga modulasi aliran darah bisa berjalan dengan baik.Oksida nitrat juga memiliki peran sebagai pelindung nang dari patogen dan sel tumor.Menurut penelitian yang dilakukan oleh para ahli dari Universitas Hindu Banaras, India yang dimuat pada *Journal of*

Postgraduate Medicine pada tahun 2016 menunjukkan bahwa jumlah antioksidan yang lebih sedikit dari radikal bebas menjadi penyebab utama terbentuknya kanker kepala dan leher. Melansir *Healthline*, radikal bebas selalu diproduksi di dalam tubuh sehingga akan sangat bahaya jika tidak ada radikal bebas sama sekali di dalam tubuh, bahkan bisa menyebabkan kematian.

3. Kapan radikal bebas dikatakan berbahaya bagi tubuh?

Radikal bebas akan sangat berguna bagi tubuh ketika ada dalam jumlah sedikit atau sedang. Namun menurut *Healthline*, ketika jumlah radikal bebas di dalam tubuh lebih banyak daripada antioksidan, maka akan berbahaya. Keadaan ini dinamakan stress oksidatif dan dalam jangka waktu lama, keadaan ini bisa merusak DNA dan molekul penting dalam tubuh. Terkadang, bisa menyebabkan kematian sel. Stres oksidatif juga berperan penting dalam proses penuaan. Hal ini diteliti oleh para ahli dari Roma, Italia, yang terbit pada Jurnal *Clinical Interventions in Aging* pada tahun 2018. Penelitian ini menunjukkan bahwa terapi antioksidan yang dibarengi dengan olahraga aerobik bisa secara positif memperbaiki kerusakan yang disebabkan oleh stress oksidatif. Pada hasil penelitian tersebut, ditemukan bahwa jumlah perlindungan antioksidan bertambah sehingga secara positif mempengaruhi keseimbangan oksidatif atau antioksidan di dalam tubuh.

1) Radikal Superoksida

Radikal ini merupakan jenis yang paling banyak diteliti, terbentuk bila satu (1) Molekul O₂ menerima 1 elektron. O₂ → O₂*



Gambar 5 oxidation stree

Sumber: <https://www.biotechfarmasiindonesia.com/Artikel/Apa-Itu-Stress-Oksidatif.html>

Sumber : Ivanov, A. V., Bartosch, B., & Isagulants, M. G. (2017). Oxidative stress in infection and consequent disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017.

Gambar 2. Radikal Superoksida (O_2^*)

Sumber :

<https://media.neliti.com/media/publications/129475-ID-menangkan-radikal-bebasdengan-anti-oksi.pdf>

Superoksida bersifat oksidan atau reduktan, dapat bereaksi dengan berbagai substrat biologik. Reaktivitas O_2^* sangat terbatas karena adanya dismutasi spontan yang dapat terjadi pada pH fisiologik. nwmbentuk H dan , tetapi dengan terbatasnya reaktivitas menyebabkan radikal ini dapat berdifusi dan bereaksi dengan substratnya dalam jarak yang relatif lebih jauh dari tempat asalnya

2) Senyawa Yang Bersifat Nonradical.

Tipe radikal bebas turunan oksigen reaktif sangat signifikan dalam tubuh. Oksigen reaktif ini mencakup Superoksida (O_2^*), Hidroksil ($*OH$), Peroksil (ROO^*), Hidrogen Peroksida (H_2O_2), Singlet Oksigen (O_2), Oksida Nitrit (NO^*), Peroksinitrit ($ONOO^*$), Nitrogen Dioksida (NO_2^*), g) dan Asam Hipoklorit ($HOCl$).

3) Hidrogen Peroksida (H_2O_2)

Penambahan 1 elektron pada radikal O_2^- menghasilkan ion peroksida yang tidak bersifat radikal. dan pada pH fisiologik akan segera mengalami protonksi membentuk H_2O_2 . Derivat oksigen ini bersifat Oksidan kuat tetapi bereaksi lambat dengan substrat Organik, dan dianggap toksik pada kadar tinggi. Meskipun bukan radikal bebas akumulasi H_2O_2 dapat berbahaya bila terdapat bersama-sama dengan

logam (Fe, Cu) atau zat-zat kelator (chelating agents) karena akan bereaksi membentuk radikal hidroksil yang sangat reaktif. Akumulasi hidroperoksid secara langsung toksik dan dapat menginaktivasi enzim-enzin dengan cara oksidasi terhadap residu asam amino (misalnya metionin, histidin, sistein, lisin) atau memperantara reaksi polimerasi.

4) Oksida Nitrit (NO^*)

Oksida nitrit (NO^*) disebut juga nitrogen oksida atau nitrogen adalah suatu gas tidak berwarna, tanpa dalam air. Oksida nitrit (NO) dapat berdifusi ke dalam dan antar sel serta mengantarkan biokimia. Oksida nitrit (NO^*) yang diproduksi secara kontinyu oleh sel-sel endothelium berperan mengendalikan tonus pembuluh darah, aliran darah, tekanan darah, fungsi platelet, gerakan saluran pernafasan, dan saluran kemih. Oksida nitrit (NO^*) ternyata dilepaskan oleh obat antiangina nitrat organik sebagai vasodilator diketahui pula sebagai bronkhodilator serta berperan dalam sistem kekebalan dan sistem saraf. Pencapaian yang nerlebih dari oksida nitrit (NO^*) dapat menyebabkan keadaan patologis. Oksida nitrit (NO^*) adalah suatu radikal bebas yang sangat reaktif dan berinteraksi dengan berbagai molekul sehingga cepat habis di sekitar lokasi tempat di sintesis dimana oksida nitrit (NO^*) bekerja mempengaruhi sel-sel di sekitar lokasi sintesis.

5) Sifat Radikal Bebas

Reaksi radikal bebas yang terus menerus sebelum ada peredaman reaksi disebabkan oleh upaya molekul radikal bebas dalam mencari pasangan elektron. Radikal bebas mempunyai sifat reaktivitas yang sangat tinggi yaitu kecenderungan untuk menarik elektron dan kemampuannya mengubah suatu molekul menjadi radikal bebas baru sehingga terjadi terjadi reaksi rantai, dan reaksi rantai ini baru berhenti jika radikal bebas direndam dengan antioksidan.

Elektron berperan sebagai bahan yang menggabungkan atom-atom untuk membentuk molekul dalam suatu reaksi kimia. Atom terdiri dari proton, dan proton yang bermuatan dalam nukleus menentukan jumlah elektron yang bermuatan negatif dalam mengelilingi atom. Elektron yang mengelilingi atom dalam satu atau lebih lapisan, dimana bila satu lapisan penuh, maka elektron akan

mengisi lapisan kedua, dan lapisan kedua penuh bila memiliki delapan elektron, demikian seterusnya. Atom melengkapi lapisan luarnya dengan membagi elektron- elektron bersama atom lain dan atom-atom tersebut bergabung dan mencapai kondisi stabilitasmaksimum untuk membentuk molekul dengan membagi electron. Jumlah elektron pada lapisan luar menentukan sifat kimia struktur sebuah atom. jika suatu zat elektron lapisan luarnya penuh. maka tidak akan terjadi reaksi kimia. Pada kondisi belum mencapai kestabilan maksimum, maka atom akan selalu meneoba melengkapi lapisan luarnya dengan membagi elektron-elektron bersama atom lain dan atom-atom tersebut bergabung bersama dan mencapai kondisi stabilitas maksimum untuk membentuk melekul dengan membagi elektron.

Radikal bebas merupakan molekul atau Senyawa dapat berdiri sendiri mengandung satu atau lebih elektron yang tidak berpasangan. Kehadiran satu atau lebih elektron tak berpasangan menyebabkan molekul ini mudah tertarik pada suatu medan magnetik (paramagnetik) menyebabkan molekul sangat reaktif. Radikal bebas akan menyerang molekul yang stabil terdekat dan mengambil elektron, yang terambil elektronnya akan menjadi radikal bebas baru sehingga akan terjadi reaksi berantai yang mengakibatkan kerusakan sel. Elektron radikal bebas yang tidak berpasangan tidak elektrik dari molekulnya, dapat bermuatan posinf, negatif, atau netral.

Rasa Ingin Tahu,lihat di link berikut.

<https://hellosehat.com/sehat/informasi-kesehatan/bahaya-radikal-bebas-pada-tubuh/>

6) Radikal Bebas

Banyak senyawa organohalogen dibuat dalam skala industri oleh reaksi antara hidokarbon dan halogen, dua bahan baku yang tidak mahal. reaksi – reaksi halogenenasi langsung sering berjalan secara eksplosif dan hampir tanpa kecuali, menghasilkan campuran

produk.karena alasan alasan inilah halogenasi langsung hanya kadang - kadang saja di gunakan dalam labiratorium.

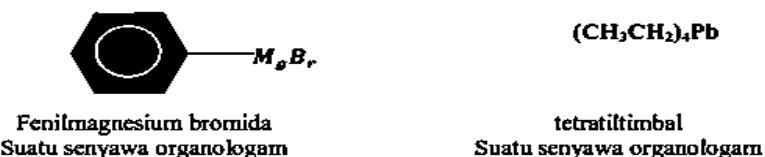


Gambar 3. Senyawa Organologam

Sumber:

Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1982, Kimia Organik, diterjemahkan oleh: Pudjaatmakan, A. H., Edisi Ketiga, Jilid 1, Hal 223.

Reaksi-reaksi halogenasilangsung berjalan dengan mekanisme radikal bebas (free radical mechanism), reaksi radikal bebas penting dalam proses biologi dan dalam praktik.misalnya organisme memanfaatkan oksigen dari udara lewat sederetan reaksi yang diawali dengan oksidasi reduksi radikal bebas,mentega dan lemak lain menjadi tegik sebagian kerena reaksi bebas dengan oksigen. Senyawa organologam (organometallic) adalah pokok pembicaraan kedua yang akan diperkenalkan dalam modul ini.reaksi - reaksi senyawa ini secara berkala. Kebanyakan senyawa organologam di buat dari alkil halida.



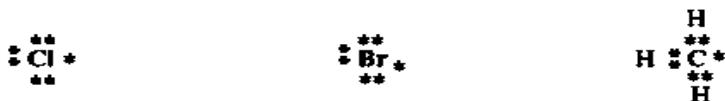
Gambar 8 Senyawa Organologam

Sumber: Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1982, Kimia Organik, diterjemahkan oleh: Pudjaatmakan, A. H., Edisi Ketiga, Jilid 1, Hal 223.

Suatu Reaksi Radikal – Bebas Khas: Klorinasi Metana

Istilah radikal bebas merujuk keatom atau gugus atom apa saja yang memiliki satu atau lengan elektron tak berpasangan.karena jumlah elektron ganjil,maka semua elektron dapat berpasangan.meskipun

suatu radikal bebas tidak bermuatan positif atau negatif, spesi semacam ini sangat reaktif kerena adanya eletron yang tidak berpasangan. suatu radikal aktif dan berenergi tinggi. kita boleh beri simbol untuk semua radikal bebas dengan sebuah titik yang menggambarkan elektron yang tidak berpasangan. Rumus lewis untuk radikal bebas yang khas :



Gambar 9 Rumus lewis radikal bebas yang khas

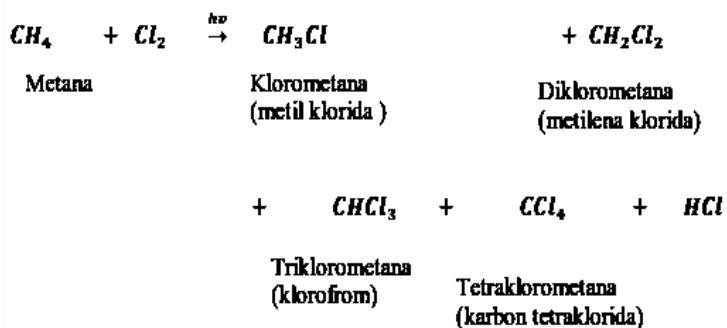
Sumber: Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1982, Kimia Organik, diterjemahkan oleh Pudjaatmakan, A. H., Edisi Ketiga, Jilid 1, Hal 224.



Gambar 10 Rumus lewis radikal bebas yang khas

Sumber: Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1982, Kimia Organik, diterjemahkan oleh Pudjaatmakan, A. H., Edisi Ketiga, Jilid 1, Hal 224.

Klorinasi metana dengan hadirnya cahaya ultraviolet (yang dilambangkan dengan $h\nu$, hasil reaksi antara Cl_2 dan CH_4 adalah substitusi oleh satu atom klor atau lebih terhadap atom – atom hidrogen yang terikat pada karbon.



Gambar 11 Klorinasi metana dengan cahaya ultraviolet

Meskipun metana adalah alkana tersederhana,klorinasinya menghasilkan empat produk organik.sedikit alkana yang lebih tinggi,seperti etana dan produk produk klorinasi mereka,dapat juga terbentuk di sini.pertama- pertama akan dibahas pembentukan produk-produk lainnya

7) Mekanisme Reaksi Berantai Radikal Bebas

Mekanisme reaksi radikal bebas paling tepat dibayangkan sebagai suatu deret reaksi reaksi bertahap,tiap tahap termasuk pada salah satu katagori berikut: (1).pemulaan (inisiasi,inisiation) suatu reaksi radikal bebas,(2).perambatan (propagasi,propagation) reaksi radikal bebas,(3).pengakhiran (terminasi, termination) reaksi radikal bebas.

1) Inisiasi

Seperti tersirat oleh istilah ini,tahap inisiasi ialah pembentukan awal radikal- radikal bebas.dalam kloronasi metana,tahap inisiasi adalah pemaksapisahan (cleavage) homolitik molekul Cl₂ menjadi dua radikal bebas klor,energi untuk reaksi ini diberikan oleh cahaya ultraviolet atau oleh pemanasan campuran ke temperatur yang sangat tinggi.

Tahap 1 (Inisiasi):

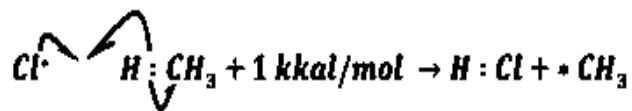


Gambar 12 Tahap inisiasi homolitik molekul Cl₂

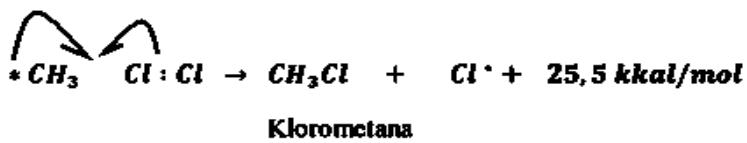
2) Propagasi

Setelah terbentuk,radikal bebas klor mengawali sederetan reaksi dalam mana terbentuk radikal bebas baru.secara kolektif,terbentuk reaksi – reaksi ini disebut tahap propagasi dari reaksi radikal bebas.pada hakikatnya,pembentukan awal beberapa radikal bebas akan mengakibatkan perkembangbiakan radikal – radikal bebas baru dalam suatu reaksi pengabdian-diri (self perpetuating) yang di sebut reaksi rantai. Sebagai tahap propagasi pertama,radikal bebas klor yang reaktif

itu merebut sebuah atom hidrogen dari dalam molekul metana,menghasilkan radikal bebas metil dan HCl.



Radikal bebas metil itu juga reaktif.dalam tahap propagasi kedua,radikal bebas metil merebut sebuah atom klor dari dalam molekul Cl₂

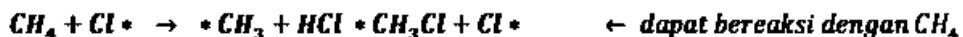


Tahap ini menghasilkan salah satu (dari) produk keseluruhan,klorometana.produk ini juga menghasilkan ulang radikal bebas klor,yang nantinya dapat merebut atom hidrogen dari molekul metana lain dan memulai deret propagasi sekali lagi. Deret keseluruhan sejauh ini adalah :

Inisiasi :



Propagasi:



Karena sebuah Cl* menyebabkan reaksi dan sebuah Cl * juga terbentuk,maka secara teoritis proses ini dapat berlangsung terus.namun seperti dapat di bayangkan,reaksi itu tak dapat berlangsung terus tanpa batas.banyaknya daur (cycle: yakni jumlah berulangnya tahap tahap propagasi) disebut panjang rantai (chain length).panjang rantai suatu reaksi radikal bebas bergantung sebagian pada energy radikal radikal yang terlibat dalam propagasi (subjek ini akan dibahas secara singkat).untuk klorinasi radikal bebas (dari) suatu hidrogen,panjang rabtai sekitar 10.000.

3) Terminasi

Daur propagasi terputus oleh reaksi - reaksi pengakhiran (termination).reaksi apa saja yang memerlukan radikal bebas atau mengubah radikal bebas menjadi radikal bebas yang stabil dan tak reaktif,dapat mengakhiri daur propagasi radikal bebas.klorinasi metana diakhiri terutama oleh bergabungnya radikal-radikal bebas,inilah proses penutupan radikal bebas.

Tahap terminasi:



Reaksi kedua ini adalah contoh dari reaksi kopling (coupling reaction):penggabungan gugus aktif

8) Reaksi Radikal Bebas Menghasilkan Campuran Produk

Reaksi radikal bebas sering kali ditandai oleh aneka ragamnya produk. Misalnya,klorinasi metana dapat menghasilkan empat produk organik.Sebab terbentuknya campuran ini ialah tingginya energi radikal bebas klor itu sehingga klor ini tidak sangat selektif (pemilih) mengenai hidrogen mana yang hendak direbutnya dalam tahap propagasi. Sementara reaksi antara klor dan metana belum sellesai,telah cukup banyak terbentuk klorometana.pada waktu itu,radikal bebas klor itu lebih mungkin bertabrakan dengan molekul klorometana daripada dengan molekul metana dan dimulailah suatu daur propagasi baru.dalam daur baru ini terbentuk radikal bebas klorometil ($\bullet CH_2Cl$).radikal ini bereaksi dengan molekul klor membentuk diklorometana (CH_2Cl_2).seperti dalam daur yang menghasilkan CH_3Cl ,dalam proses ini juga terbentuk ulang radikal bebas klor lain

Tahap propagasi yang menghasilkan diklorometana:



Kloronasi radikal bebas metana dapat menghasilkan empat produk organik (atau lebih bila produk kopling juga di hitung).alkana yang lebih tinggi dapat menghasilkan lebih banyak lagi macam produk karena tersedia lebih banyak macam hidrogen yang dapat ikut serta dalam reaksi – reaksi propagasi.

9) Reaksi Radikal Bebas: Halogenasi Alkana

Seperti telah disebut, reaksi radikal bebas terbatas pada halogenasi hidrokarbon saja, tetapi di jumpai dalam banyak bidang dalam kimia organik. disini pembahasan ini dibatasi pda reaksi radikal bebas ikatan sigma dan pada beberapa dari sekian banyak proses yang diketahui berlangsung dengan mekanisme radikal bebas.

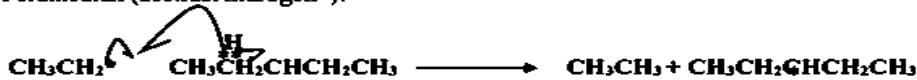
a) Pirolisis

Pirolisis sebagai penguraian termal senyawa organik tanpa kehadiran oksigen. bila molekul organik dipanaskan ke suatu temperatur tinggi, ikatan sigma karbon – karbon akan robek robek dan molekul terpecah menjadi fragmen- fragmen radikal bebas (temperatur yang diperlukan bergantung pada energi disosiasi ikatan). tahap fragmentasi ini, yang disebut homolisis terimbas termal (thermally induced homolysis, pemaksapisahan homolitik oleh panas), adalah tahap inisiasi bagi sederetan reaksi radikal bebas. persamaan – persamaan berikut melukiskan beberapa reaksi pirolisis yang mungkin (dari) pentana (terdapat posisi-posisi lain yang mungkin (dari) pemaksapisahan dan reaksi ikutannya.

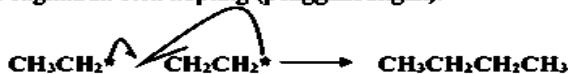
Pemulaan (homolisis):



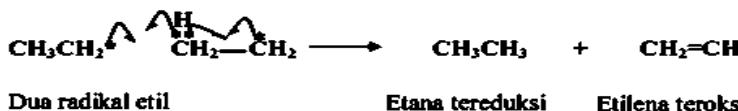
Perambatan (abstrasi hidrogen):



Pengakhiran oleh kopling (penggabungan):



Pengakhiran oleh disproportionasi (oksidasi reduksi dari dua spesies yang setara):



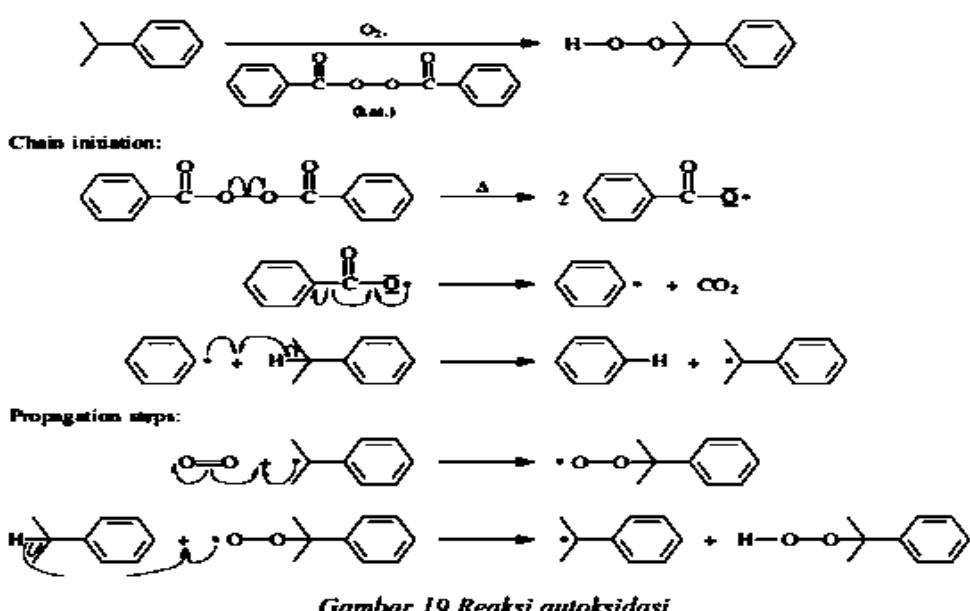
Gambar 18 Reaksi pirolisis pentana

Pirolisis terkendali telah digunakan dalam industri untuk mengkertak (cracking) senyawa berbobot molekul lebih rendah samapai sekitar tahun 1925 pirolisis kayu merupakan sumber utama metanol (alkohol kayu).pernah kertakan termal fraksi minyak bumi yang sukar mendidih menjadi fraksi – fraksi bensin yang mudah mendidih,merupakan satu- satunya metode yang tersedia untuk memperoleh lebih banyak bensin dari dalam minyak bumi.sekarang kertakan minyak bumi dilakukan dengan bantuan katalis sementara sebgaiian besar metanol diproduksi dengan hidrogenasi katalitik dari karbon monoksida ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).

b) Autoksidasi

Reaksi senyawa dengan oksigen dengan adanya nyala api disebut pembakaran. Namun reaksi dengan oksigen tanpa pembakaran juga dapat terjadi. Reaksi ini disebut dengan autoksidasi. Reaksi autoksidasi hanya terjadi melalui zat antara radikal bebas stabil. Reaksi autoksidasi yang berguna hanya terbatas pada reaksi substitusi atom hidrogen yang terikat pada atom karbon tersier, alilik, atau benzilik. Contoh autoksidasi yang penting di industri adalah sintesis cumene hydroperoxide (dari

cumena dan air), yang melalui penataan ulang menghasilkan fenol dan aseton yang merupakan bahan kimia penting dalam industri. Mekanisme reaksi radikal bebas dari cumena diawali dengan homolitik dari benzoil peroksida membentuk radikal bebas tersier yang distabilkan oleh resonansi. Radikal bebas tersier ini bereaksi dengan oksigen dalam propagasi pertama menghasilkan radikal peroksida. Proses autoksidasi ini dapat berulang pada langkah propagasi kedua sampai ada pemutusan rantai . Produk akhir autoksidasi adalah kumena hidroperoksida yang mengalami penataan ulang menghasilkan fenol dan aseton.



Gambar 19 Reaksi autoksidasi

Reaksi autooksidasi yang tidak diinginkan dapat terjadi pada karbon eter yang terokxygenasi seperti dietil eter atau tetrahidrofuran (THF). Beberapa senyawa eter yang sering digunakan sebagai pelarut ternyata relatif mudah diautoksidasi tanpa sengaja. Mekanisme reaksi radikal bebas dari eter disebabkan oleh spesi radikal bebas lain yang menyebabkan terbentuknya radikal eter. Radikal eter selanjutnya berikatan dengan molekul oksigen dari udara membentuk radikal eterperoksida dan radikal eter hidroperoksida. Hasil reaksi autooksidasi dietil eter yaitu eter hidroperoksida mudah meledak jika konsentrasi cukup tinggi. Proses pemekatan larutan eter yang mengandung

hidroperoksida dengan rotatory evaporator dapat menyebabkan ledakan yang cukup besar. Penyebab eter mudah mengalami autooksidasi adalah bahwa zat antara dalam proses ini adalah sebuah radikal-teroksigenasi yang distabilkan oleh pasangan elektron bebas pada heteroatom

10) Oksigen Sebagai Suatu Peraksi Radikal Bebas

Oksigen molekuler berbeda dari senyawa – senyawa yang telah dipelajari selama ini, dalam arti sebuah molekul O₂ stabil mempunyai elektron tak berpasangan dalam keadaan dasarnya oksigen disebut suatu diradikal. Struktur O₂ tidak diterangkan oleh rumus – rumus ikatan valensi dengan baik,karena satu pasang elektron 2s ada dalam orbital antibonding.untuk maksud ini molekul oksigen akan dinyatakan sebagai *O-O*atau cukup dengan O₂. Oksigen adalah suatu diradikal yang stabil dan karena itu merupakan pereaksi (agent)radikal bebas yang selektif.senyawa yang mengandung ikatan rangkap,hydrogen ,benzilik atau tersier,rentan (susceptible) terhadap oksidasi oleh udara,juga disebut autooksidasi atau autoksidasi.senyawa dengan hanya hidrogen primer atau sekunder tidak rentan itu (berdasarkan pembahasan mengenai reaksi halogenasi radikal bebas,reaktivitas relatif hidrogen-hidrogen ini memang tidak mengherankan).

Lemak dan minyak nabati sering kali mengandung ikatan rangkap.auto-oksidasiusatu lemak menghasilkan campuran produk yang mencakup asam karboksilat berbobot molekul rendah (dan berbau).misalnya,mentega tengik mengandung asam butanoat yang berbau tengik itu.Minyak biji rami dan minyak-minyak nabati lain,yang mengandung banyak ikatan rangkap digunakan sebagai minyak pengering dalam cat dan penis.dengan sengaja senyawa ini dibiarkan teroksidasi oleh udara,agar molekul-molekulnya bergabung atau berpolimerisasi menjadi lapisan tipis yang ulet pada permukaan yang dicat.

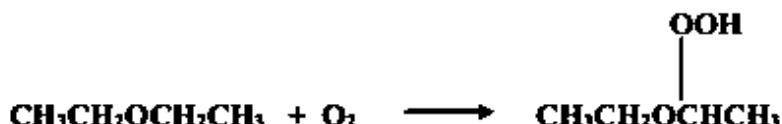
Mula-mula autoksidasi menghasilkan hidroperoksida,senyawa yang mengandung gugus -OOH,yang mudah diubah menjadi campuran alkohol,keton dan produk-produk lain.karena biasanya menghasilkan

campuran,jarang aotu-oksidasi digunakan sebagai teknik untuk mensistesis senyawa organik.

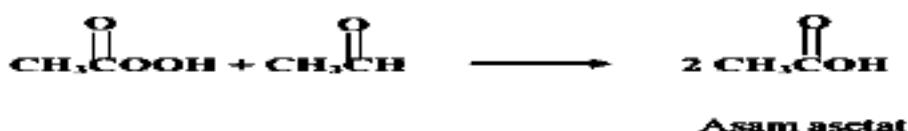


Suatu hidroperoksida

Suatu hidroperoksida di laboratorium,sangat sering seorang ahli kimia menjumpai hasil-hasil auto-oksidasi sebagai ketidakmurnian yang tak disukai dalam eter dan aldehida.dalam eter,karbon yang berdekatan dengan oksigen merupakan sasaran seragam.peroksida eter meledak bila dipanaskan.misalnya dietil eter merupakan pelarut laboratorium yang lazim,yang dimurnikan dengan cara penyulingan.kecuali bila peroksida-peroksida itu di singkirkan lebih dulu sebelum penyulingan (misalnya oleh suatu pereduksi),mereka akan menjadi pekat dalam labu penyulingan bila eter hampir habis tersuling.ini tersuling.ini mudah mengakibatkan ledakan



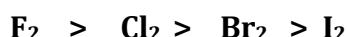
Produk auto-oksidasi aldehida adalah asam karboksilat,yang terbentuk oleh reaksi antara peroksi (sebagai zat antara) dan aldehida.



11) Reaktivitas Relatif Halogen

Reaktivitas halogen terhadap alkana dalam reaksi-reaksi radikal bebas beranekaragam secara dramatis. flour bereaksi dengan hidrokarbon secara eksploratif.dalam hal reaktivitas klor menyusul yang di ikuti oleh brom.iod tidak reaktif terhadap alkana.

Urutan Reaktivitas unsur-unsur halogen :



Reaktivitas dari kiri ke kanan semakin menurun

Reaktivitas relatif halogen terhadap alkana tidak disebabkan oleh mudahnya molekul X_2 terbelah menjadi radikal bebas dari energi disosiasi ikatan (dari) halogen, terlihat bahwa mudahnya pemaksapisahan (cleavage) homolitik relatif hampir merupakan kebalikan dari reaktivitas mereka dalam reaksi halogenasi.

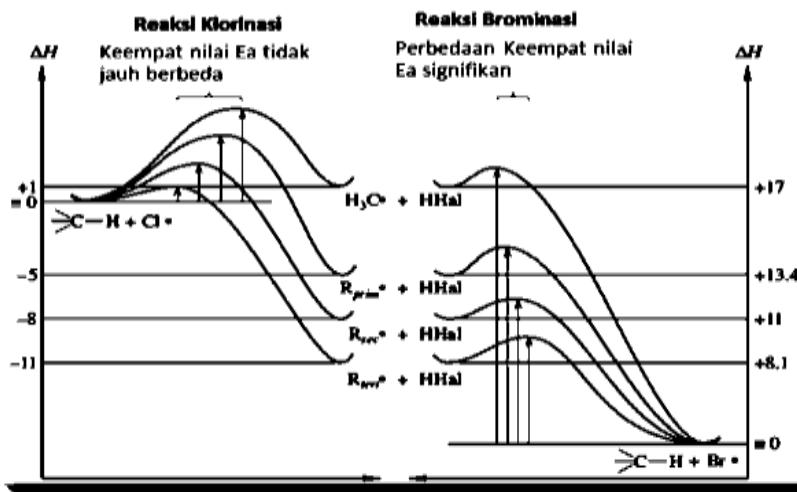
Energi disosiasi ikatan (kkal/mol):	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
	37	58	46	36

12) Regioselektivitas Brominasi Radikal Dibandingkan dengan Klorinasi

Untuk menjelaskan selektifitas dari klorinasi dan brominasi dapat dilihat dari diagram energi sisi kiri pada. Pada diagram energi dari reaksi klorinasi radikal ditunjukkan pengambilan H oleh radikal Cl dengan H dari 4 jenis alkil yaitu metil, primer sekunder dan tersier. Secara keseluruhan klorinasi radikal terjadi secara eksotermik kecuali untuk radikal metil. Jika dibandingkan energi aktivasi dari keempat reaksi maka energi aktivasi tidak jauh berbeda sehingga keempat reaksi dapat

berlangsung secara bersama sama. Kemiripan energi aktivasi disebabkan karena keadaan transisi dari reaksi klorinasi mirip dengan reaktan. Dari diagram energi dapat dilihat bahwa produk radikal bebas tersier lebih mudah terbentuk karena memiliki energi aktivasi yang paling rendah dan kestabilan produk yang paling tinggi, disusul radikal sekunder, primer dan metil. stabil terbentuk dengan energi endotermik yang lebih tinggi. Akibatnya, regioselektivitas brominasi radikal jauh lebih tinggi daripada regioselektivitas klorinasi analog. Energi dari keadaan transisi pada brominasi memiliki kemiripan dengan produk. Artinya produk yang paling stabil yaitu radikal bebas tersier yang akan terbentuk lebih banyak. Dengan demikian brominasi terjadi secara selektif sesuai dengan produk yang makin stabil. Semakin stabil radikal bebas yang dihasilkan, semakin mirip keadaan transisi ke reaktan. Perbedaan kestabilan diantara para radikal bebas ini sangat kecil antara keadaan transisinya.

Oleh karena itu, semua keadaan transisi memiliki energi yang sangat mirip dengan demikian kecepatan reaksi juga sangat mirip. Hal ini menyebabkan rendahnya regioselektivitas radikal klorinasi hidrokarbon jenuh. Dalam brominasi radikal, profil diagram energi selektivitas tahap penentu laju sangat berbeda dari klorinasi. Diagram energi pada brominasi radikal ditunjukkan pada sisi kanan grafik. Reaksi brominasi radikal terjadi secara endotermik. Jika kita bandingkan energi aktivasi dari keempat reaksi maka energi aktivasi sangat jauh berbeda. Pada brominasi, radikal tersier yang stabil terbentuk secara endotermik. Radikal sekunder, primer dan metil yang jauh kurang

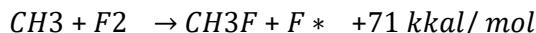


Gambar 25 Diagram energi klorinasi dan brominasi

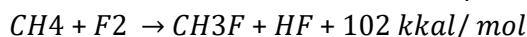
Urutan reaktifitas terutama ditentukan oleh ΔH tahap-tahap propagasi dalam halogenasi radikal bebas tahap propagasi fluorinasi sangat eksoterm, dan menyebabkan reaksi ekslosif yang sangat cepat.



$$\Delta H = -31 \text{ kkal/mol}$$



$$\Delta H = -71 \text{ kkal/mol}$$

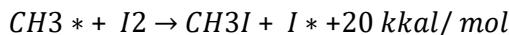


$$\text{netto } \Delta H = -102 \text{ kkal/mol}$$

Situasi justru terbalik untuk iod:Tahap – tahap propagasi bersifat endoterm-artinya energi produk lebih tinggi daripada energi pereaksi.lebih penting lagi,energi yang diperlukan I* untuk merebut sebuah hidrogen dari ikatan C-H sangat besar (tahap itu sangat endoterm).akibatnya radikal iod tak dapat mengambil bagian dalam suatu reaksi rantai I * adalah suatu contoh radikal bebas stabil,suatu radikal bebas yang tak dapat merebut hidrogen.



$$\Delta H = +33 \text{ kkal/mol}$$

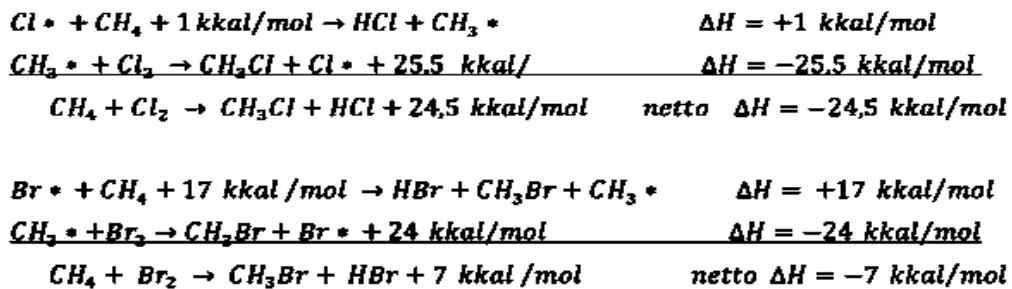


$$\Delta H = -20 \text{ kkal/mol}$$



$$\text{netto } \Delta H = +13 \text{ kkal/mol}$$

Klor dan brom terletak di antara flour dan iod dalam hal ΔH tahap propagasi dan karena itu juga terletak di antara keduanya dalam urutan reaktivitas. Gambar 6.1 menunjukkan diagram energi reaksi antara Cl₂ dan Br₂ dengan metana.



Ringkasnya,hanya klor dan brom saja yang merupakan bahan halogenasi radikal bebas yang bermanfaat.flour terlalu reaktif terhadap alkana dan iod tidak cukup reatif

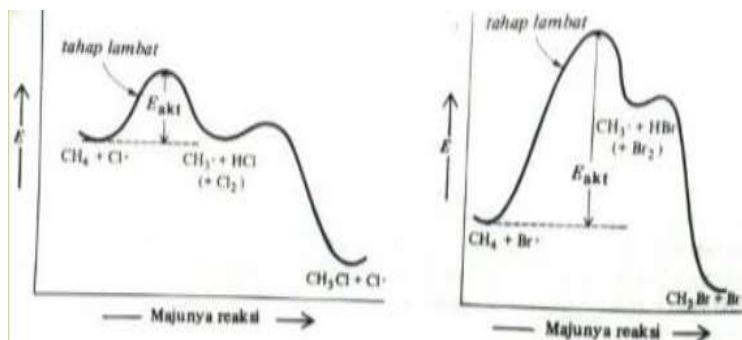
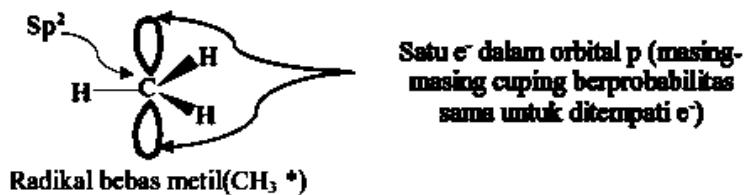


Diagram energi untuk klorinasi dan brominasi metana

13) Stereokimia halogenasi radikal bebas

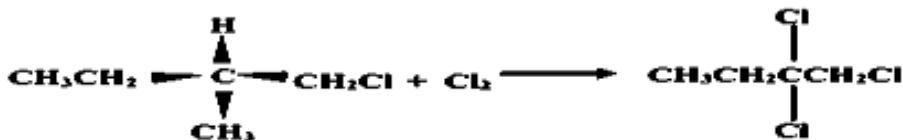
Sebuah radikal bebas alkil adalah suatu spesi dalam mana sebuah atom karbon mengikat tiga gugus dan memiliki satu elektron tak berpasangan.perhatikan struktru radikal bebas metil,radikal bebas alkil lainnya merupunyai pengikatan yang serupa sekitar kerbon radikal bebasnya.Suatu karbon radikal bebas dalam keadaan hibridiasi sp^2 ketiga orbital sp^2 itu planar dan elektron tak berpasangan berada dalam

orbital p.stukturnya sangat serupa dengan stuktur karbonkation,kecuali bahwa pada karbonkation orbital p-nya kosong.



Suatu karbon radikal bebas dalam keadaan hibridiasi sp^2

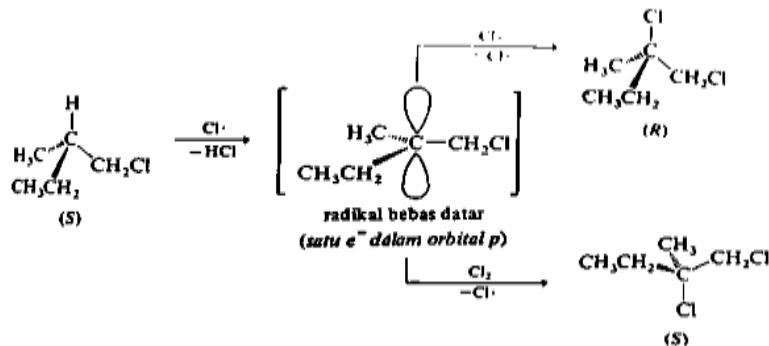
Bila suatu enantioner murni (dari) suatu alkil halida menjadi reaksi $SN1$ pada karbon kiralnya,dijumpai rasemisasi.reseminasi terjadi karena nukleofil mampu menyerang salah satu cuping orbital p yang kosong dari karbonikation.jika sebuah hidrogen direbut dari karbon kiral enantiomer murni dalam suatu reaksi radikal bebas juga akan terjadi rasemisasi



Suatu reaksi radikal bebas terjadi rasemisasi.

Reaksi tersebut di atas dapat menghasilkan sejumlah produk,terdapat lima atom karbon dalam molekul itu dapat kehilangan sebuah hidrogen dan memperoleh sebuah klor.juga dinantikan sebagai produk alkana trikloro,alkana tetrakloro,dan seterusnya.tetapi yang di perhatikan di sini hanyalah satu produk yang telah mengalami klorinasi pada karbon kiral,bila produk khusus ini di isolasi,ternyata produk ini berupa campuran rasemik dari enantiomer enantioner (R) dan (S).Tepat sama seperti reaksi $SN1$,fakta ini mendorong kesimpulan bahwa radikal bebas itu datar (hibrida sp) dan bahwa atom klor dapat terikat pada

salah satu baga orbital p (dengan peluang yang sama antara cuping cuping itu).

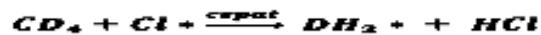


Radikal bebas (hibrida ??)

14) Abstraksi Hidrogen : Tahap Penentu Laju

Tidak seperti kinetika reaksi substitusi eliminasi, kinematika suatu reaksi radikal bebas adalah sangat rumit (kompleks). ungkapan laju sederhana seperti orde pertama atau orde ke-dua, tidak jumpai dalam kimia radikal bebas. kerumitan ini disebabkan oleh karena tahap-tahap dalam suatu reaksi radikal bebas terjebat dalam proses berulang dengan panjang rantai yang beranekaragam. Namun fakta menyimpulkan bahwa tahap abstraksi-hidrogen (perebutan hidrogen) adalah tahap yang mengatur laju keseluruhan. Pembentukan produk-produk misalnya, metana (CH_4) menjalani klorinasi radikal bebas 12 kali lebih cepat daripada perdueteriometana (CD_4), fakta ini menunjukkan

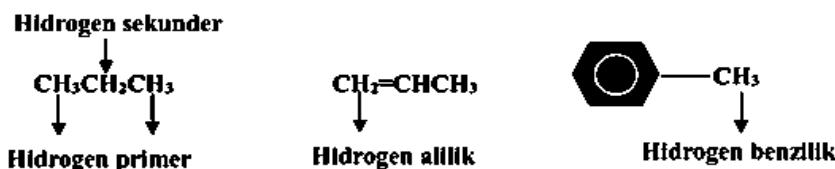
bahwa pemutusan ikatan CH terjadi pada tahap penentu laju reaksi itu. Perebutan H (atau D) adalah penentuan laju:



Metana (CH₄) menjalani klorinasi radikal bebas

a) Atom Hidrogen

Atom hidrogen dalam senyawa organik dapat dikelompokkan sebagai hidrogen: metil (CH₄), primer (terikat pada karbon primer), sekunder (terikat pada karbon sekunder), tersiar (terikat pada karbon tersier), alilik (pada suatu karbon di dekat ikatan rangkap atau benzilik (pada suatu karbon di dekat cincin aromatik)).



Jenis Atom Hidrogen

Macam macam atom hidrogen ini tidak di rebut oleh radikal bebas dengan lau yang sama.terdapat derajat selektivitas (memilih milih) dalam abstraksi hidrogen.reaksi propane dengan sedikit klor pada kondisi radikal bebas menghasilkan dua produk monoklor, yakni 1-kloropropana dan 2-kloropropana, dengan 2-kloropropana lebih melimpah.



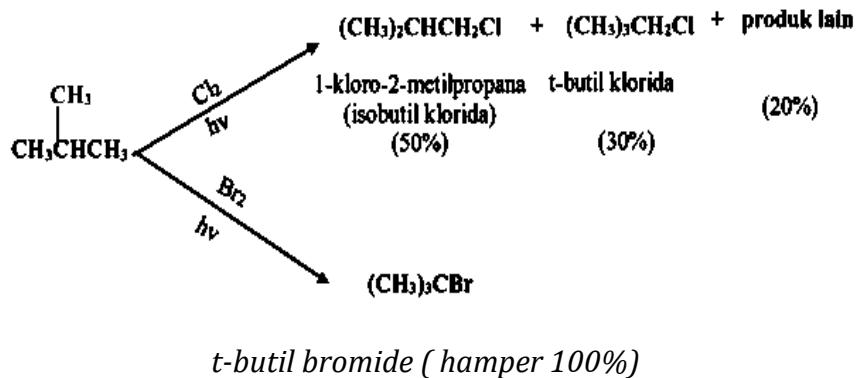
Propana

2-kloropropana
(isopropil klorida)
(55%)

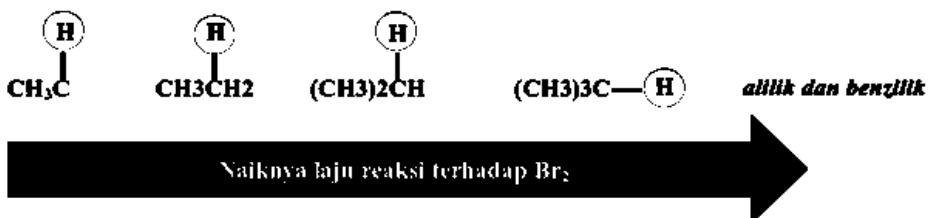
1-kloropropana
(n-propil klorida)
(45%)

Reaksi Propana Dengan Klor

Terdapat enam hidrogen primer dan dua hidrogen sekunder angka banding banyaknya hidrogen hidrokarbon primer:primer ialah 6/2 atau 3/1. seandainya semua hidrogen direbut dengan laju yang sama, pastilah akan dijumpai 1-kloropropana tiga kali lebih banyak dari pada 2-kloropropana dalam campuran produk. ternyata justru 2-kloropropana terbentuk sedikit lebih banyak. disimpulkan bahwa tak berlaku perebutan H statistik, dan bahwa hidrogen sekunder direbut dengan lebih cepat daripada hidrogen primer. Di bawah ini suatu contoh lain bagaimana laju relatif abstraksi hidrogen mempengaruhi angka banding banyaknya produk selektivitas Br₂ yang lebih besar.



Dari eksperimen – eksperimen ini dan eksperimen lain yang serupa, telah ditetapkan urutan reaktivitas hidrogen terhadap halogenasi radikal bebas.



Urutan reaktivitas hidrogenerhadap halogenasi radikal bebas

Hidrokarbon	Reagenza	
	Br ₂	Cl ₂
CH ₃ -H	0,0007	0,004
CH ₃ CH ₂ -H	1	1
(CH ₃) ₂ CH-H	200	4,3
(CH ₃) ₃ C-H	19.400	6,0
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	64.000	1,3
(C ₆ H ₅) ₂ CH-H	6,2 X 10 ⁵	2,6
(C ₆ H ₅) ₃ C-H	1,14 X 10 ⁶	9,5

Kedua kolom ini memaparkan data yang berasal dari studi laju ralatif yang terpisah klorinasi etana berjalan jauh lebih cepat daripada brominasi pada kondisi yang sama.

b) Stabilitas Relatif Radikal Bebas Alkil

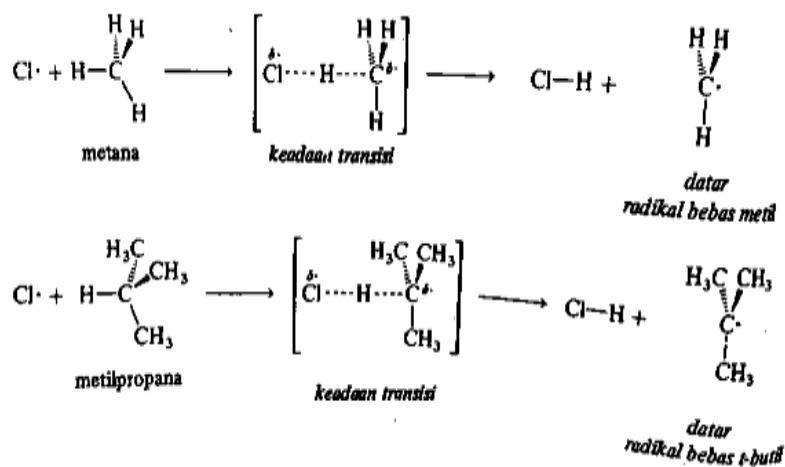
Untuk memahami mengapa ada hidrogen yang lebih mudah direbut dari pada hidrogen lain harus di periksa keadaan transisi dari tahap abstraksi-hidrogen itu.persama di bawah ini menunjukkan tahap-tahap abstrak hidrogen, dalam klorinasi metana dan metilpropana (digunakan lambang untuk menunjukkan bahwa atom-atom klor dan atom-atomkarbon (digunakan lambang δ^+ untuk menunjukkan bahwa atom-atom klor dan atom atom karbon keduanya mempunyai karakter radikal pada rsial dalam keadaan transisi itu).

Kedua kolom ini memaparkan data yang berasal dari studi laju ralatif yang terpisah klorinasi etana berjalan jauh lebih cepat daripada brominasi pada kondisi yang sama.

c) Stabilitas Relatif Radikal Bebas Alkil

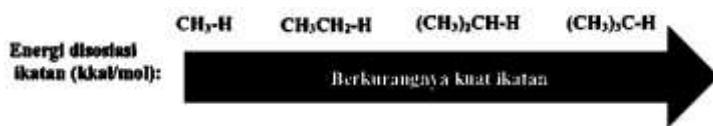
Untuk memahami mengapa ada hidrogen yang lebih mudah direbut dari pada hidrogen lain harus di periksa keadaan transisi dari tahap abstraksi-hidrogen itu.persama di bawah ini menunjukkan tahap-

tahap abstrak hidrogen, dalam klorinasi metana dan metilpropana (digunakan lambang untuk menunjukkan bahwa atom-atom klor dan atom-atomkarbon (digunakan lambang δ^+ untuk menunjukkan bahwa atom-atom klor dan atom atom karbon keduanya mempunyai karakter radikal pada saat dalam keadaan transisi itu).



Tahap-tahap abstrak hidrogen

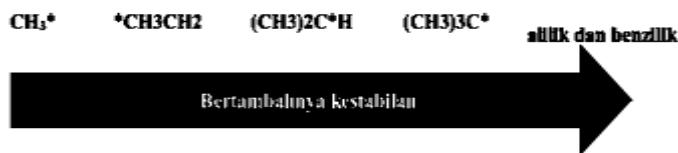
Urutan reaktivitas *tersier* > *sekunder* > CH_4 Timbul dari kemampuan keadaan transisi yang menghasilkan radikal bebas keadaan transisi mempunyai sifat radikal bebas,stabilitas mereka paralel dengan stabilitas radikal- radikal bebas itu sendiri.stabilitas ini dapat di hubungkan dengan energi disosiasi ikatan C-H yang akan putus.suatu pemutusan ikatan untuk menuju ke suatu radikal bebas yang lebih stabil membutuhkan energi yang lebih rendah ketimbang pemutusan yang menuju ke radikal yang kurang stabil (energi yang lebih tinggi).



Tahap-tahap Abstrak Hidrogen

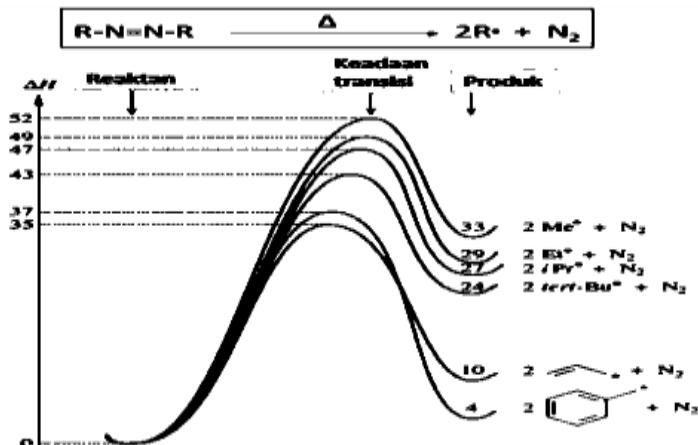
Urutan stabilitas radikal bebas tepat seperti urutan stabilitas karbokation,meningkat dari metil ke tersier.Diduga bahwa radikal bebas

antara distabilkan oleh antaraksi dengan ikatan -ikatan sigma tetangganya,mungkin dengan konjugasi.



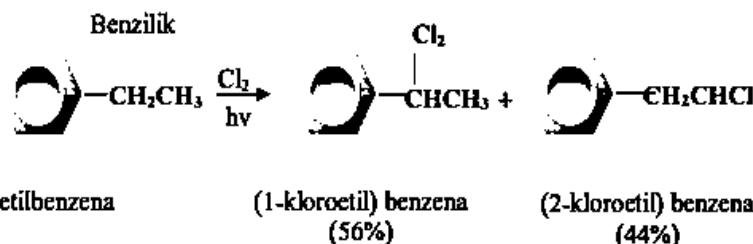
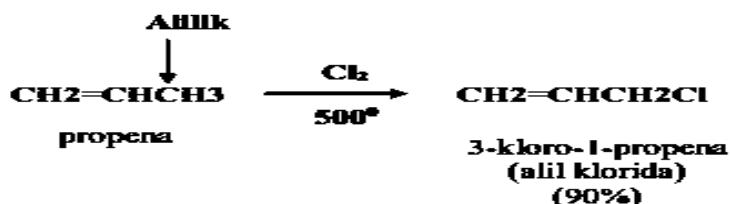
Tahap-tahap Abstrak Hidrogen

Umumnya urutan stabilitas radikal bebas mulai dari yang kurang stabil sampai ke yang stabil adalah radikal metil < primer < sekunder < tersier < alilik < benzilik. Gambar 2 menunjukkan pemisahan homolitikikatan C-N pada senyawa azon menjadi 2 radikal dan N₂. Reaksi pemutusan berlangsung secara endotermik dan ketabilitan radikal bebas ditunjukkan dengan diagram energi produk dimana produk dengan energi terendah menunjukkan radikal bebas yang stabil



Kestabilan dari berbagai struktur radikal bebas

Seperti dalam hal reaksi karbokation,meningkatnya rektivitas radikal bebas pada posisi alilik dan benzilik,disebabkan oleh stabilisasi resonansi (dari) zat-antara.

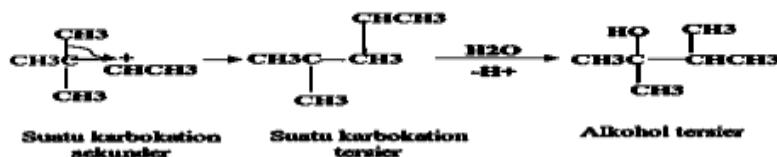


Rektivitas radikal bebas pada posisi alilik dan benzilik

15) Penantaan-Ulangan Radikal Bebas

Dalam banyak hal bebas mirip karbokation. keduanya hibrida sp^2 ; keduanya mengalami reseminisasi jika reaksi terjadi pada karbol kiral (berangkat dari suatu enantiomer mengalami reseminisasi murni), dan keduanya mempunyai urutan stabilitas yang sama (dilihat dari strukturnya). karbokation cenderung mengalami penantaan ulang menjadi karbokation yang lebih stabil. penataan ulang radikal bebas bukannya tidak di kenal, hanya penataan ulang ini tidaklah lazim.

Penantaan ulang :



Tak ada penantaan ulang :

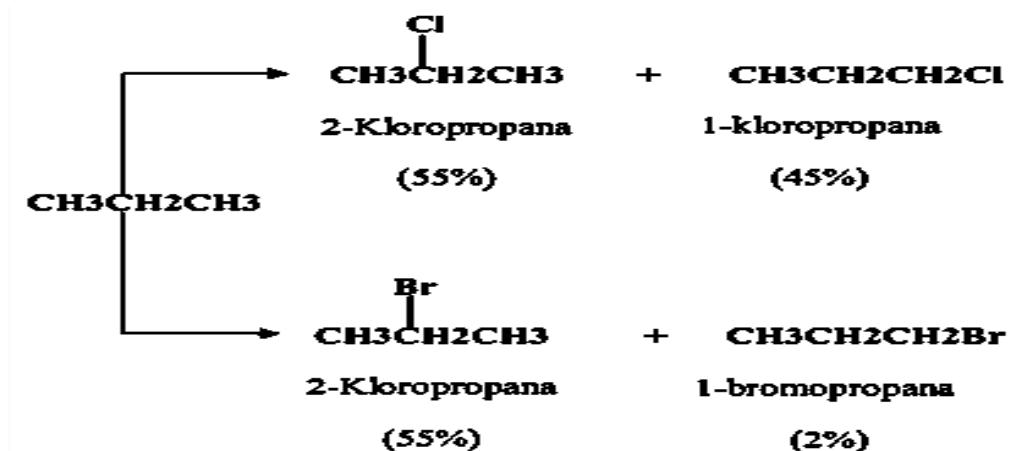


Penataan ulang dan tidak ada penataan ulang radikal bebas

16) Halogenasi radikal bebas selektif

a) Brom lawan klor

Meskipun seringkali halogenasi radikal bebas menghasilkan campuran produk,dalam beberapa kasus produk produk tunggal dapat di peroleh dengan rendemen (yield) yang baik.bandingkan angka banding produk antara klorinasi dan brominasi propana:



Banding produk antara klorinasi dan brominasi propana

Tampak bahwa brom yang menghasilkan 98% 2-bromopropana,lebih selektif daripada klor dalam hal merebut hidrogen sekunder selektivitas brom ini disebabkan oleh kerana brom tidak sereaktif klor dalam halogenasi radikal bebas.untuk memahami hal ini,perhatikan sepasang diagram energi hipotesis. Reaksi dalam adalah reaksi reaksi ekstoterm dengan E_{akt} rendah.perhatikan bahwa keadaan transisi dalam reaksi 1 sangat mirip dengan struktur pereaksi.seperti reaksi 1,tahap abstraksi hidrogen dalam dalam kloronasi propana adalah ekstern dan E_{akt} -nya rendah.olehkarena itu keadaan transisi dalam tahap reaksi ini lebih mirip pereaksi daripada produk:

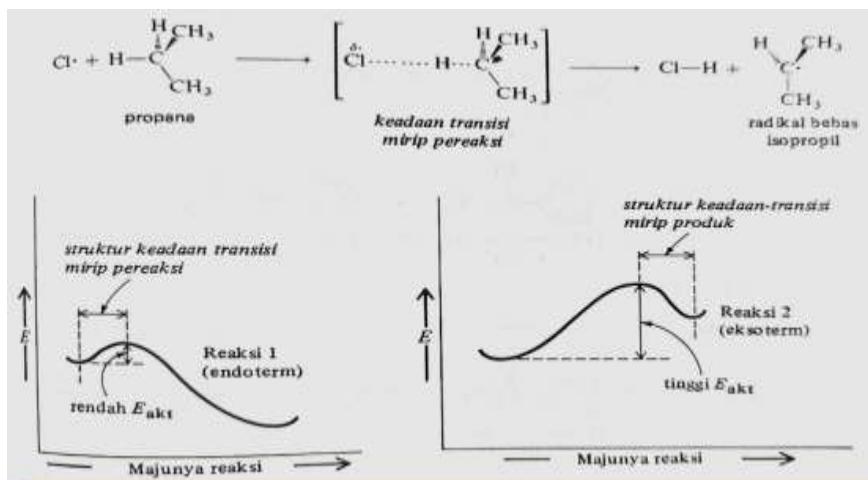


Diagram energi yang menunjukkan hubungan antara struktur keadaan transisi dan sifat eksoterm atau endoterm suatu reaksi

Sekarang perhatikan reaksi 2 dalam reaksi ini bersifat reaksi endoterm dengan E_{akt} tinggi. Struktur keadaan transisi dalam reaksi 2 mirip struktur produk. Tahap abstraksi hidrogen dalam brominasi radikal bebas adalah endoterm dan mempunyai E_{akt} yang lebih tinggi daripada klorinasi. Struktur keadaan transisi dalam brominasi lebih mirip pada produk (radikal bebas alkil) dari pada pereaksi karena pemutusan ikatan dan pembentukan ikatan praktis selesai.

Karena keadaan transisi dalam brominasi ini mirip radikal bebas alkil, maka keadaan transisi ini sangat di pengaruhi oleh stabilitas radikal bebas alkil. Reaksi itu berjalan lewat keadaan transisi yang berenergi lebih redah: CH_2CHCH_3 jauh lebih disukai daripada $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Kontras terhadap itu, keadaan transisi dalam klorinasi kurang dipengaruhi oleh stabilitas radikal bebas alkil: CH_2CHCH_3 hanya sedikit lebih disukai daripada $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Oleh karena itu, klor lebih mungkin untuk menghasilkan campuran produk daripada brom. Senyawa hidrokarbon dapat dihalogenasi dengan unsur klorin atau bromin melalui pemanasan dan / atau radiasi dengan persamaan reaksi: $\text{C sp}^3 - \text{H} + \text{Cl}_2 (\text{Br}_2) \rightarrow \text{C sp}^3-\text{Cl}(\text{Br}) + \text{HCl} (\text{HBr})$.

Reaksi halogenasi radikal pada hidrokarbon dijelaskan melalui reaksi klorinasi termal pada metana. Jika reaksi klorinasi metana

dilakukan dalam kondisi dimana jumlah metana jauh lebih banyak dari klorin, maka akan diperoleh produk monoklorinasi.

Mekanisme reaksi radikal bebas diawali dengan tahap pemutusan homolitik Cl_2 dengan pemanasan menjadi 2 radikal klorin. Dilanjutkan tahap propagasi dimana radikal Cl mengambil atom hidrogen dari metana menjadi HCl dan radikal metil. Radikal metil selanjutnya mengambil atom Cl dari Cl_2 menjadi metil klorida.yaitu suatu produk monokloorinasi dan radikal Cl kembali.Mekanisme keseluruhan dapat dilihat pada persamaan Pada diagram energi menunjukkan tahap propagasi pada reaksi klorinasi metana. Pada tahap propagasi awal dibutuhkan energi aktivasi yang cukup tinggi dimana radikal klorin mulai membentuk ikatan dengan hidrogen dari metana sembari ikatan C-H pada metana makin lama makin menjauh dan akhirnya putus menghasilkan produk metil klorida,HCl dan Cl yang energinya lebih rendah.

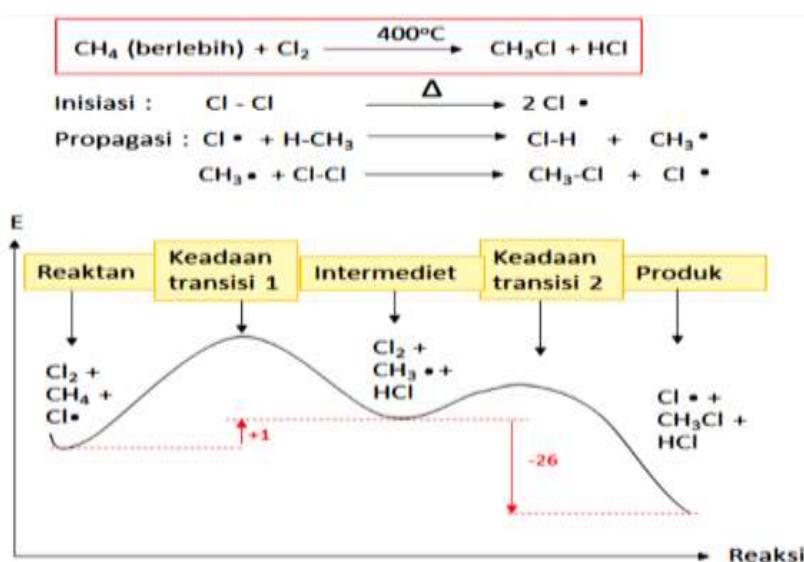
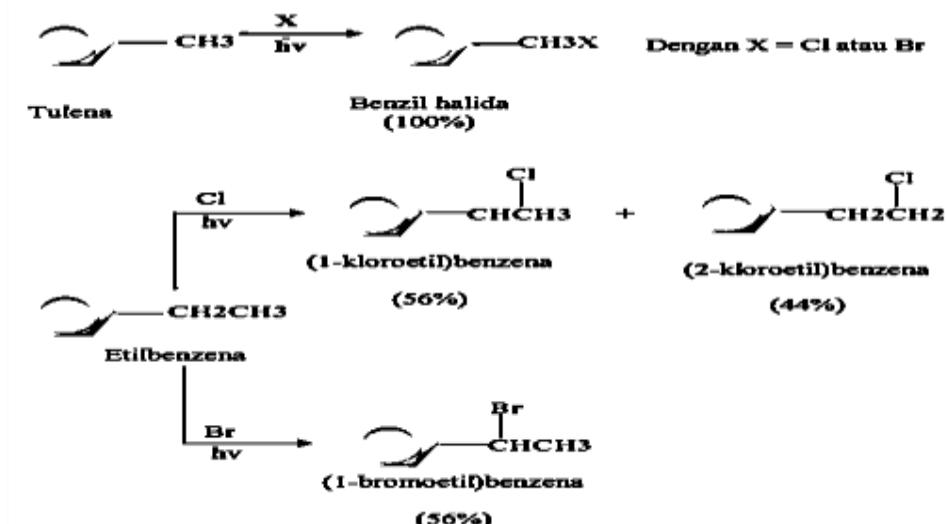


Diagram energi dari reaksi monoklorinasi

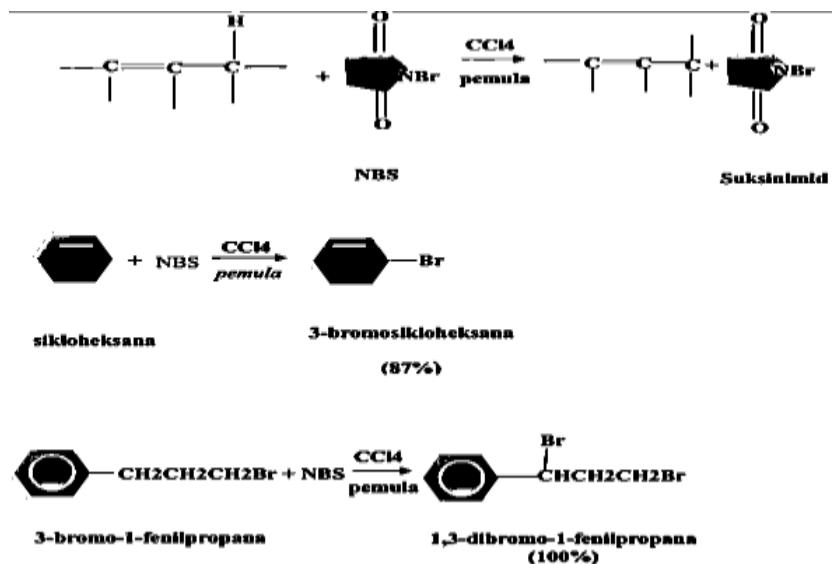
17) Halogenasi Benzilik Dan Alilik

Toluena dapat dihalogenasikan secara selektif baik oleh klor maupun oleh brom pada posisi benzilik jika terdapat lebih dari satu posisi alkil pada rantai samping yang terbuka untuk di serang,(misalnya etil benzena) maka dipilih brom yang lebih selektif itu untuk menghalogenasi posisi benzyl



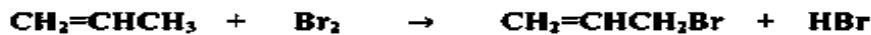
Toluena dapat dihalogenasikan secara selektif

Alkena dapat di halogenasi langsung dalam posisi alilik,namun haruslah digunakan temperatur yang sangat tinggi dan konsentrasi halogen yang rendah untuk mencengah reaksi pada ikatan rangkap.reagensi yang lebih spesifik daripada Br_2 untuk halogenasi alilik dan benzilik adalah N-bromosuksinimida (NBS) reaksi (NBS) dapat diawali oleh cahaya atau sesuatu sumber radikal bebas seperti peroksid (ROOR)

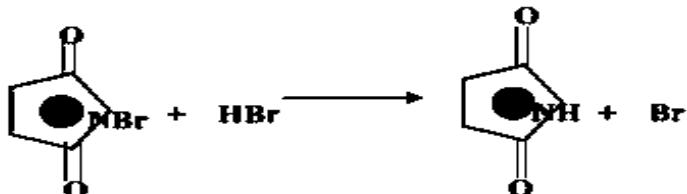


Halogenasi alilik dan benzilik adalah N-bromosuksinimida

NSB bertindak sebagai suatu zat pembrominasi dengan menyajikan Br₂ pada konsentrasi renda namun konstan, Br₂ itu adalah zat penghalogenanya. Br₂ dihasilkan oleh reaksi HBr (suatu produk halogenasi) dan NBS oleh karena itu dengan reaksinya Br₂, ada lagi yang terbentuk



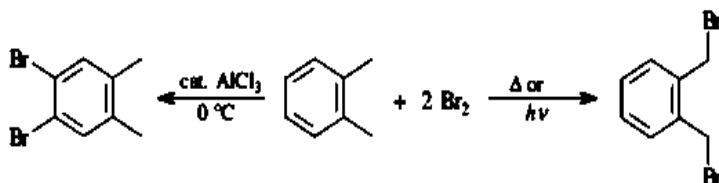
Br₂ terbentuk :



Br₂ dihasilkan oleh reaksi HBr (suatu produk halogenasi) dan NBS

18) Kemoselektivitas Brominasi Radikal

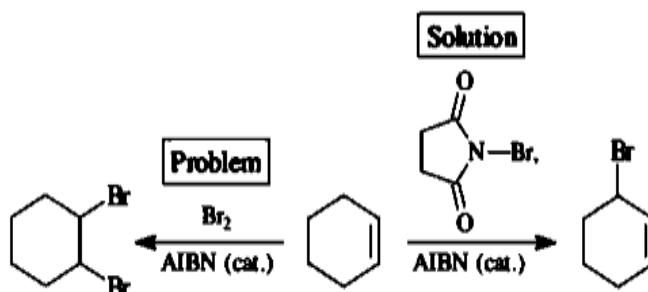
Dari pembahasan sebelumnya dijelaskan bahwa reaksi brominasi berlangsung secara regioselektif. Pada sub bab ini akan dijelaskan selektifitas dari reaksi brominasi pada senyawa aromatik dan alilik



Reaksi brominasi berlangsung secara regioselektif

Reaksi antara alkil aromatik dengan bromin dapat berlangsung melalui 2 mekanisme bergantung pada kondisi reaksi. Brominasi alkil aromatik dapat terjadi secara regioselektif melalui mekanisme radikal bebas dimana hanya atom H posisi benzilik (radikal bebas yang paling stabil) yang dapat disubstitusi oleh unsur bromin. Transformasi ini terjadi ketika reaktan diiradiasi pada suhu ruang dengan perbandingan 1:2. Senyawa perantara adalah radikal stabil dari alkil aromatik, yaitu radikal benzilik.

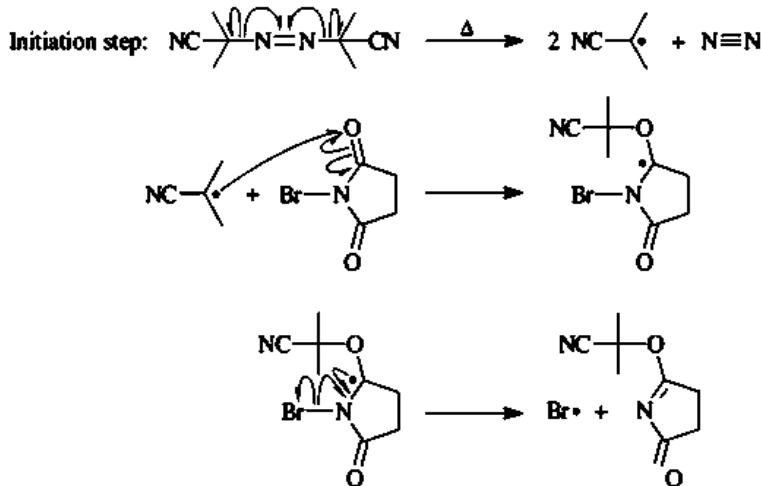
Di sisi lain, reaksi substitusi elektrofilik ganda pada cincin aromatik dengan 2 ekuivalen bromin terjadi jika reaksi berlangsung dalam kondisi tanpa adanya radikal bebas, suhu rendah 0°C dan dibutuhkan katalis asam lewis, AlCl₃. Jadi dalam kondisi reaksi di mana tidak ada zat antara radikal bebas terbentuk akan mendorong terjadinya substitusi ganda, dan jika melibatkan radikal bebas akan mendorong terjadinya brominasi pada posisi benzilik.



Reaksi antara alkil aromatik dengan bromin

Sedangkan pada reaksi antara brominasi dengan alkil alilik seperti sikloheksena berlangsung melalui 2 mekanisme yaitu adalah reaksi adisi radikal dan substitusi radikal. Senyawa alkena bereaksi cepat dengan molekul bromin melalui reaksi adisi radikal dimana atom bromin bereaksi dengan ikatan rangkap C = C menghasilkan produk dibromo alkane (Persamaan 12 kiri). Dalam kondisi sikloheksena direaksikan dengan campuran Br₂ / AIBN,brominasi alilik tidak teramati. Walaupun begitu brominasi kemoselektif melalui substitusi radikal dari alkena hanya dapat berlangsung dengan proses WohlZiegler yaitu dengan N-bromosuccinimide(NBS). NBS digunakan dalam jumlah stoikiometri, dan inisiator radikal bebas AIBN digunakan dalam jumlah sub-stoikiometri.

Gambar menunjukkan mekanisme dan urutan reaksi mulai dari inisiasi, propagasi dan terminasi. Pada tahap inisiasi,AIBN akan mengalami pemutusan homolitik menghasilkan 2 radikal alkil sianida dan N₂. Radikal alkil sianida akan menyerang O pada karbonil menghasilkan radikal bebas lain dan akhirnya menghasilkan radikal bromin Pada langkah propagasi pertama brominasi Wohl - Ziegler,radikal bromin mengambil atom hidrogen dari posisi alilik alkena menghasilkan radikal alkena dan memulai reaksi substitusi



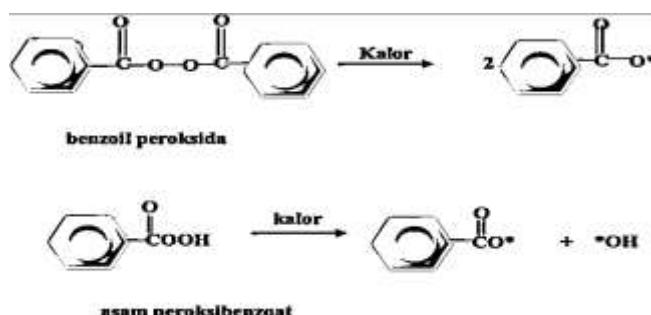
Mekanisme dan urutan reaksi mulai dari inisiasi, propagasi dan terminasi

19) Inisiator Dan Inhibitor Radikal Bebas

Suatu inhibitor radikal bebas ialah zat apa saja yang dapat mengawali suatu reaksi radikal bebas. kerja cahaya yang menyebabkan halogenasi radikal bebas adalah kerja suatu inisiator. terhadap beberapa macam senyawa yg dapat ditambahkan ke dalam sutau campuran reksi untuk mengawali reaksi radikal bebas. kadang – kadang secara keliru senyawa ini disebut katalis radikal bebas. senyawa ini bukan benar benar katalis, karena seringkali terpakai habis dalam rekasi itu. Senyawa apa saja yang mudah terurai menjadi radikal bebas dapat bertindak sebagai inisiator. satu contoh ialah peroksida (ROOR). mereka mudah membentuk radikal bebas karena

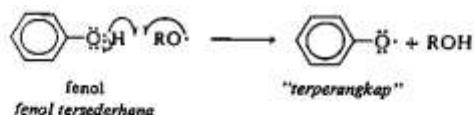
20) Inisiator Dan Inhibitor Radikal Bebas

Suatu inhibitor radikal bebas ialah zat apa saja yang dapat mengawali suatu reaksi radikal bebas. kerja cahaya yang menyebabkan halogenasi radikal bebas adalah kerja suatu inisiator. terhadap beberapa macam senyawa yg dapat ditambahkan ke dalam sutau campuran reksi untuk mengawali reaksi radikal bebas. kadang – kadang secara keliru senyawa ini disebut katalis radikal bebas. senyawa ini bukan benar benar katalis, karena seringkali terpakai habis dalam rekasi itu. Senyawa apa saja yang mudah terurai menjadi radikal bebas dapat bertindak sebagai inisiator. satu contoh ialah peroksida (ROOR). mereka mudah membentuk radikal bebas karena energi disosiasi ikatan RO-OR hanyalah sekitar 35 kkal/mol, lebih rendah daripada kebanyakan ikatan benzoil peroksida dan asam peroksibenzoat adalah dua peroksida yang lazim digunakan sebagai pasangan brominasi NBS.

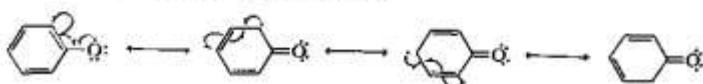


Ikatan benzoil peroksida dan asam peroksibenzoat

Seperti tersirat oleh namanya,inhibitor radikal bebas menghambat suatu reaksi radikal bebas.sebuah inhibitor kadang-kadang dirujuk sebagai suatu "perangkap" radikal bebas.kerja yang lazim suatu inhibitor radikal bebas reaktif membentuk radikal bebas tak reaktif dan relatif stabil. Suatu inhibitor yang digunakan untuk menghambat auto-oksidasi disebut antioksidan,atau dalam industri makanan disebut pengawet (preservative).fenol-fenol,senyawa dengan suatu gugus -oh yang terikat pada karbon cincin aromatik,merupakan antioksidan yang efektif,produk radikal bebas senyawa-senyawa ini terstabilakan secara resonansi dan karena itu tak reaktif dibandingkan dengan kebanyakan radikal bebas lainnya.

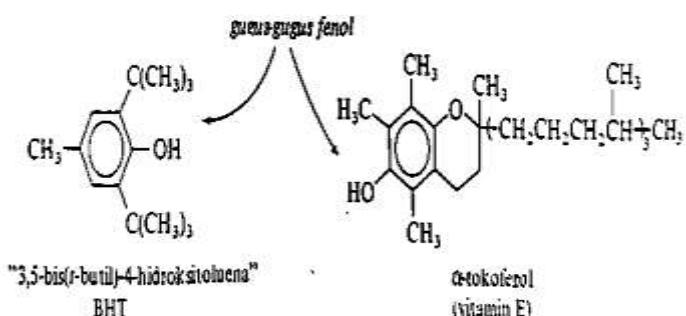


Struktur resonansi radikal-bebas fenol:



Inhibitor untuk menghambat auto-oksidasi

BHT pengawet makanan,adalah fenol sintetik (BHA : pengawet lainnya,masih sangat mirip BHT,BHA mempunyai gugus -OCH₃ pada cincin,sebagai ganti gugus metil).vitamin E atau α - *tokoferol* adalah suatu pengawet alamiah yang dijumpai dalam minyak -minyak nabati,terutama minyak kecambah gandum



BHT dan Vitamin E

RANGKUMAN

Reaksi substitusi radikal terjadi dalam 3 tahapan utama yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Regioselektivitas brominasi radikal jauh lebih tinggi daripada klorinasi. Energi dari keadaan transisi pada brominasi memiliki kemiripan dengan produk. Artinya produk yang paling stabil yang akan dominan. Reaksi Brominasi alkil aromatik terjadi secara regioselektif melalui mekanisme radikal bebas dimana hanya atom H posisi benzilik (radikal bebas yang paling stabil) yang dapat disubstitusi oleh unsur bromin. Reaksi brominasi sikloheksena dapat berlangsung melalui 2 mekanisme yaitu adalah reaksi adisi radikal dan substitusi radikal.konsentrasi Br₂ menentukan kemoselektifitas dari reaksi brominasi alilik. Jika konsentrasi Br₂ rendah, dalam hal ini digunakan NBS, maka reaksi substitusi radikal akan mendominasi, sebaliknya jika digunakan Br₂, maka akan terjadi reaksi adisi radikal.

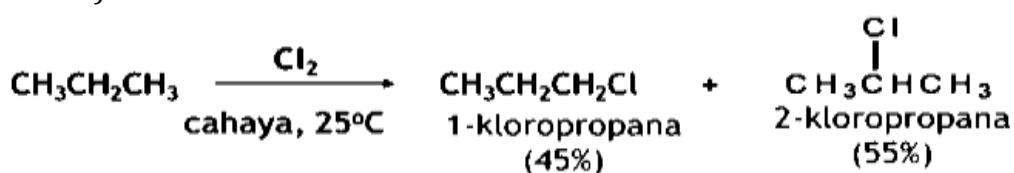
Tubuh manusia secara terus menerus memproduksi radikal bebas sebagai produk sampingan dari proses metabolisme normal tubuh.dalam keadaan normal pembentukan radikal bebas akan di ikuti oleh pembentukan anti oksidan sehingga terjadi kesetimbangan antara radikal bebas dan anti oksidan.tetapi polusi,radikal ultra violet,rokok,diet tidak sehat,makanan berlemak tinggi,bahan aditif makanan dan faktor lainnya tanpa disadari masuk kedalam tubuh sehingga menyebabkan laju peningkatan produksi radikal bebas semakin cepat Kelebihan produksi radikal bebas dan kurangnya anti oksida merupakan dua kondisi umum pemicu stres oksidatif.keadaan stres oksidatif.keadaan stres oksidatif akan membawa pada kerusakan oksidatif mulai dari tingkat sel,jaringan hingga ke organ tubuh yang menyebabkan terjadinya proses penuaan dan munculnya penyakit.

Langkah yang paling tepat untuk mengurangi paparan terhadap radikal bebas dan mengoptimakan pertahanan tubuh dengan memperbanyak anti oksidan.memang tidak ada lingkungan yang benar-benr bebas dari radikal bebas namun dengan meminimalisasi paparan radikal bebas,memperbanyak asupan anti oksidan kita dapat mengusahakan akar hidup bisa berjalan dengan lebih berkualitas.

SOAL UJI KOMPETENSI

A. Pilihan Berganda

- 1) Dibawah ini yang merupakan mekanisme reaksi dari reaksi radikal bebas, kecuali...
 - a) Inisiasi
 - b) Propagasi
 - c) Terminasi
 - d) Reduksi
 - e) Semua jawaban benar
- 2) Pemecahan molekul besar menjadi molekul kecil karena panas tanpa adanya O₂. Reaksi ini disebut juga cracking atau perengkahan merupakan pengertian dari...
 - a) Auto oksidasi
 - b) Pirolisis
 - c) Halogenasi Alkana
 - d) Halogenasi Alkena
 - e) Halogenasi Alkuna
- 3) Diantara atom – atom hydrogen dibawah ini, yang memiliki tingkat kereaktifan tertinggi adalah
 - a) Metil
 - b) Primer
 - c) Sekunder
 - d) Tersier
 - e) Allilik dan benzilik
- 4) Perhatikan reaksi berikut

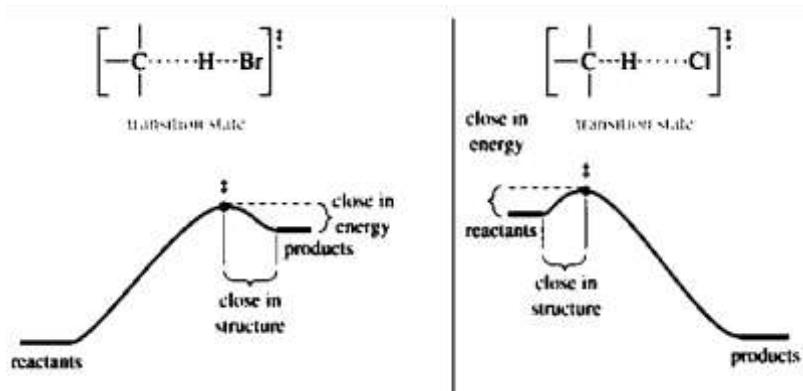


Kereaktifan H sekunder dibandingkan H primer

- a) $0,3 \times H^{-1}^0$
- b) $2,3 \times H^{-1}^0$
- c) $3,7 \times H^{-1}^0$
- d) $6,7 \times H^{-1}^0$
- e) $8,4 \times H^{-1}^0$
- 5) Perhatikan data reaksi halogenasi berikut ini.

X	E_a	Kecepatan reaksi (300K)	Kecepatan reaksi (300K)
F	1.2 kcal	140,000	300,000
Cl	4 kcal	1300	18,000
Br	18 kcal	9×10^{-3}	0.015
I	34 kcal	2×10^{-19}	2×10^{-9}

- Berdasarkan data di atas...
- a) Fluorinasi paling endotermis
- b) Fluorinasi paling eksotermis
- c) Klorinasi lebih mudah berlangsung dari brominasi
- d) Brominasi lebih cepat reaksinya dari klorinasi
- e) Kenaikan temperatur meningkatkan energi aktivasi
- 6) Bandingkan diagram energi keadaan transisi brominasi dan klorinasi



Pernyataan yang benar...

- a) Klorinasi lebih selektif dari brominasi
- b) Klorinasi sama selektifnya dengan brominasi
- c) Keadaan transisi klorinasi lebih mirip ke struktur produk radikal alkil yang terbentuk
- d) Energi aktivasi brominasi lebih rendah dari klorinasi
- e) Radikal alkil yang terbentuk dari brominasi mendekati struktur keadaan transisinya

7) Reaksi kopling terjadi pada tahap...

- a) Inisiasi
- b) Perambatan
- c) Propagasi
- d) Penggabungan
- e) Pengakhiran

7) Persamaan laju reaksi halogenasi alkana dengan mekanisme radikal bebas adalah...

- a) $V = k [R-H]$
- b) $V = k [X_2]$
- c) $V = k [H_2]$
- d) $V = k [R-H] [X\bullet]$
- e) $V = k [R-H] [X_2]$

8) Produk yang tidak mungkin dari klorinasi metana adalah...

- a) Metil klorida
- b) Dikloro metana
- c) Trikloro metana
- d) Karbon tetraklorida
- e) Methanol

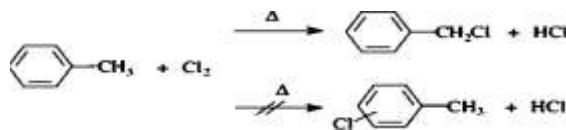
9) Manakah radikal yang paling stabil?

- a) Et^\bullet
- b) $i\text{Pr}^\bullet$
- c) tert-Bu^\bullet
- d) $\text{---}^\bullet \text{ (KJ)}$
- e) Semua jawaban benar

10) Manakah dibawah ini yang merupakan inisiator radikal...

- a) Azobis-isobutyronitrile (AIBN)
- b) Dibenzoyl peroxide
- c) Trybutilin hydride (TBTH)
- d) Dihidrogen monoksida
- e) Semua jawaban benar

11) Perhatikan persamaan reaksi klorinasi berikut ini.



Mengapa pada reaksi toluen dengan Cl₂ dengan pemanasan dihasilkan benzil klorida dan bukan produk substitusi aromatik?

- a) Radikal benzil tidak stabil
- b) Radikal benzil terstabilkan secara resonansi
- c) Radikal alilik yang terstabilkan secara resonansi
- d) Produk substitusi aromatik terstabilkan secara resonansi
- e) Semua jawaban benar

12) Perhatikan reaksi berikut.



Bagaimana agar reaksi brominasi allilik pada sikloheksena dapat berlangsung?

- a) Menggunakan Br₂ dengan tekanan tinggi dan AIBN
- b) Menggunakan NBS dan AIBN
- c) Menggunakan inisiator radikal AIBN
- d) Menggunakan NBS saja
- e) Tidak menggunakan NBS dan AIBN

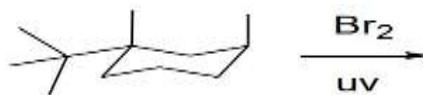
- 13) Seorang ahli kimia bermaksud membuat kloroetana dari klor dan etana. Jika ia ingin menghindari produk – produk klorinasi yang lebih tinggi, akankah ia menggunakan...
- a) Campuran ekuimolar CH_3CH_3 dan Cl_2
 - b) Cl_2 berlebih
 - c) Cl_2 dikurangi
 - d) CH_3CH_3 berlebih
 - e) CH_3CH_3 dikurangi
- 14) Dari beberapa tahap reaksi radikal bebas, tahap manakah yang menentukan laju reaksi?
- a) abstraksi (perebutan) hidrogen pada tahap inisias
 - b) abstraksi (perebutan) hidrogen pada tahap propagasi
 - c) abstraksi (perebutan) hidrogen pada tahap terminasi
 - d) abstraksi (perebutan) oksigen pada tahap propagasi
 - e) abstraksi (perebutan) hidrogen pada tahap terminasi

B. Soal Essai

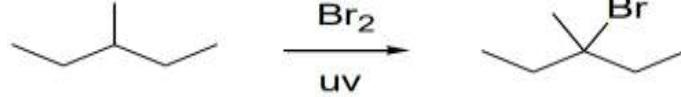
- 1) Tuliskan reaksi klorinasi metana!
- 2) Tulis tahap - tahap propagasi yang menghasilkan triklorometana (kloroform) dari diklorometana.
- 3) Tuliskan semua produk monosubstitusi yang mungkin terbentuk dari reaksi halogenasi berikut termasuk stereoisomernya



- 4) Tuliskan produk utama dari reaksi berikut ini. perhatikan juga regiokimia dan stereokimianya.



- 5) Klorinasi dan brominasi radikan merupakan proses yang berguna.
 - a. jelaskan mengapa brominasi radikal lebih selektif?



- 6) Tuliskan mekanisme dan jelaskan distribusi dari produk yang dihasilkan pada reaksi berikut.



- 7) Prediksikan produk utama dari reaksi berikut ini dan jelaskan mengapa NBS diperlukan dibanding dengan menggunakan Br₂



- 8) Seorang ahli kimia bermaksud membuat kloroetana dari klor dan etana. Jika ia ingin menghindari produk – produk klorinasi yang lebih tinggi, apa yang akan ia gunakan...
- 9) Tuliskan mekanisme reaksi pirolisis n-pentana!
- 10) Tuliskan mekanisme reaksi pembentukan radikal, dan jelaskan kegunaan radikal bebas.

KUNCI JAWABAN

A. PILIHAN BERGANDA

A. Pilihan Ganda

- | | |
|------|-------|
| 1. A | 8. D |
| 2. D | 9. E |
| 3. B | 10. A |
| 4. C | 11. D |
| 5. E | 12. B |
| 6. E | 13. B |
| 7. E | 14. D |
| | 15. B |

VIDIO PEMBELAJARAN RADIKAL BEBAS

Berikut Link Vidio Pembelajaran Radikal Bebas:

<https://www.youtube.com/watch?v=bwMyj2Gwc6Y&feature=youtu.be>



LEMBAR KERJA PESERTA DIDIK

(LKPD)

Untuk menambah pengetahuan dan keterampilan kamu tentang reaksi radikal bebas. Lakukan praktikum di bawah ini. Selama melakukan eksperimen, bekerja samalah dengan teman teman kalian. Tuliskan hasil eksperimen apa adanya, jangan dibuat-buat. Ilmuwan cermar dalam bekerja, teliti dalam pengamatan, dan jujur dalam melaporkan data ekspeñ. men. Tidak menjadi masalah jika hasil eksperimen kalian tidak sesua dengan teori. Sampaikan pada forum diskusi untuk didiskusikan alasannya.

A. Judul Percobaan Proyek Mini Riset

Pengujian Aktivitas Antioksidan Menggunakan Metode DPPH pada Daun Tanjung (Mimusops elengi L)

B. Tujuan Percobaan

Mengetahui pengujian aktivitas antioksidan menggunakan metode DPPH pada daun tanjung

C. Alat dan bahan yang dibutuhkan

Alat-alat yang dibutuhkan	
- Ember	- Waterbath
- Nampang	- Vial 10 mL, 30 mL
- Sikat	- Botol coklat 200 mL
- Blender	- Gelas beaker 300 mL
- Saringan	- Spatula
- Toples	- Kertas saring
- Labu leher tiga	- Neraca analitik

- Kondensor	- Labu takar 5 mL, 10 mL, 100 Ml	
- Heating mantle	- mikropipet	
- Statip dan klem	- alumunium foil	
- Sumbat karet	- incubator	
Bahan bahan yang dibutuhkan		
No	Nama zat/bahan	Jumlah
1	1,1 -diphenyl-2-pyclihydrazil	secukupnya
2	Etanol 96%	secukupnya
3	Etanol proanalysis	secukupnya
4	Methanol proanalysis	secukupnya
5	Daun Mimusops elengi	secukupnya
6	Air mengalir	secukupnya

D. Prosedur Percobaan

(1) Pembuatan ekstrak

- a) Sebanyak 4,25 gram serbuk simplisia di ekstraksi dengan metode refluks menggunakan pelarut etanol 96%.
- b) Simplisia di letakkan didalam gelas beaker kemudian ditambahkan 200 ml etanol untuk melarutkan simplisia
- c) Kemudian larutan tersebut di masukkan kedalam labu leher tiga pada alat refluks yang telah dihubungkan dengan kondensor
- d) Kemudian simplisia dipanaskan pada suhu 50°C dengan variasi waktu pengambilan sampel adalah 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit dan 75 menit.

(2) Pengujian antioksidan

- a) Menyiapkan 5 sampel ekstrak daun tanjung yang memiliki variasi waktu ekstraksi yaitu 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit, 75 menit
- b) Kemudian membuat larutan induk masing-masing sampel sebesar 100 ppm dengan melarutkan 10 mg ekstrak pada 100 ml metanol PA

- c) Selanjutnya melakukan pengenceran menggunakan pelarut metanol PA dengan membuat variasi konsentrasi yaitu 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm dan 9 ppm pada tiap masing-masing sampel.
- d) Menyiapkan larutan stock DPPH 50 ppm. Larutan stock DPPH dibuat dengan melarutkan 5 mg padatan DPPH ke dalam 100 ml metanol PA.
- e) Kemudian disiapkan larutan perbandingan, yaitu larutan kontrol yang berisi 2 ml metanol PA dan 1 ml larutan DPPH 50 ppm.
- f) Untuk sampel uji, disiapkan masing-masing 2 ml larutan sampel dan 2 ml larutan DPPH
- g) Kemudian, di inkubasi selama 30 menit pada suhu 27°C hingga terjadi perubahan warna dari aktivitas DPPH.
- h) Semua sampel dibuat triplo.
- i) Semua sampel yaitu sampel ekstrak yang telah di inkubasi di uji nilai absorbansinya menggunakan spektrofotometer Uv-vis pada panjang gelombang 517 nm

E. Gambar settingan alat perbobaan

Gambarkan settingan alat percobaan yang anda gunakan dalam percobaan proyek mini riset

F. Pertanyaan

- 1) Apa perbedaan radikal bebas dan antioksidan?
- 2) Apa fungsi DPPH pada praktikum ini?
- 3) Bagaimana proses pembuatan ekstrak Mimusops elengi L
- 4) Apa fungsi dari Ethanol Pro Analysis pada praktikum ini?
- 5) Manakah yang memiliki aktivitas antioksidan tertinggi dan terendah dari ekstrak daun Mimusops elengi L?

G. Data Hasil Pengamatan

H. Kesimpulan dan Saran

I. Presentasi Kelompok

Presentasikanlah secara kelompok hasil proyek percobaan mini riset yang anda peroleh di depan kelas



I. TUGAS PROYEK

Secara kelompok, rancang, desain dan buatlah sebuah video flip pembelajaran lengkap dengan web/link-nya materi pokok bahasan Reaksi Radikal Bebas pada e-Modul-7 ini. Kemudian secara bergantian semua anggota kelompok mempresentasikan materi e-Modul-7 ini dalam bentuk PPT lewat video flip pembelajaran yang saudara buat. Lihat contoh video flip pembelajaran yang ditampilkan dalam e-Modul-7 ini.

GLOSARIUM

Adenosin Triphospat (ATP)	Suatu nukleotida yang dalam biokimia dikenal sebagai "satuan molekular" pertukaran energi intraselular; artinya, ATP dapat digunakan untuk menyimpan dan mentranspor energi kimia dalam sel. ATP juga berperan penting dalam sintesis asam nukleat. Molekul ATP juga digunakan untuk menyimpan energi yang dihasilkan tumbuhan dalam respirasi seluler. ATP yang berada di luar sitoplasma atau di luar sel dapat berfungsi sebagai agen signaling
----------------------------------	--

	yang memengaruhi pertumbuhan dan respon terhadap perubahan lingkungan.
Allilik	Dalam kimia organik dan energi terikannya diakibatkan dari konformasi molekul dari gugus alil yang tidak difavoritkan. Representasi paling sederhana dari alil, propena, pada keadaan dasarnya mempunyai ikatan metil C-H yang bertindih dengan ikatan ganda karbon-karbon. Ketika ikatan ini mengarah keluar, konformasi yang tidak favorit ini disebut 'bisected' (terbagi dua).
Alkil Halida	Suatu kelompok senyawa kimia yang berasal dari alkana yang mengandung satu atau lebih halogen. Mereka adalah bagian dari kelas umum halokarbon, meskipun perbedaan tersebut tidak sering dilakukan.
Antioksidan	Senyawa yang bertugas menetralkan radikal bebas dan menghambat oksidasi sehingga tubuh terlindungi dari berbagai macam penyakit degeneratif dan kanker. Contoh antioksidan alami antara lain vitamin C dan vitamin E.
Autooksidasi	Reaksi yang mengalami peningkatan bilangan oksidasi dan penurunan elektron. Dapat dikatakan bahwa oksidasi adalah reaksi dimana suatu zat mengikat oksigen.
Autooksidasi-Lipid	Autooksidasi lipid terjadi melalui tiga tahap reaksi yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Inisiasi dimulai dengan terlepasnya atom hidrogen dari molekul asam lemak sehingga terbentuk radikal bebas akil. Inisiasi dikatalis oleh adanya

	cahaya, panas atau ion logam.
Benzilik	Senyawa yang diturunkan dari alkana dengan mengganti satu atom H atau lebih
BHT	Butylated hydroxytoluene, juga dikenal sebagai dibutylhydroxytoluene, adalah senyawa organik lipofilik, secara kimia merupakan turunan dari fenol, yang berguna untuk sifat antioksidannya
Deoxyribo Acid (DNA)	Salah satu jenis asam nukleat yang memiliki kemampuan pewarisan sifat. Keberadaan asam deoksiribonukleat ditemukan di dalam nukleoprotein yang membentuk inti sel.
Eliminasi	Salah satu jenis reaksi organik di mana dua substituent dipisahkan dari suatu molekul baik dalam mekanisme satu atau dua-tahap. Mekanisme satu-tahap dikenal sebagai reaksi E2, dan mekanisme dua-tahap dikenal sebagai reaksi E1.
Endotermik	Endotermik dalam kaidah pembahasan termodinamika menggambarkan suatu proses atau reaksi yang menyerap panas. Asal kata endotermik adalah dari awalan kata bahasa Yunani "endo-" dan "thermein". Kebalikan dari proses endotermik adalah proses eksotermik, yaitu proses yang melepaskan energi dalam bentuk panas
Energi Dissosiasi Ikatan	Ukuran kekuatan dari suatu ikatan kimia. Hal ini dapat didefinisikan sebagai perubahan entalpi standar ketika suatu ikatan terbelah secara homolisis, dengan reaktan dan produk reaksi

	homolisis pada 0K.
Halogen	Unsur kimia golongan 17 atau VIIA di tabel periodik. Golongan ini juga dikenal sebagai golongan fluorin. Golongan ini terdiri dari unsur fluorin, klorin, bromin, iodin (I), unsur radioaktif astatin, dan unsur sintetis yang radioaktif tenesin.
Hibrida	Hasil dari proses hibridisasi orbital, yaitu konsep bersatunya orbital-orbital atom.
Hidrokarbon	Merupakan suatu senyawa yang terdiri dari unsur karbon (C) dan unsur hidrogen (H). Seluruh hidrokarbon memiliki rantai karbon dan atom-atom Hidrokarbon aromatik .
Hidroperoksid	Ikatan yang terpecah sehingga setiap produknya mempunyai satu electron, dan menjadi radikal netral
Homolitik	Ikatan akan terpecah sehingga setiap produknya tetap mempunyai satu elektron sehingga menjadi radikal netral.
Inhibitor	Zat yang menghambat atau menurunkan laju reaksi kimia. Sifat inhibitor berlawanan dengan katalis, yang mempercepat laju reaksi.
Karsinogenik	Zat atau senyawa yang dapat menyebabkan kanker. Biasanya cara kerja karsinogenik adalah dengan merusak DNA secara langsung, sehingga menyebabkan mutasi.
N-Bromosuccinimide(NBS)	Suatu pereaksi kimia yang digunakan dalam reaksi substitusi dan adisi elektrofilik radikal dalam kimia organik.
Nonradical	Yang bukan radikal (kelompok atom yang berfungsi sebagai unit dalam reaksi).

Low Density Lipoprotein (LDL)	Golongan lipoprotein yang bervariasi dalam ukuran dan isi, serta berfungsi mengangkut kolesterol, trigliserida, dan lemak lain dalam darah ke berbagai bagian tubuh.
Paramagnetik	Suatu bentuk magnetisme yang hanya terjadi karena adanya medan magnet eksternal. Material paramagnetik tertarik oleh medan magnet, dan karenanya memiliki permeabilitas magnetis relatif lebih besar dari satu
Pirolisis	Bisa di sebut thermolisis adalah proses dekomposisi kimia dengan menggunakan pemanasan tanpa kehadiran oksigen. Proses pirolisis menghasilkan produk berupa bahan bakar padat yaitu karbon, cairan berupa campuran tar dan beberapa zat lainnya
Reactive Oxygen Species (ROS)	Senyawa organik yang memiliki gugus fungsional dengan atom oksigen yang bermuatan elektron lebih. ROS terbentuk secara alami, terutama pada kompleks I rantai pernapasan mitokondria, dalam aktivitas seluler yang normal maupun perkembangan suatu patologi.
Reaksi Kopling (Coupling Reaction)	Reaksi penggabungan dua senyawa radikal yang mana dalam pembentukan senyawa radikal tersebut digunakan pengoksidasi sehingga reaksi ini disebut reaksi oksidasi kopling. Dalam percobaan ini digunakan - naftol sebagai reagen utama dan FeCl ₃ sebagai katalis logam.
Senyawa Organologam	Senyawa karbon yang terikat langsung ke suatu atom logam seperti (raksa, seng,

	timbal, magnesium, atau litium). Salah satu senyawa yang tidak dianggap sebagai organologam, seperti CH ₃ ONa (karena tidak ada ikatan karbon-logam.
Stoikiometri	Membahas tentang hubungan kuantitatif antara zat yang terlibat dalam suatu reaksi kimia. Stoikiometri reaksi sering digunakan untuk menyetarakan persamaan reaksi

DAFTAR PURTAKA

- Aditya, M., & Ariyanti, P. R. (2016). Manfaat gambir (*Uncaria gambir Roxb*) sebagai antioksidan. *Jurnal Majority*, 5(3), 129-133.
- Cahyono, E., Wijayati, N., Kusumawardhana, S., Mursiti, S., Alighiri, D., Prasetya, A. T., Harjono, & Kasmuri. (2020). Modul Digital Kimia Organik Fisik. Semarang: UnnesPress.
- Dwimayasanti, R. (2018). Rumput Laut: Antioksidan Alami Penangkal Radikal Bebas. *Oseana*, 43(2), 13-23.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1982, Kimia Organik, diterjemahkan oleh Pudjaatmakan, H., Edisi Ketiga, Jilid 1, 237-239, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Ivanov, A. V., Bartosch, B., & Isaguliants, M. G. (2017). Oxidative stress in infection and consequent disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017.
- Khaira, K. (2016). Menangkal radikal bebas dengan anti-oksidan. *Sainstek: Jurnal Sains dan Teknologi*, 2(2), 183-187.
- Yuslianti, R.E.(2018). Pengantar Radikal Bebas Dan Antioksidan. Yogyakarta: Deepublish.*
- Widayati, E. (2022). Oxidasi biologi, radikal bebas dan antioxidant. *Majalah Ilmiah Sultan Agung*, 50(128), 26-32.

BIOGRAFI PENULIS



Bajoka Nainggolan, lahir di Simalungun 15 Agustus 1960. Pendidikan SD dan SMP ditempuh di Kabupaten Simalungun, SMA di Medan. Program Sarjana S1 dari FMIPA IKIP Medan tahun 1985, Magister Science S2 Kimia dari UGM Jogjakarta tahun 1990. Doktor S3 Pendidikan Kimia dari Unimed tahun 2021. Sampai saat ini aktif sebagai dosen di jurusan Kimia Unimed, mengajar di Program Sarjana S1, Program Magister S2 Kimia, dan Program Doktor S3 Kimia Unimed. Pada tahun 2008 sampai April 2014 sempat menjabat sebagai Komisioner Ketua Divisi Hukum dan Pengawasan KPU Kabupaten Deliserdang. Hibah Penelitian DIKTI yang pernah dimenangkan adalah: Penelitian Dosen Muda, Hibah Bersaing, Penelitian Fundamental dan Penelitian Produk Terapan.



Anna Juniar Ambarita, lahir di Medan pada tanggal 13 Juni 1960, adalah seorang dosen di Jurusan Kimia Unimed. Sarjana Kimia (S1) diperoleh dari FMIPA USU Medan tahun 1986, Program Magister (S2) dari Universitas Indonesia pada bidang Kimia Analitik tahun 1997, Program Doktor (S3) Pendidikan Kimia dari Pasca Sarjana Unimed. Penelitian DIKTI yang pernah dimenangkan adalah : Penelitian Dosen Muda, Hibah Bersaing, Penelitian Fundamental dan Penelitian Produk Terapan.



Ramlan Silaban, lahir di Tapanuli Utara pada tanggal 18 Juni 1960, adalah guru besar jurusan Kimia FMIPA Unimed Medan. Program Sarjana S1 Pendidikan Kimia dari FMIPA IKIP Medan, Program Magister S2 Kimia dan Doktor Kimia S3 dari ITB Bandung. Sampai sekarang adalah seorang dosen Unimed Medan, aktif mengajar di Program Sarjana S1 Kimia, Program Magister S2 Kimia, dan Program Doktor S3 Kimia Unimed. Disamping itu juga sebagai Dewan Asessor BAN-PT, Asessor LAMDik tingkat Nasional di berbagai Perguruan Tinggi di Indonesia. Sejumlah Hibah penelitian DIKTI telah dimenangkan diantaranya : Penelitian Dosen Mudan, Hibah Bersaing, Penelitian Fundamental, Penelitian Produk Terapan, dan sejumlah penelitian lainnya.