BUKU PEGANGAN MAHASISWA

KIMIA ORGANIK II

Oleh:

Dr. Amanatie M.Pd., M.Si

amanatie@uny.ac.id

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKATA

KATA PENGANTAR

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

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

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

DAFTAR ISI

Halaman Pengesahan

Kata Pengantar

Derivat Asam Karboksilat 1

- Tata Nama 2
- Kereaktifan Derivat Asam Karboksilat 2
- Pembuatan Derivat Asam Karboksilat 3
- Reaksi-Reaksi 3
- An hidrid Asam Karboksilat 8
- Ester 11
- Reaksi Penyabunan (Saponifikasi) 13
- Amida 14

Amina 16

- Klasifikasi dan Tata Nama 16
- Konfigurasi Amina 19
- Sifat-sifat Fisis 20
- Reaksi-Reaksi Amina 24

Senyawa Bergugus Fungsi Ganda 31

- Golongan Asam Karboksilat 31
- Asam dikarboksilat 31
- Asam hidroksi karboksilat 33
- Asam amino karboksilat 34
- Asam keto karboksilat 36
- Golongan Hidroksi 39
- Poli hidroksi 39
- Alkohol tak jenuh 40
- Amino alkohol 41
- Ester bergugus Fungsi Jamak 43
- Ester dari asam dikarboksilat 43
- Ester tak jenuh 44
- Asam hidroksi 47

Daftar Pustaka

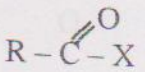
DERIVAT ASAM KARBOKSILAT

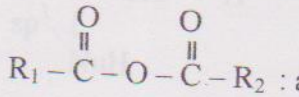
Tujuan Pembelajaran Khusus:

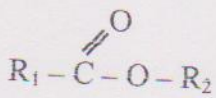
1. Mahasiswa dapat menjelaskan cakupan kajian senyawa derivat asam karboksilat.
2. Mahasiswa dapat menyebutkan nama nama senyawa turunan asam karboksilat
3. Mahasiswa dapat menuliskan reaksi reaksi yang terjadi pada senyawa turunan asam karboksilat.
4. Mahasiswa dapat menjelaskan sifat-sifat fisik dari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

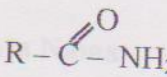
Pendahuluan

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


: asam halida / asil halida; x = halida Cl, Br, I


: an hidrid asam

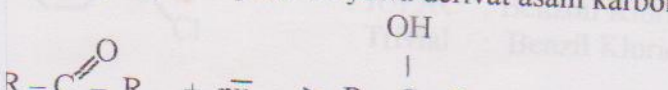

: ester

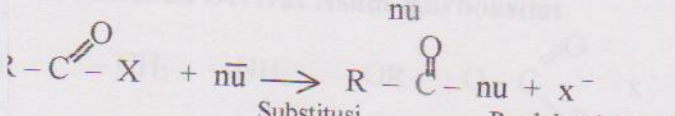

: amida

: Nitrit

Kecuali senyawa nitril, semua derivat as-karboksilat mengandung gugus (asyl) dan anhidrid.
Anhidrid (tidak terdapat di alam karena kereaktifannya).

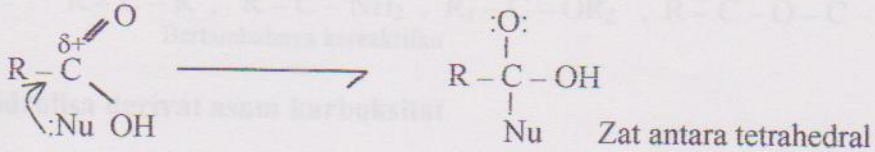
Reaksi yang khas pada senyawa derivat asam karboksilat adalah Substitusi.


: adisi



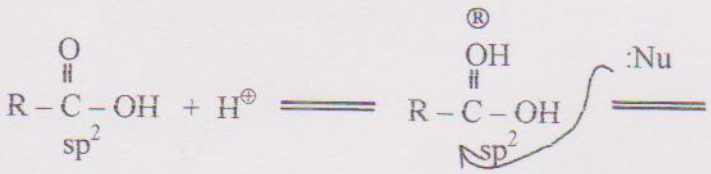
x^- = gugus pergi

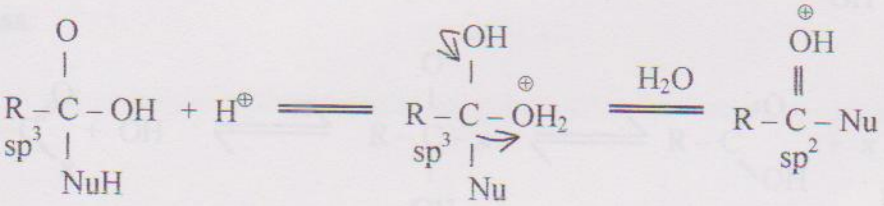
Pada reaksi pembentukan turunan asam karboksilat diatas terjadi reaksi dimana nukleofil menyerang atom karbon karbonil melalui pembentukan zat antara tetra hedral.

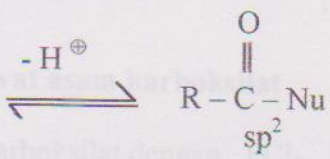


Zat antara tetrahedral

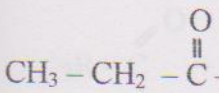
Tipe reaksi ini sering menggunakan asam sebagai katalis. Dengan penambahan proton atau penambahan ion H^+ pada atom oksigen dari gugus karbonil akan menyebabkan karbon karbonil menjadi lebih mudah diserang oleh nukleofil.



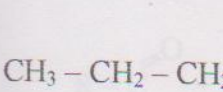




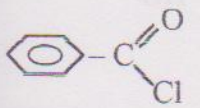
Tata Nama



: IUPAC : Propionil Klorida
Trivial : Propionil Klorida

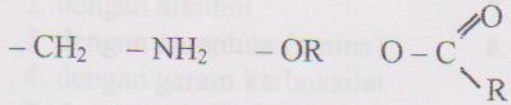


: IUPAC : Butanoil Bromida
Trivial : Butanil Bromida



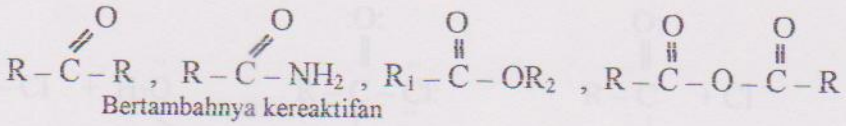
: IUPAC : Benzoil Klorida
Trivial : Benzil Klorida

1. Kereaktifan Derivat Asam Karboksilat



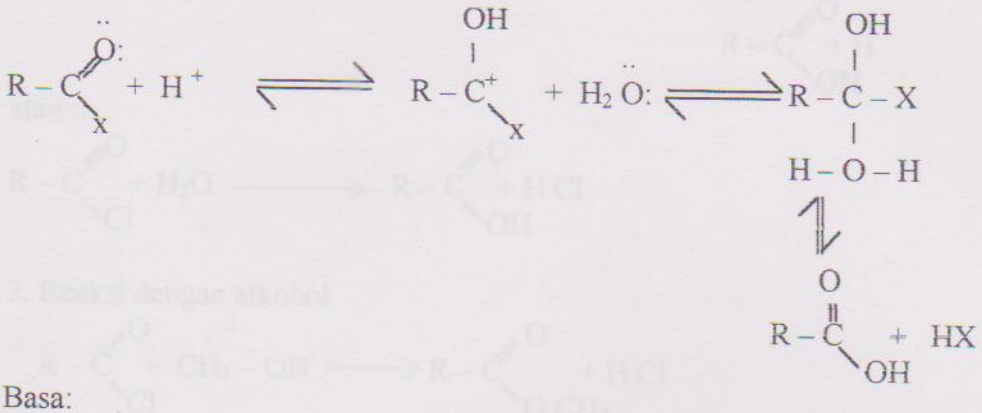
Gugus pergi semakin baik

atau :

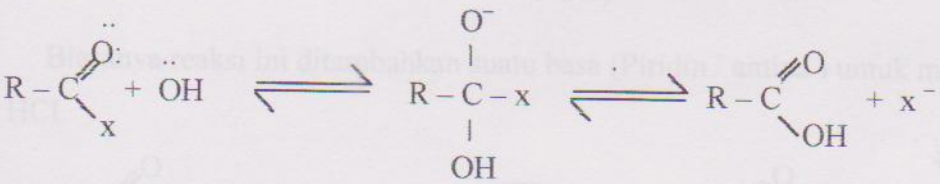


Hidrolisa derivat asam karboksilat

Asam :

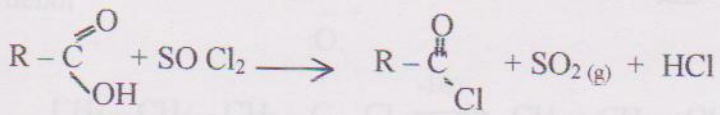


Basa:



2. Pembuatan Derivat asam karboksilat

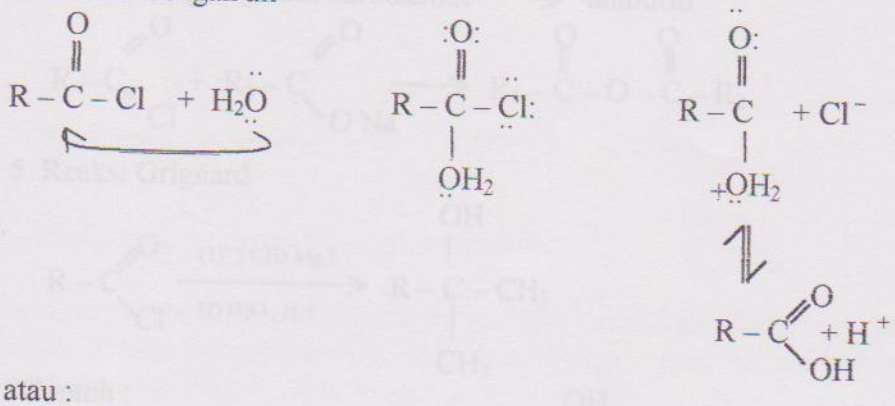
a). Substitusi asamkarboksilat dengan : PCl_3 ; PCl_5 ; $SO\ Cl_2$



3. Reaksi – Reaksi

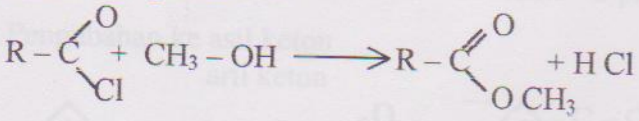
Reaksi : 1. dengan air
2. dengan alkohol
3. dengan amonium (amina)
4. dengan garam karboksilat
5. dengan grignard
6. dengan pengubahan ke asil keton
7. dengan reduksi Li Al H_4
8. dengan Halogenasi

1. Reaksi dengan air

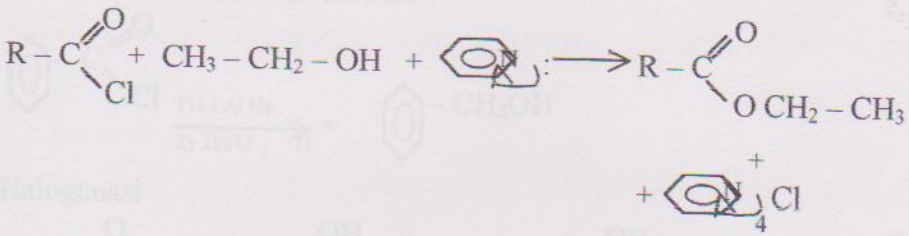


atau :

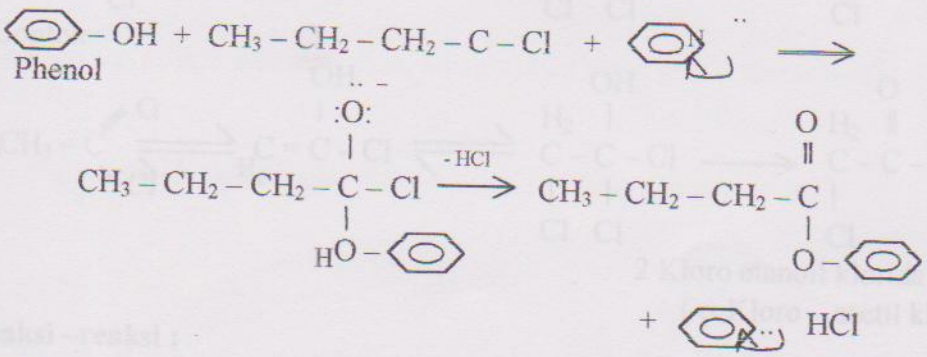
2. Reaksi dengan alkohol



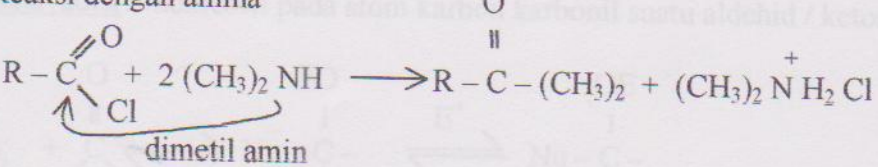
Biasanya reaksi ini ditambahkan suatu basa (Piridin / amina) untuk mengikat HCl.



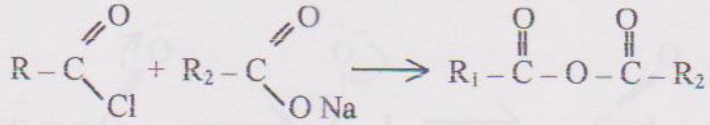
Piridinium Klorida



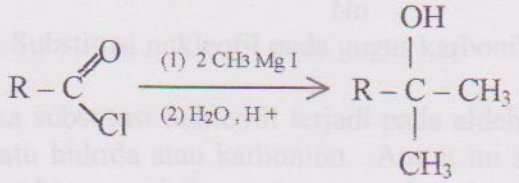
3. Reaksi dengan amina



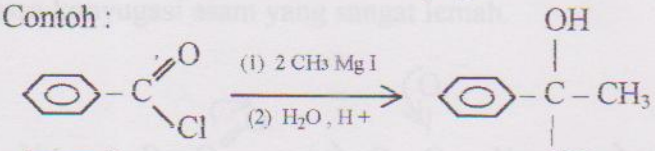
4. Reaksi dengan garam karboksilat ⟶ anhidrid



5. Reaksi Grignard



Contoh :

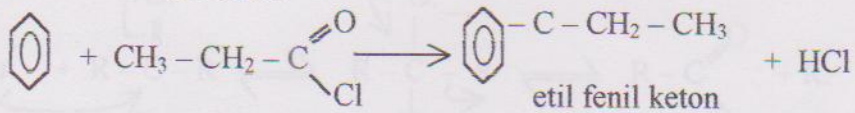


benzoil klorida

2 – fenil – 2 propanol

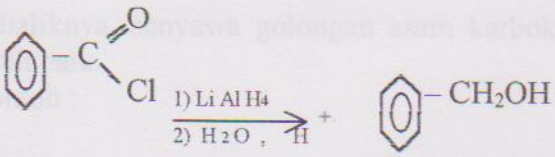
6. Pengubahan ke asil keton

aril keton

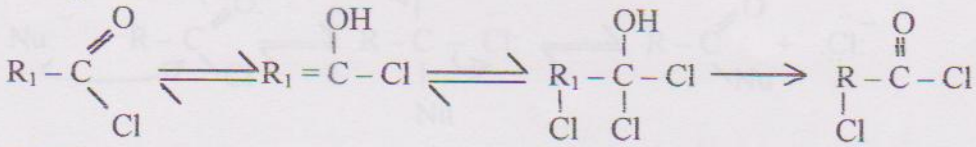


etil fenil keton

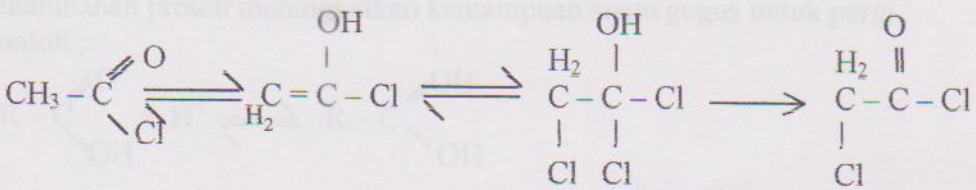
7. Reduksi Li Al H_4 ⟶ alkohol



8. Halogenasi



Contoh :

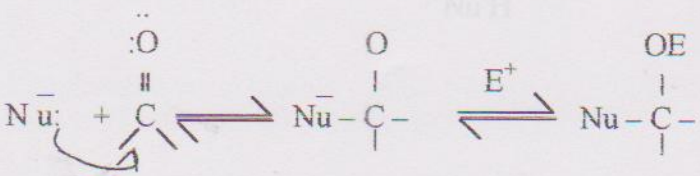


2 Kloro etanoil klorida

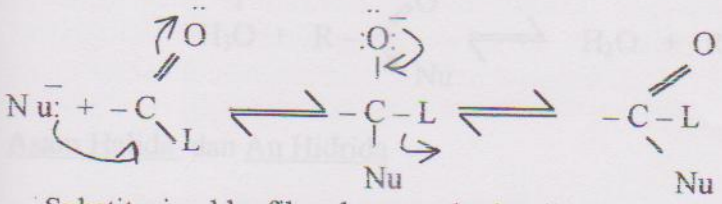
(α Kloro – asetil klorida)

Reaksi –reaksi :

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

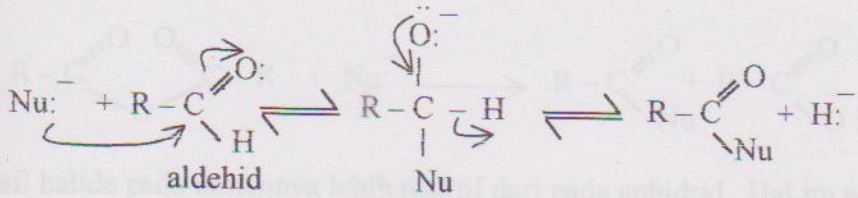


Reaksi substitusi :

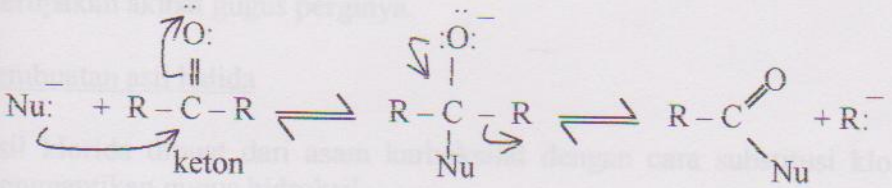


Substitusi nukleofil pada gugus karbonil

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

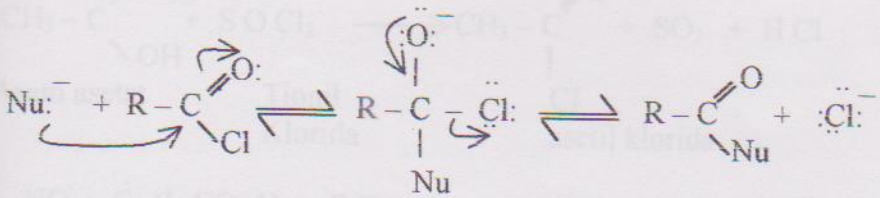


aldehid

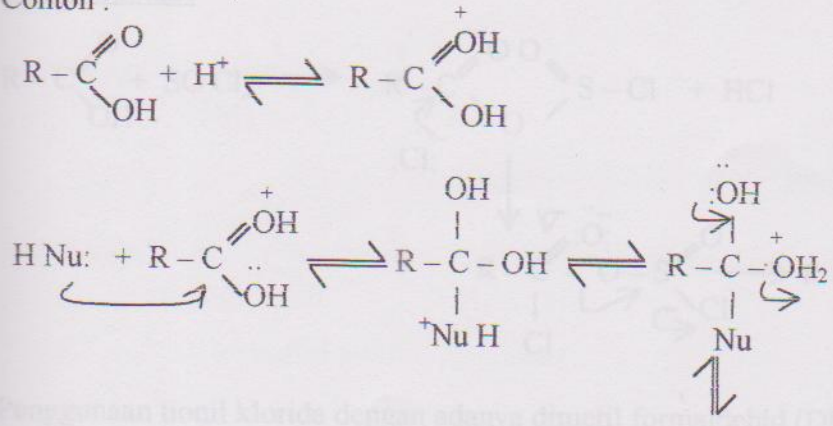


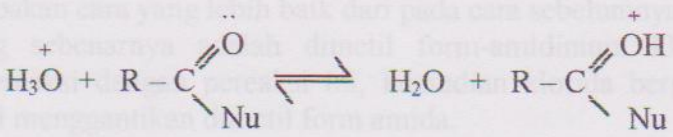
keton

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



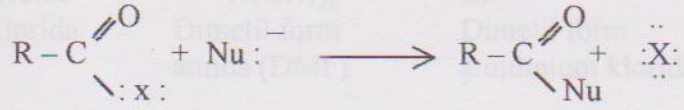
Penambahan proton meningkatkan kemampuan suatu gugus untuk pergi.
Contoh :





Asam Halida dan An Hidrida

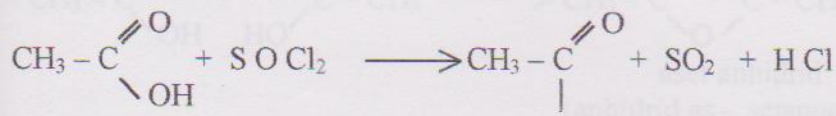
Asam halida dan an hidrida adalah turunan asam karboksilat yang paling mudah bereaksi.



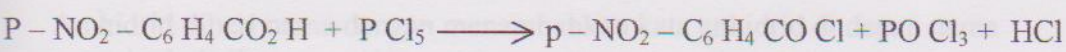
Asil halida pada umumnya lebih reaktif dari pada anhidrid. Hal itu sebagian dapat merupakan akibat gugus perginya.

Pembuatan asil halida

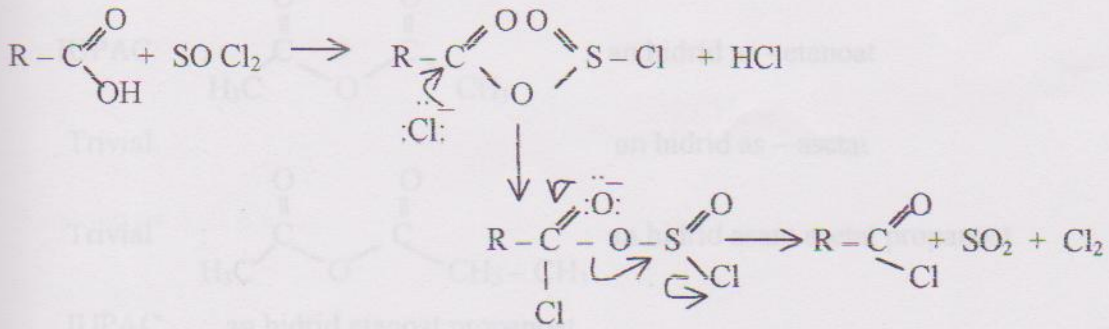
Asil klorida dibuat dari asam karboksilat dengan cara substitusi klorida untuk menggantikan gugus hidroksil.
Untukl mendapatkan asil klorida yang lebih reaktif, maka digunakan PCl_3 / PCl_5 atau $SO\,Cl_2$



Asam asetat — Tionil Klorida — asetil klorida

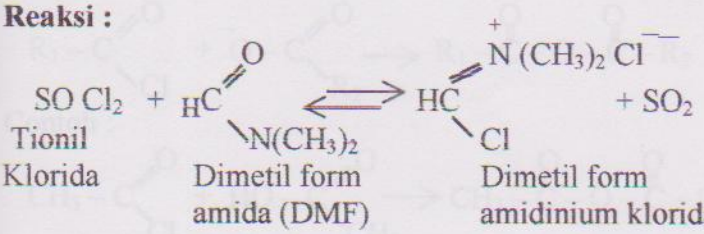


Adisi eliminasi

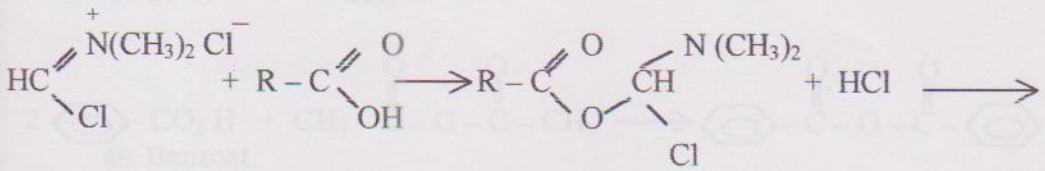


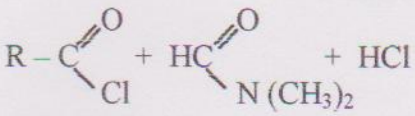
Cara ini merupakan cara yang lebih baik dari pada cara sebelumnya.
Pereaksi yang sebenarnya adalah dimetil form-amidinium klorida. Asam karboksilat bereaksi dengan pereaksi ini, kemudian klorida bergabung dengan gugus karbonil menggantikan dimetil form amida.

Reaksi :



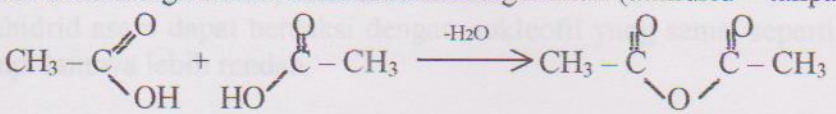
Tionil Klorida — Dimetil form amida (DMF) — Dimetil form amidinium klorida





4. An hidrid asam karboksilat

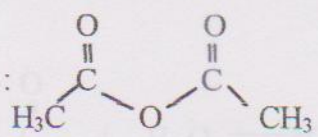
Suatu anhidrid asam karboksilat mempunyai struktur dua molekul asam karboksilat dengan satu molekul air tak digunakan (anhidrid = tanpa air).



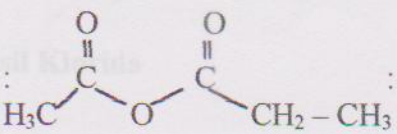
aset anhidrid
(anhidrid as – setanoat)

a. Tata nama an hidrid asam karboksilat

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

IUPAC :  : an hidrid as - etanoat

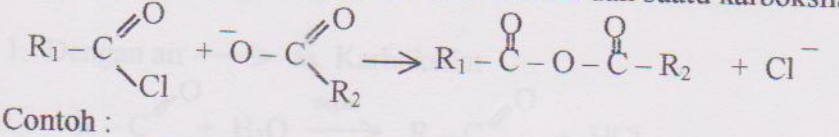
Trivial : an hidrid as – asetat

Trivial :  : an hidrid asam asetat propanoat

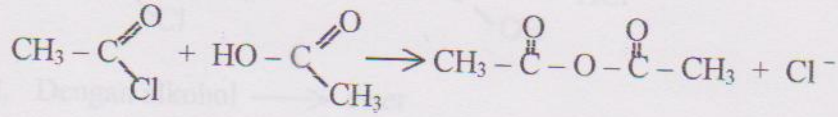
IUPAC : an hidrid etanoat propanoat

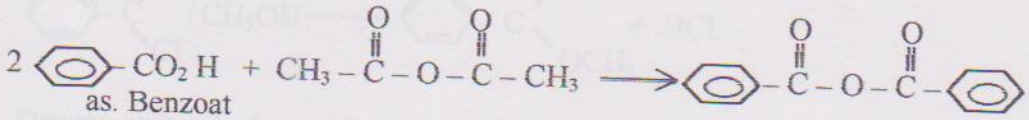
Pembuatan an hidrid

An hidrid asam tak dapat dibuat langsung dari asam karboksilat induknya, tetapi harus dibuat dari derivat asam karboksilat yang lebih reaktif.
Satu jalur ke anhidrid ialah dari klorida asam dan suatu karboksilat.



Contoh :





$+ 2\ CH_3COOH$

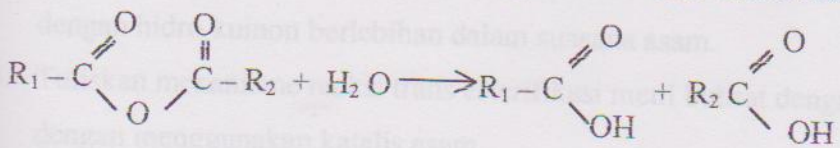
Reaksi an hidrid

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

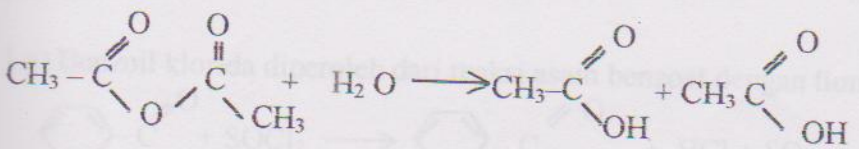
An hidrid asam lebih reaktif daripada asam karboksilatnya, dan dapat digunakan untuk mensintesis keton, ester atau amida.
Anhidrid asam dapat bereaksi dengan nukleofil yang sama, seperti klorida asam, tetapi lainnya lebih rendah.

1. Reaksi hidrolisa

An hidrid bereaksi dengan air untuk menghasilkan asam karboksilat.

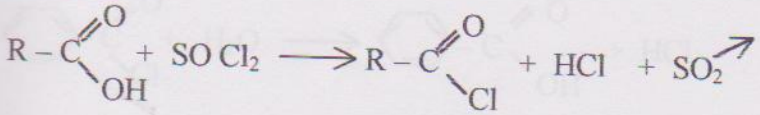


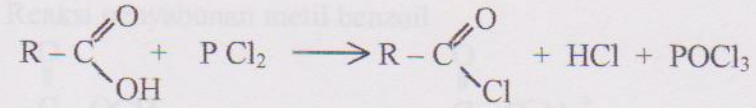
Contoh :



Pembuatan Asil Klorida

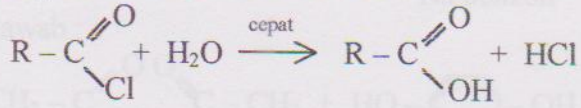
Secara umum :



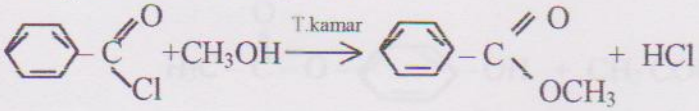


Beberapa Reaksi

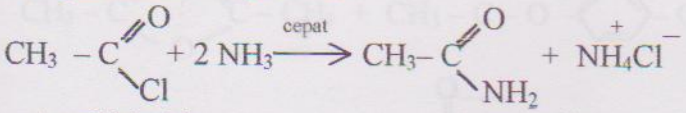
1. Dengan air ⟶ as. Karboksilat



2. Dengan alkohol ⟶ ester



3. Dengan amina ⟶ amida



Asetil klorida Aset amida

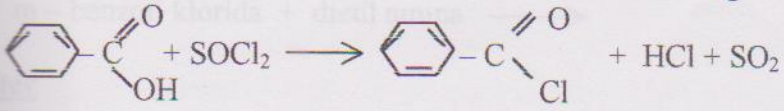
Tugas I

Soal :

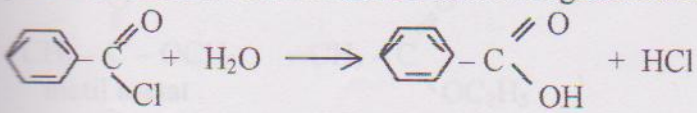
1. Tuliskan persamaan reaksi dalam pembuatan benzoil klorida. Hasilnya kemudian dihidrolisis dengan air.
2. Tuliskan persamaan reaksi dalam reaksi penyabunan metil benzoil.
3. Tuliskan persamaan reaksi bila anhidrida asam asetat berlebih direaksikan dengan hidro kuinon berlebihan dalam suasana asam.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

Jawab :

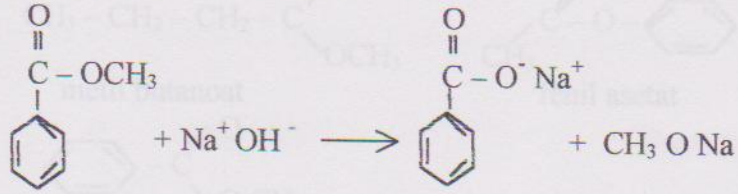
1.a) Benzoil klorida diperoleh dari reaksi asam benzoat dengan tionil klorida.



b) Benzoil klorida bila dihidrolisis akan menghasilkan as benzoat.

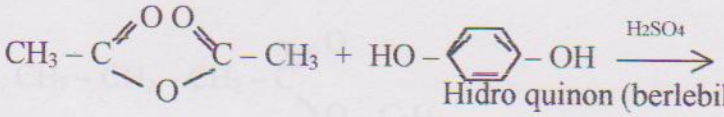


2. Reaksi penyabunan metil benzoil

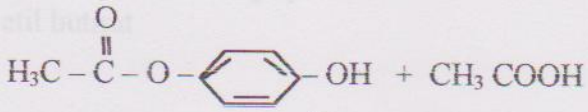


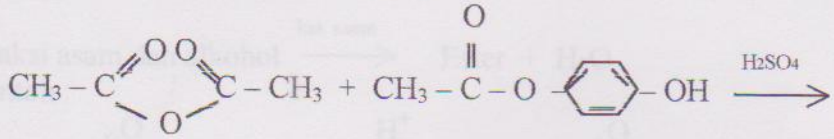
Na benzoil

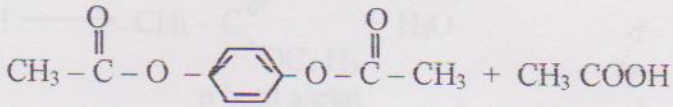
3. Jawab :



Hidro quinon (berlebih)

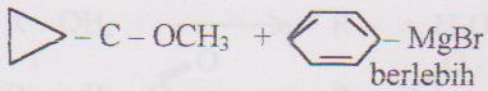






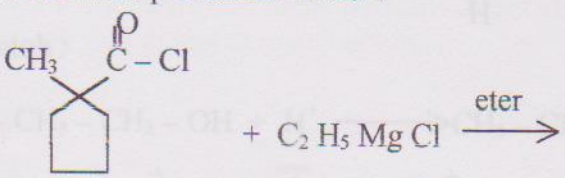
Tugas II

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



berlebih

2. Selesaikan persamaan reaksi :

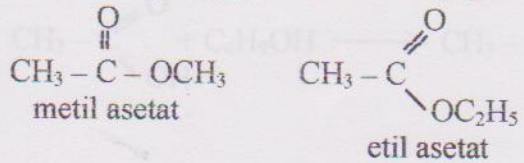


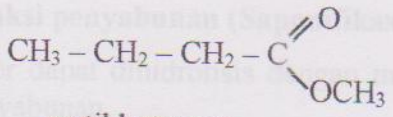
3. Tuliskan persamaan reaksi apabila siklo heksena sianida direaksikan dengan C_6H_5MgBr dalam eter, kemudian hasilnya dihidrolisis.

4. Reaksikan :
   m – benzoil klorida + dietil amina $\xrightarrow{NaOH}$

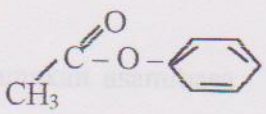
Ester

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

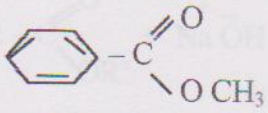




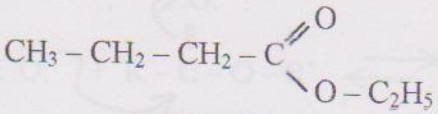
metil butanoat



fenil asetat



metil benzoat

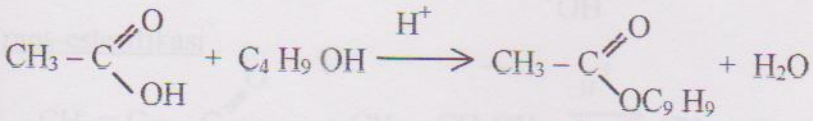


etil butirat

Esterifikasi

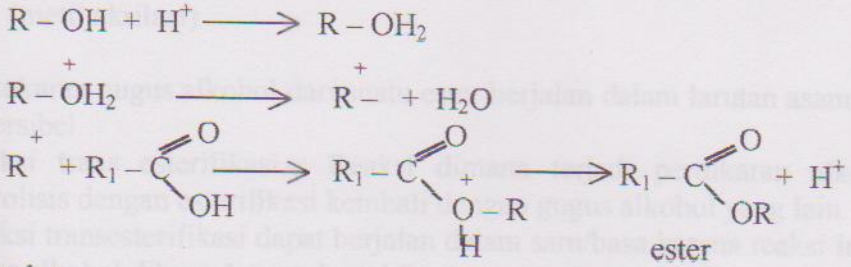
Reaksi asam dan alkohol $\xrightarrow{\text{kat. asam}}$ Ester + H_2O

Contoh :



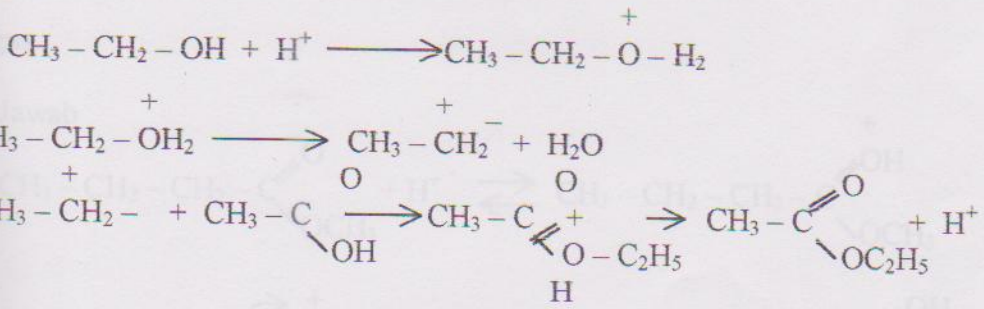
n butil asetat

Mekanisme :

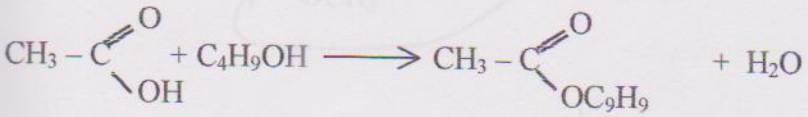


ester

Contoh :

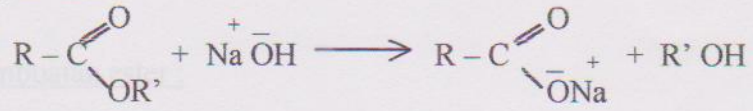


Asam asetat + n butil akohol $\longrightarrow$ butil asetat + H_2O

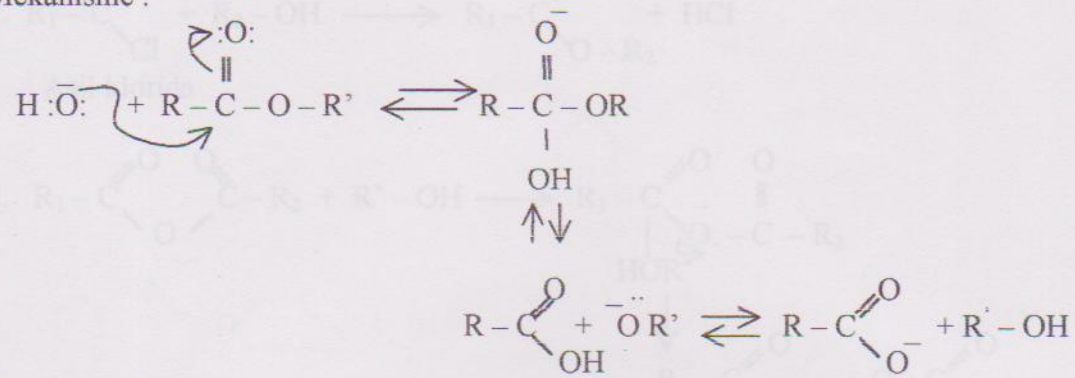


Reaksi penyabunan (Saponifikasi)

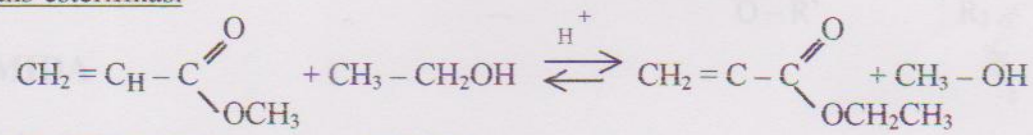
Ester dapat dihidrolisis dengan menggunakan asam/basa. Dengan basa disebut penyabunan.



Mekanisme :



Trans-esterifikasi



metil propenoat (metil akrilasi)

berlebih

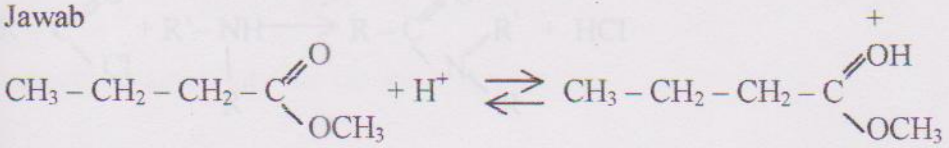
Pertukaran gugus alkohol dari suatu ester berjalan dalam larutan asam/basa secara reversibel.

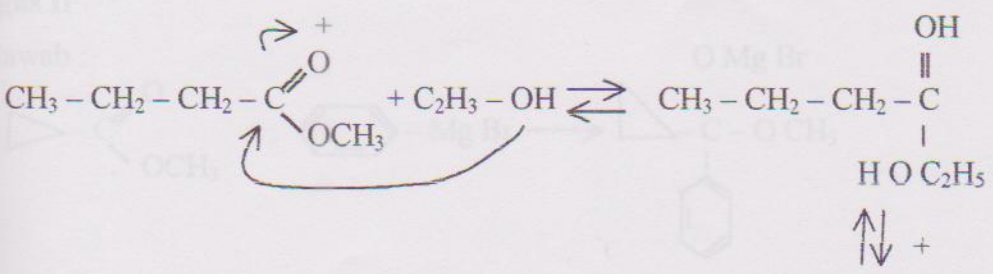
Reaksi trans esterifikasi : Reaksi dimana terjadi pertukaran alkohol akibat hidrolisis dengan esterifikasi kembali dengan gugus alkohol yang lain.

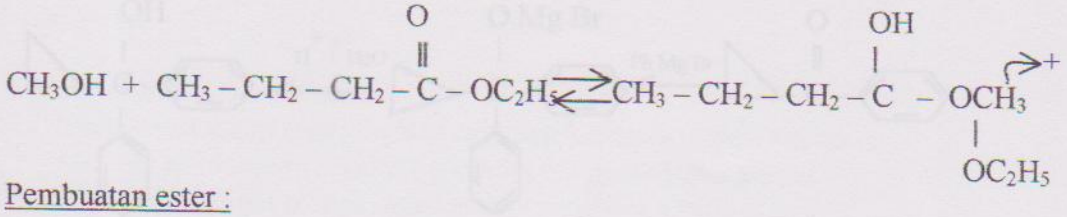
Reaksi transesterifikasi dapat berjalan dalam sam/basa karena reaksi ini reversibel maka alkohol dibuat dengan berlebihan.

Tugas

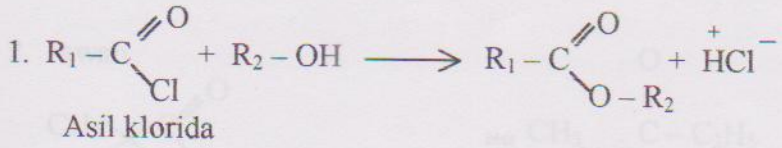
4. Jawab



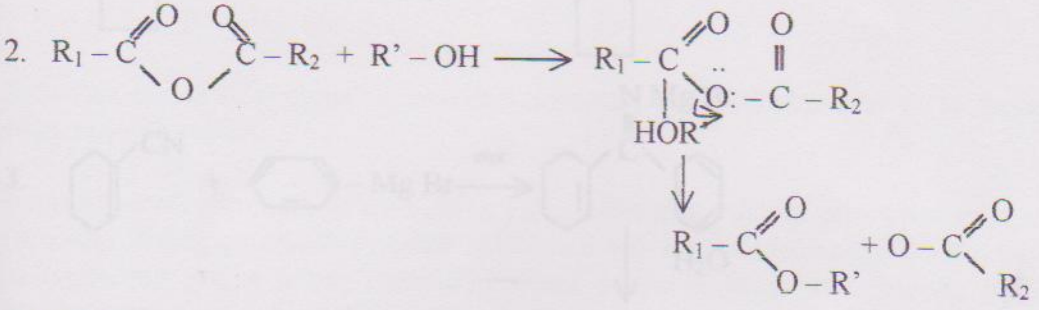




Pembuatan ester :

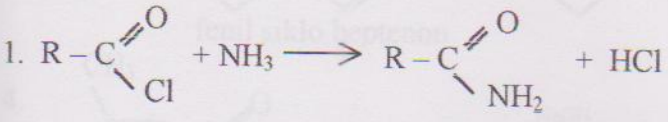


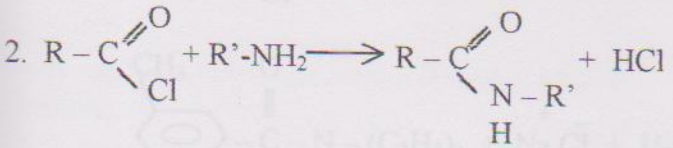
Asil klorida

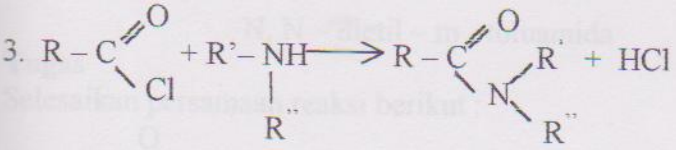


AMIDA

Pembuatan :

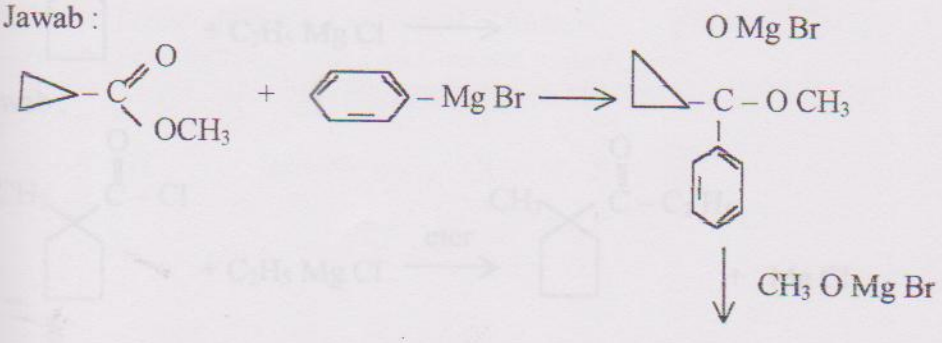


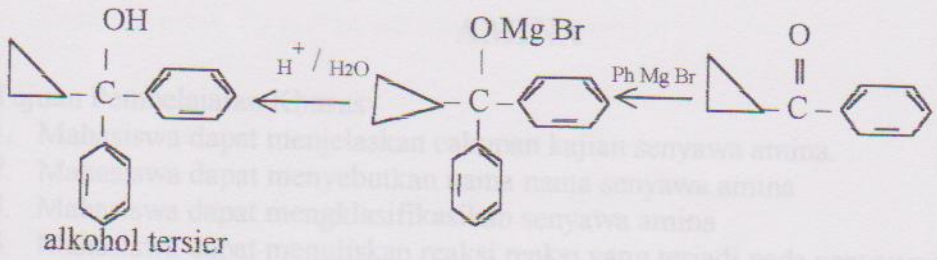




Tugas II

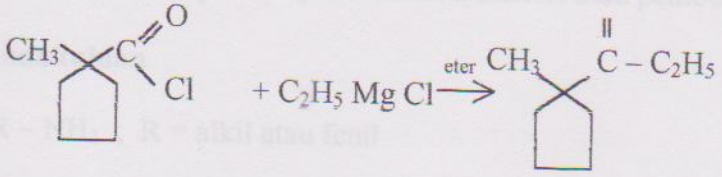
1. Jawab :



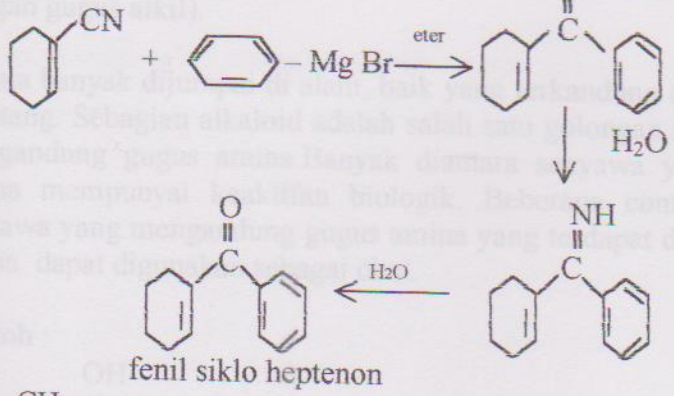


alkohol tersier

2. Jawab

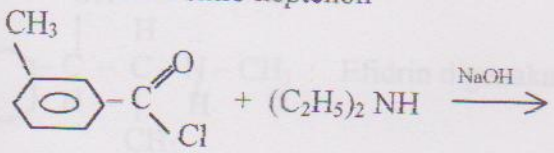


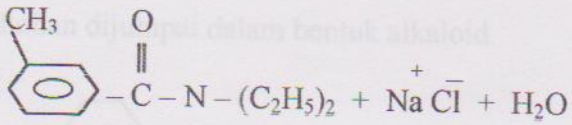
3.



fenil siklo heptenon

4.

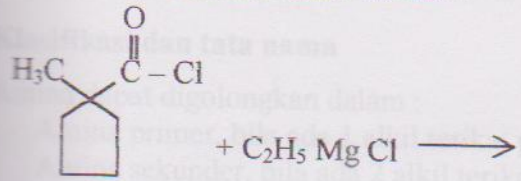




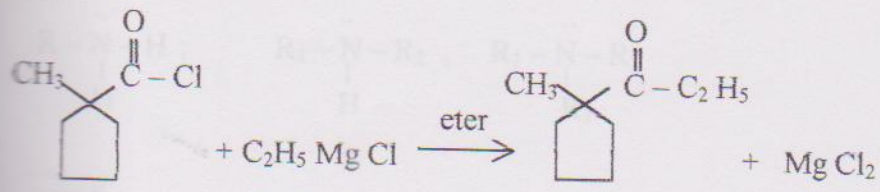
N, N – dietil – m - toluamida

Tugas

Selesaikan persamaan reaksi berikut :



Jawab :



AMINA

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

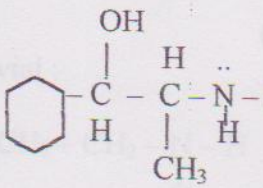
Pendahuluan

$R - NH_2$; R = alkil atau fenil

Senyawa amina (dianggap turunan dari amoniak $\ddot{N}H_3$, dimana 1 atom H diganti dengan gugus alkil).

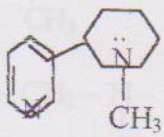
Amina banyak dijumpai di alam, baik yang terkandung dalam tumbuhan maupun binatang. Sebagian alkaloid adalah salah satu golongan senyawa hasil alam yang mengandung gugus amina.Banyak diantara senyawa yang mengandung gugus amina mempunyai keaktifan biologik. Beberapa contoh dibawah ini adalah senyawa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

Contoh :



: Efidrin digunakan sebagai obat peluruh dahak

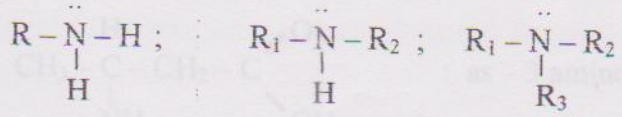
Pada tumbuhan dijumpai dalam bentuk alkaloid.
Contoh :



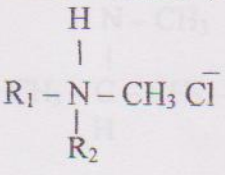
Nikotin

Klasifikasi dan tata nama

Amina dapat digolongkan dalam :
- Amina primer, bila ada 1 alkil terikat pada N
- Amina sekunder, bila ada 2 alkil terikat pada N
- Amina tersier, bila ada 3 alkil terikat pada N

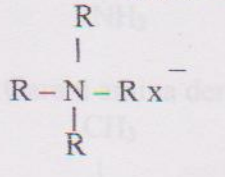


- Garam Amina (bila N masih mengikat atom H)



$R_1 = R_2$ dapat sama atau tidak

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

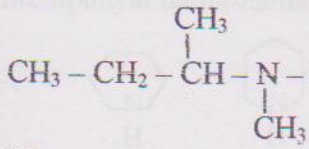


$R_1 = R_2$ dapat sama atau tidak

Tata nama :

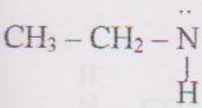
Amina sederhana yaitu amina yang mengandung gugus alkil yang sama, secara trivial namanya diawali oleh nama alkilnya kemudian diakhiri dengan kata amina.

Contoh:
IUPAC:

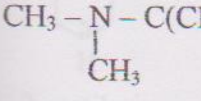


: N – N – dimetil – 2 – butil amina

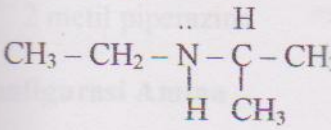
Trivial :

a) 

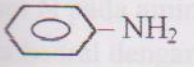
: etil amina

b) 

: dimetil – 2 – butil amina

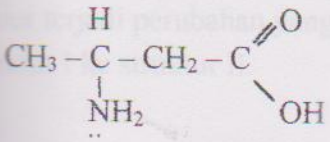
c) 

: etil isopropil amina

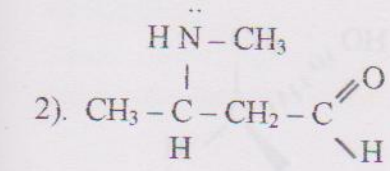
d) 

: amilin

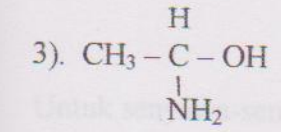
Jika ada gugus fungsional yang lebih tinggi dalam urutan prioritas tata nama, gugus NH_2 = gugus amino.
Contoh :

1) 

: as – 3 amino butanoat

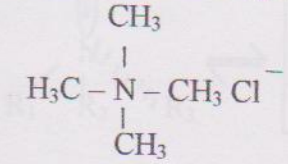


2). : 3 N – metil amino - butanol

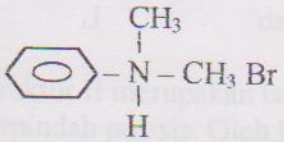


3). : 1– amino etanol

- Garam amina dengan garam amino kuarterner :

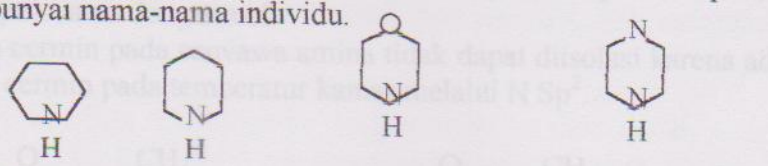


: tetra metil amonium klorida



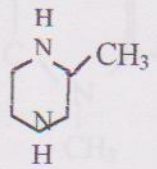
: N – N – dimetil amilium bromida

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

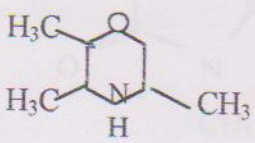


Prolidina Piperidina Morfolina Piperatina

Contoh :



2 metil piperazina

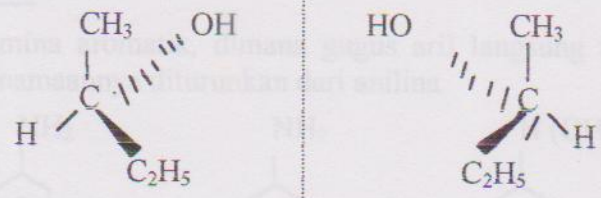


2,3,5 – N – metil morfolina

Konfigurasi Amina

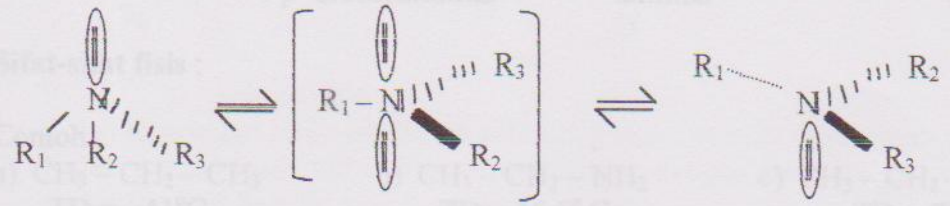
Atom N pada amina mempunyai orbital hibrida sp^3 dan bentuk molekulnya adalah tetra hedral dengan sudut 108°.

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



Atom C* adalah atom c kiral

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

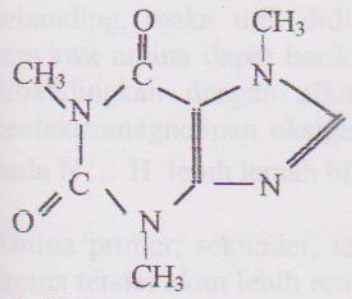


$R_1 \neq R_2 \neq R_3$ Inversi melalui bidang datar Sp^2

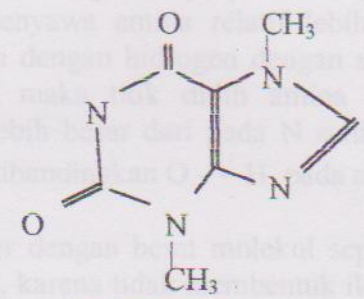
I II

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

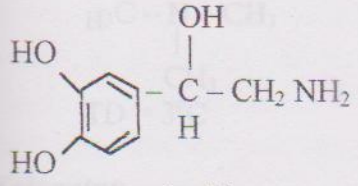
Bayangan cermin pada senyawa amina tidak dapat diisolasi karena adanya inversi bayangan cermin pada temperatur kamar melalui N Sp^2.



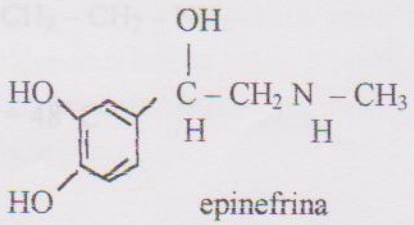
Kafeina
Pada teh/kopi



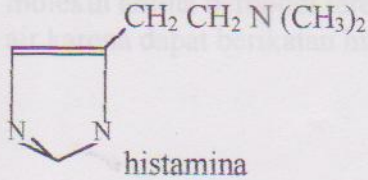
Treobromim
pada biji coklat



no repinefrina



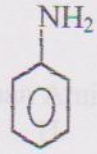
epinefrina
(adrenalina)



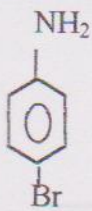
histamina

Tata nama :

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

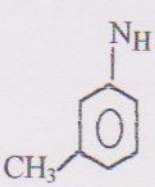


amilina



p- bromoamilina

N,N – dimetil amilina



m,n – dimetil amilina

Sifat-sifat fisis :

Contoh :

a). $CH_3 - CH_2 - CH_3$
TD = - 41°C
Mr = 44

b) $CH_3 - CH_2 - \ddot{N}H_2$
TD = 16,6° C
Mr = 45

c) $CH_3 - CH_2 - OH$
TD = 73°C
Mr = 46

Titik didih :

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

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

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

$H_3C - \ddot{N} - CH_3$
$|$
CH_3
TD = 3°C

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \ddot{N}H_2$
TD = 48° C

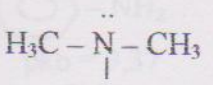
Kelarutan

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

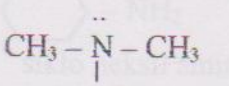
Karena kationnya terstabilkan oleh atom C, sehingga disebabkan ke gugus alkil yang disebelahnya sehingga, metil amina bersifat lebih stabil dari basanya. Sebaliknya apabila amina mengikat gugus penarik elektron, maka akan terjadi pengaruh induksi negatip dan sifat kebasaannya akan turun.

2). Solvasi :

Contoh :



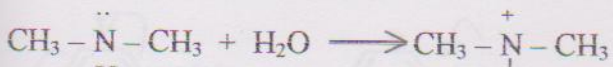
dimetil amin

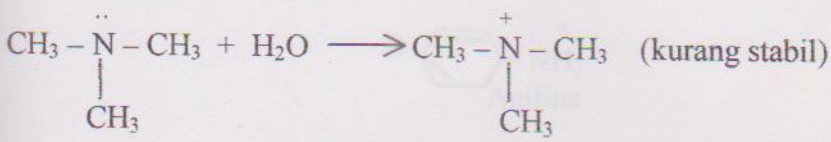


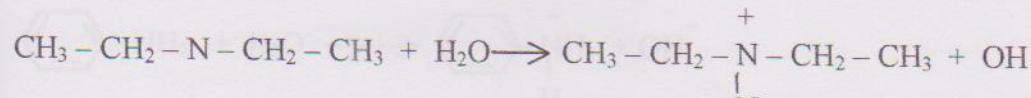
t- tri metil amin

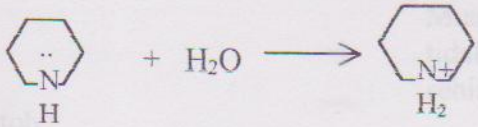
Yang bersifat lebih basa adalah dimetil amin dibanding t-amina, karena pada t-amina adanya halangan ruang sterik yang besar bagi pelarut untuk menyebarkan muatan dari kation.

Contoh :





2). 



Lebih bersifat asam bila dibandingkan dengan dietil amin

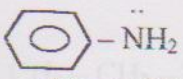
3. Hibridisasi

Piridin
pkb = 8,75

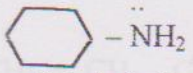
Piperidin
pkb = 2,98

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

4. Resonansi



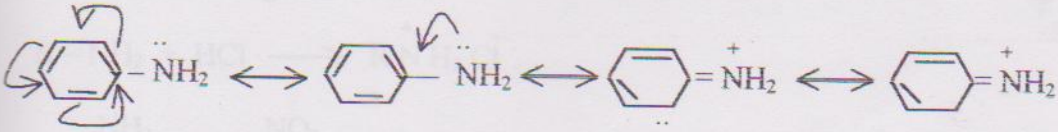
pkb = 9,37
amilin

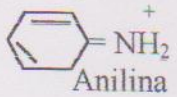


siklo heksil amina
pkb = 3,3

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

Resonansinya :

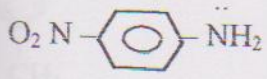




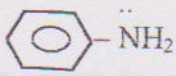
Anilina

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

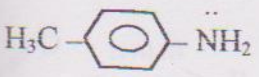
Contoh :



pkb = 13,0



pkb = 9,37



pkb = 8,9

Reaksi-Reaksi Amina

1. Garam Amina

Amina + asam mineral atau asam karboksilat ⟶ garam amina

Contoh :

$CH_3 - CH_2 - \ddot{N}H_2 + HCl \longrightarrow CH_3\,CH_2\,\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{Cl}$

Etil amonium klorida

$CH_3 - CH_2 - \ddot{N} - CH_2 - CH_3 + CH_3 - C(=O)(OH) \longrightarrow CH_3 - CH_2 - \overset{+}{N}H_2 - CH_2 - CH_2 - COO^-$

Dietil amonium asetat

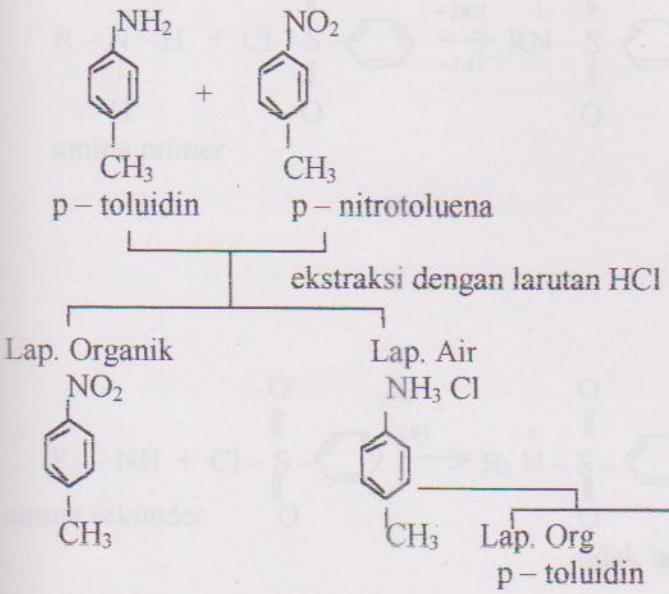
- Bagaimana untuk amina dan amida ?

$R - \ddot{N}H_2 \qquad R - C(=O:)\,\ddot{N}H_2 \longleftrightarrow R - C(-O:^-) = \overset{+}{N}H_2$

Resonansi I Resonansi II

- Reaksi amina dengan asam kuat

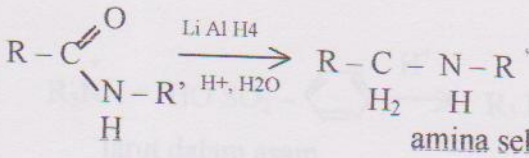
$R - NH_2 + HCl \longrightarrow R\,\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{Cl}$



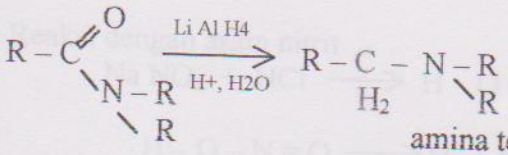
Pembuatan amina dengan reduksi

$R - C(=O)(NH_2) \xrightarrow[H+,\,H2]{Li\,Al\,H4} R - CH_2 - NH_2$

amina primer

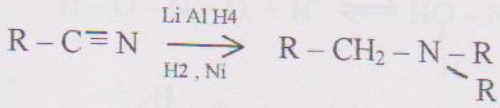


amina sekunder

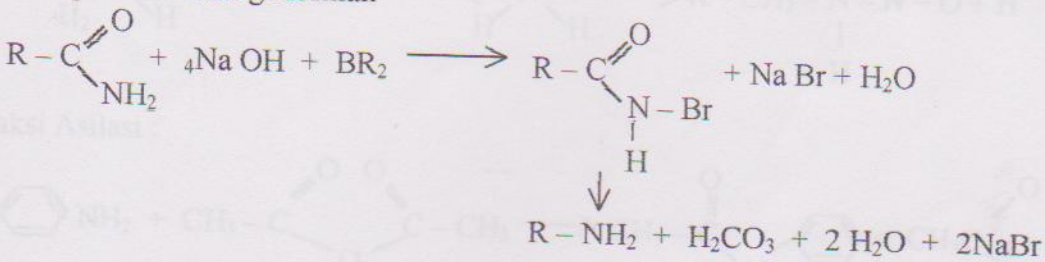


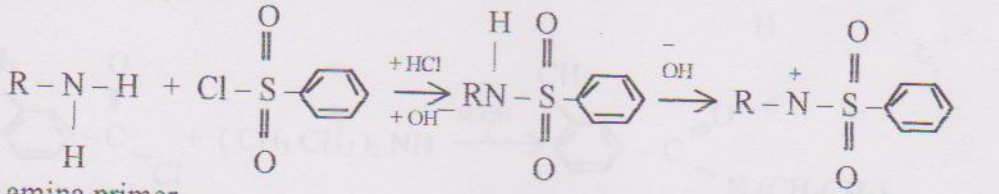
amina tersier

- Dari nitril



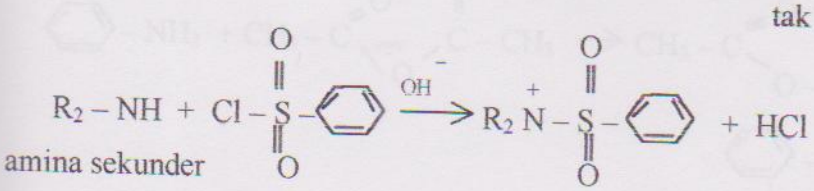
- Dari penataan ulang Hofman





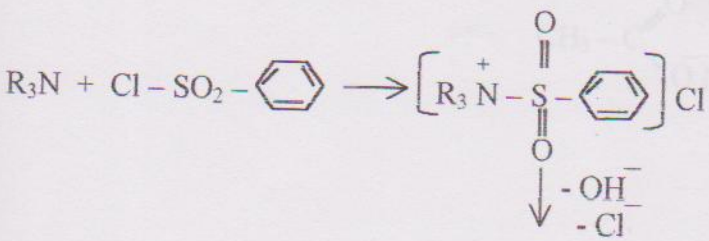
amina primer

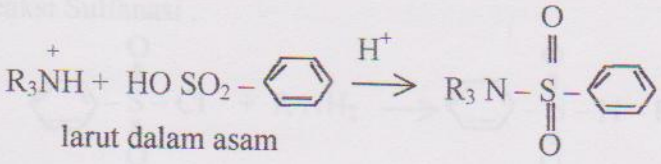
tak larut dlm asam



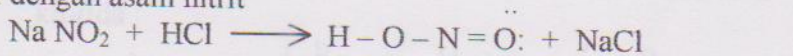
amina sekunder

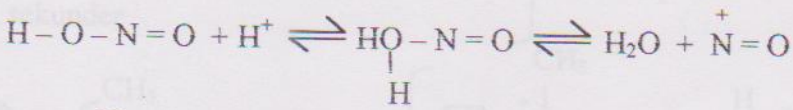
tidak larut dalam asam/basa

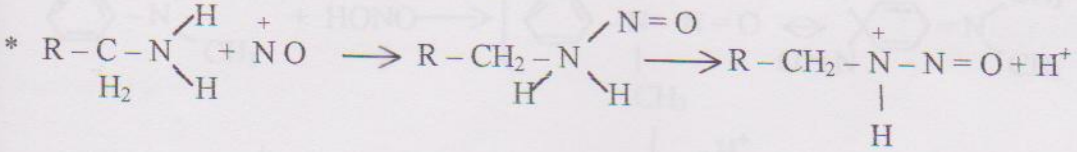




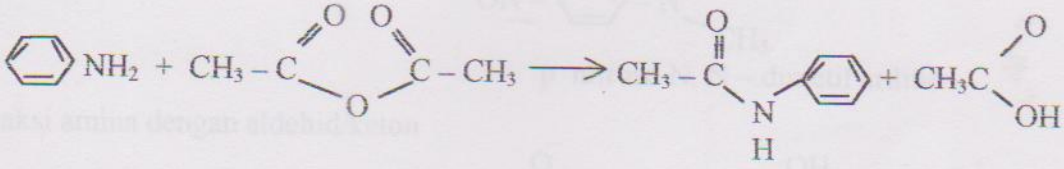
Reaksi dengan asam nitrit

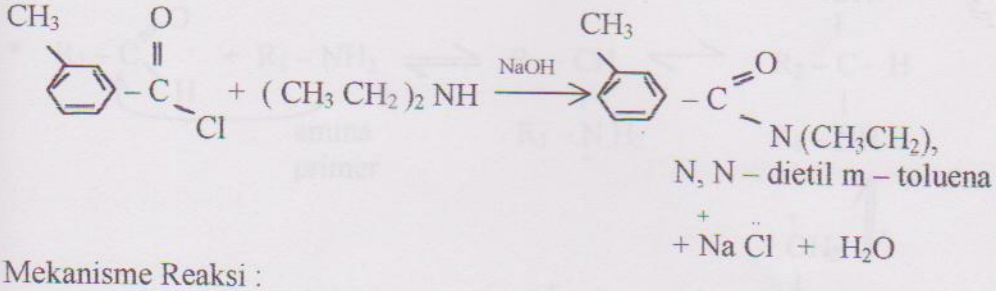




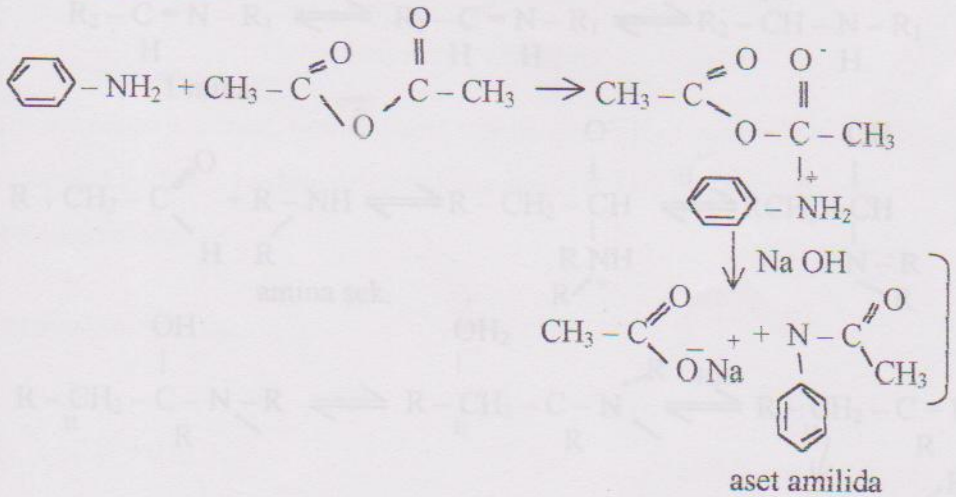


Reaksi Asilasi :



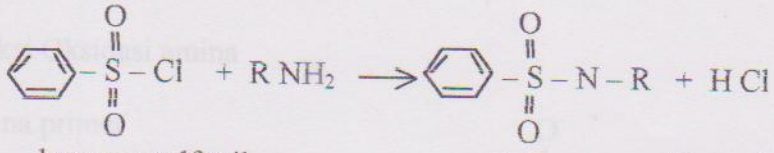


Mekanisme Reaksi :

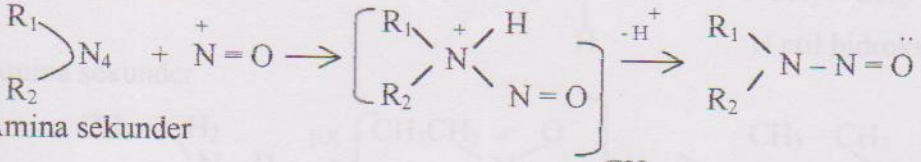


aset amilida

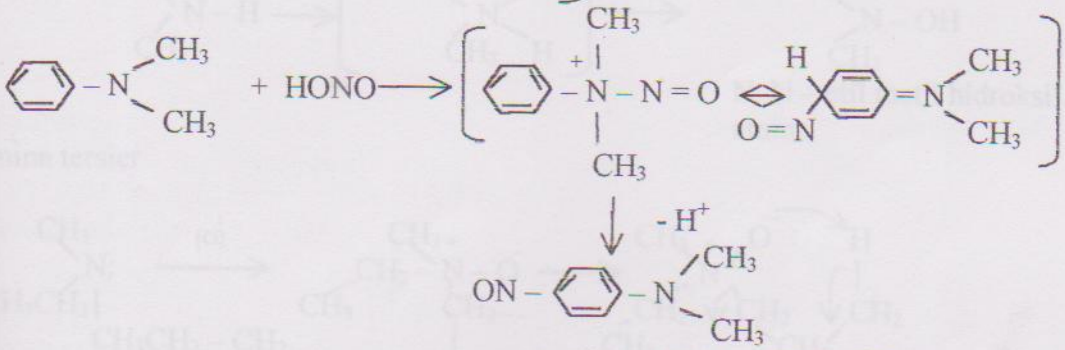
Reaksi Sulfanasi :



benzena sulfonil klorida — suatu benzena sulfonamida

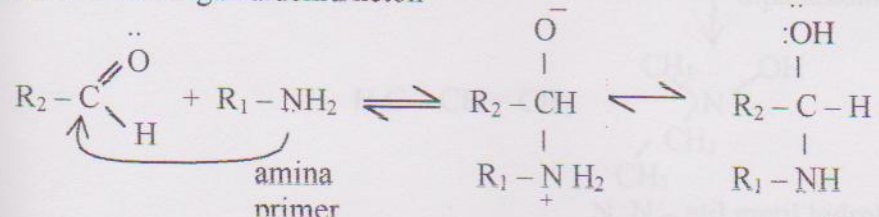


Amina sekunder

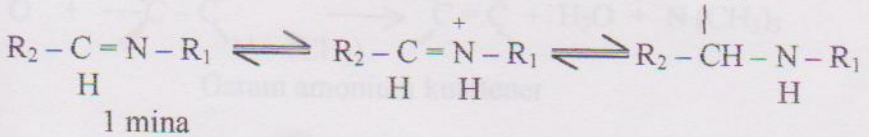


p. nitroso N, N – dimetil ariline

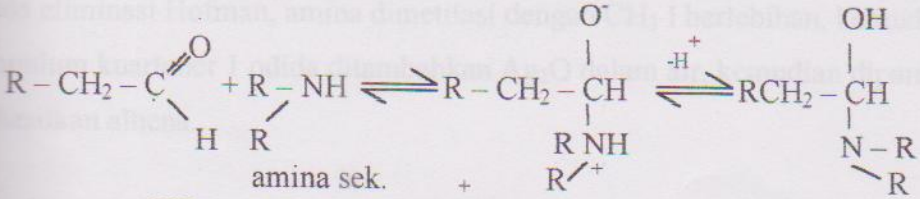
Reaksi amina dengan aldehid/keton



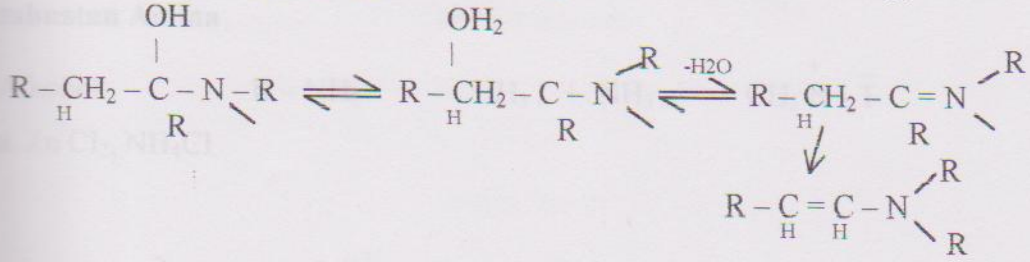
amina primer



1 mina



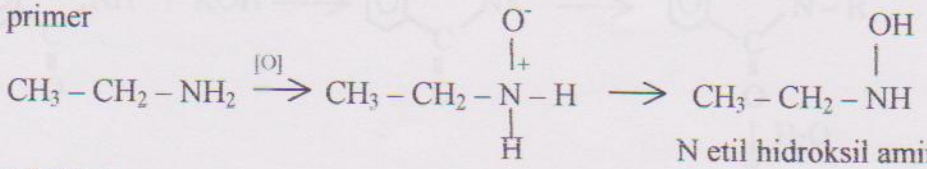
amina sek.



* Amina tersier ⟶ dengan aldehid/keton

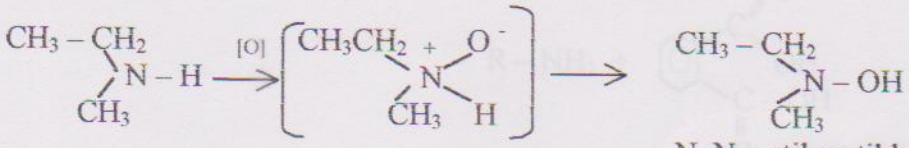
Reaksi Oksidasi amina

Amina primer



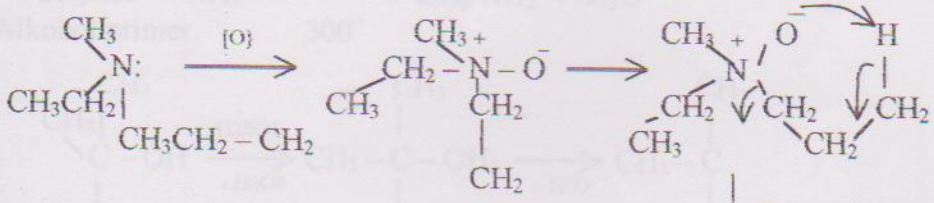
N etil hidroksil amina

Amina sekunder



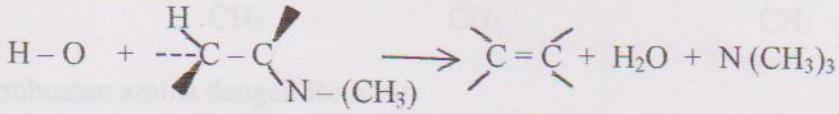
N, N – etil metil hidroksil amina

Amina tersier



N, N – etil metil hidroksil amina

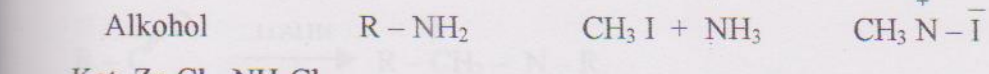
Eliminasi Hofman



Garam amonium kuartener

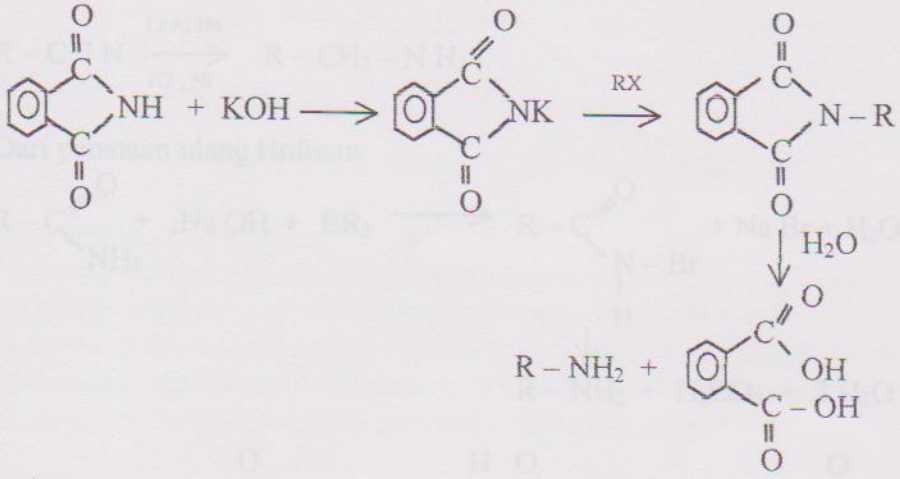
Pada eliminasi Hofman, amina dimetilasi dengan CH_3 I berlebihan, kemudian garam amonium kuartener 1 odida ditambahkan Ag_2O dalam air, kemudian dipanaskan, dihasilkan alhena.

Pembuatan Amina

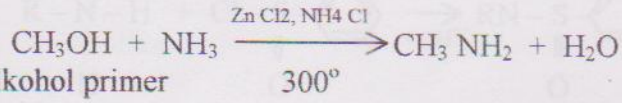


Kat. Zn Cl_2, NH_4Cl

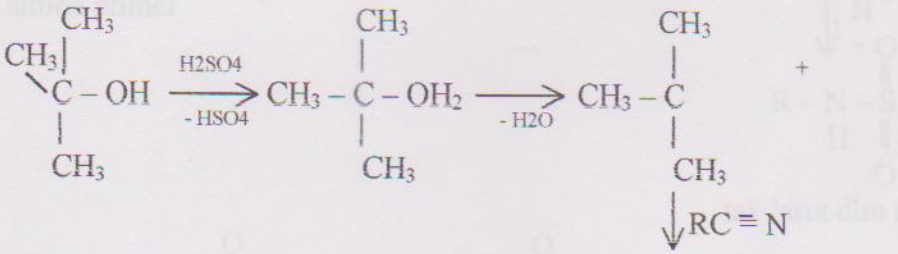
Misal :

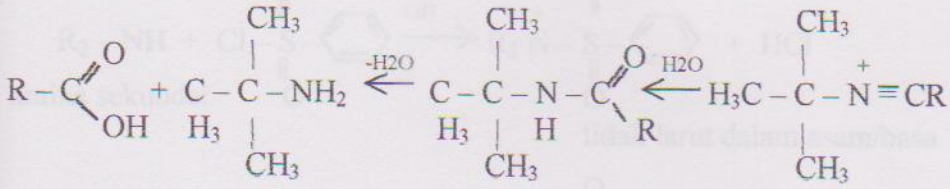


Mekanisme :

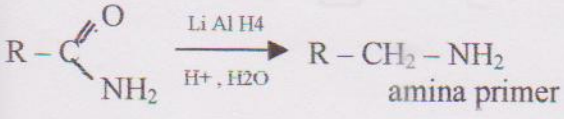


Alkohol primer

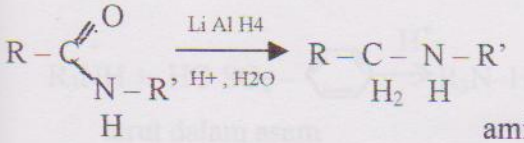




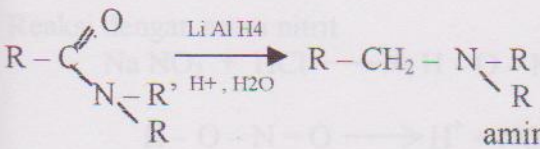
Pembuatan amina dengan Reduksi



amina primer



amina sekunder



amina tersier

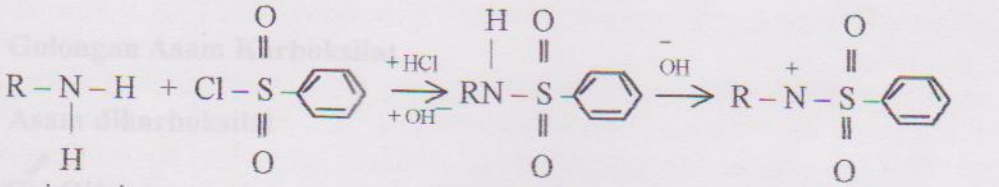
- Dari nitril

$$R-C\equiv N \xrightarrow[H2\,,\,Ni]{Li\,Al\,H4} R-CH_2-N\,H_2$$

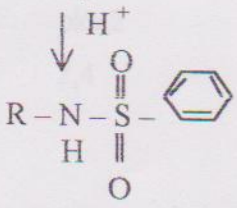
- Dari penataan ulang Hofman

$$R-C(=O)-NH_2 + {}_4Na\,OH + BR_2 \longrightarrow R-C(=O)-N(H)-Br + Na\,Br + H_2O$$

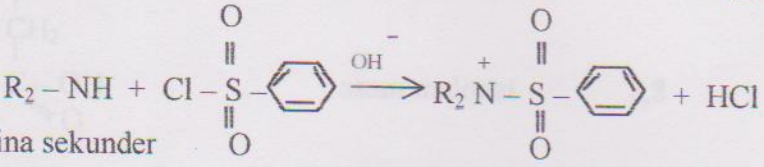
$$R-C(=O)-N(H)-Br \longrightarrow R-NH_2 + H_2CO_3 + 2\,H_2O + 2NaBr$$



amina primer

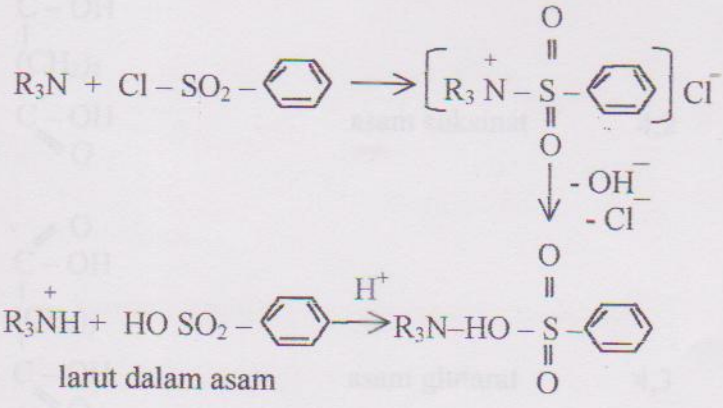


tak larut dlm asam



amina sekunder

tidak larut dalam asam/basa



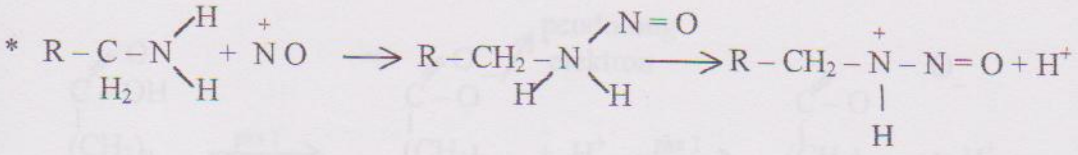
larut dalam asam

Reaksi dengan asam nitrit

$$Na\,NO_2 + HCl \longrightarrow H-O-N=O: + NaCl$$

$$H-O-N=O \longrightarrow H^+ + NO_2^-$$

$$H-O-N=O + H^+ \rightleftharpoons HO(H)-N=O \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{N}=O$$



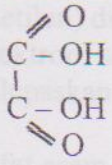
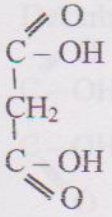
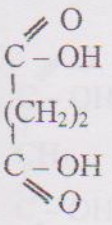
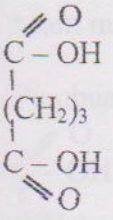
SENYAWA BERGUGUS FUNGSI GANDA

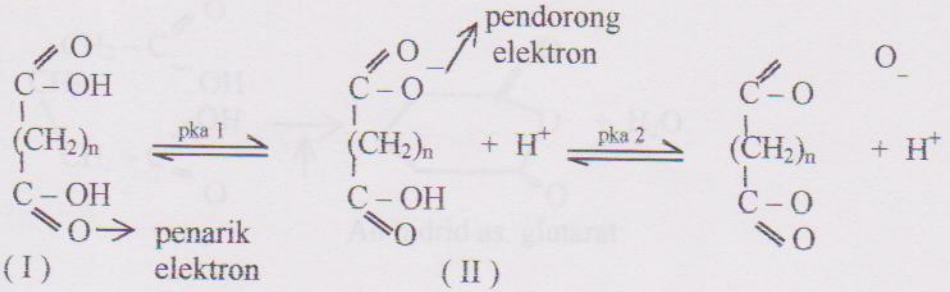
Tujuan Pembelajaran Khusus:

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

A. Golongan Asam Karboksilat

1. Asam dikarboksilat

			pka 1	pka 2
	:	asam oksalat	1,2	2,4
	:	asam malonat	2,8	5,7
	:	asam suksinat	4,2	5,6
	:	asam glutarat	4,3	5,4

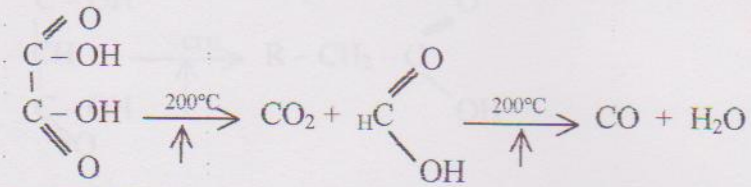


$pka_1 < pka_2$; senyawa I lebih bersifat asam dari pada senyawa II. H^+ pada senyawa I lebih mudah dilepaskan dari pada H^+ pada senyawa II. Hal ini disebabkan oleh gugus COOH (penarik elektron) secara induksi, sehingga kerapatan elektron di H (pada ikatan OH) semakin berkurang dan H^+ mudah dilepaskan.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

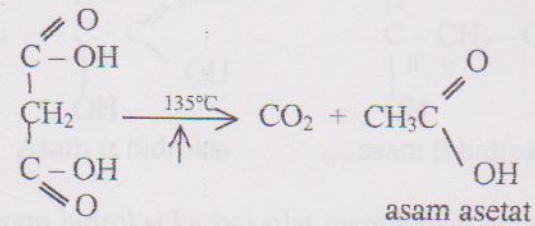
Pka_1 asam malonat < pka_1 asam suksinat. Hal ini karena jarak dua gugus fungsi karboksilat yang semakin jauh, atau disebabkan oleh bertambahnya gugus CH_2 (gugus metilen) diantara kedua gugus karboksilat, sehingga pengaruh gugus COOH (penarik elektron) secara induksi semakin kecil. H^+ pada asam suksinat relatif lebih sukar dilepaskan dibandingkan H^+ pada asam malonat.

Sifat asam dikarboksilat

1. Dekarboksilasi

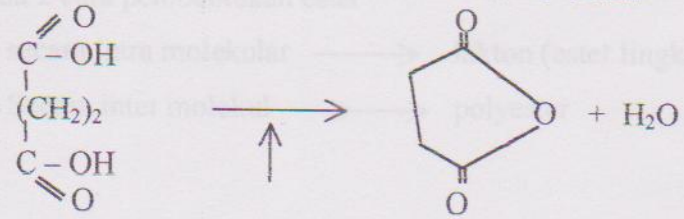


Asam oksalat asam forminat

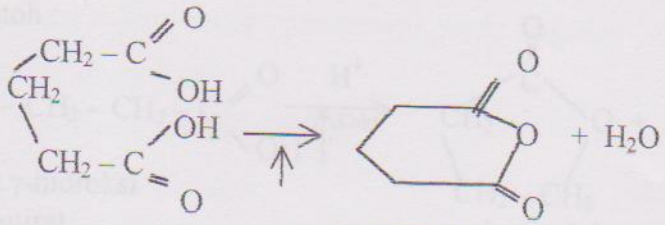


Asam malonat asam asetat

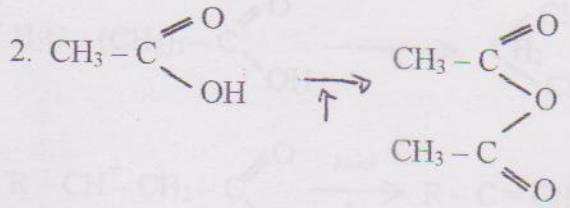
2. Pembuatan an hidrat asam secara ultra molekular



An hidrid asam suksinat

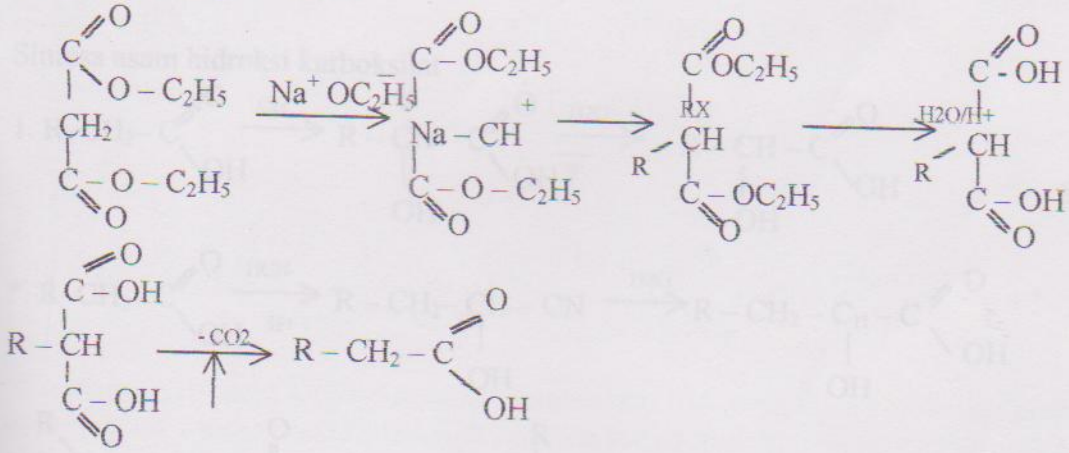


An hidrid as. glutarat

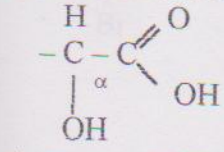
2. 

an hidrid asam asetat

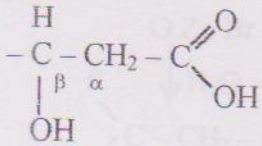
Untuk kepentingan sintesis



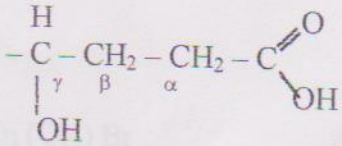
2. Asam hidroksi karboksilat



Asam α hidroksi



asam β hidroksi



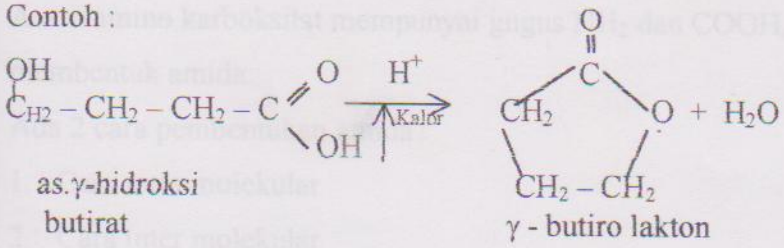
asam γ hidroksi

Asam hidroksi karboksilat mempunyai gugus OH dan COOH, maka bila dipertemu-kan akan membentuk ester.

Ada 2 cara pembentukan ester :

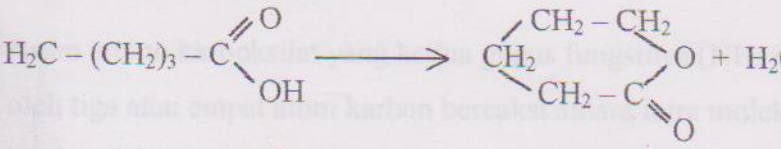
1. secara intra molekular ⟶ lakton (ester lingkar)
2. Secara inter molekul ⟶ polyester

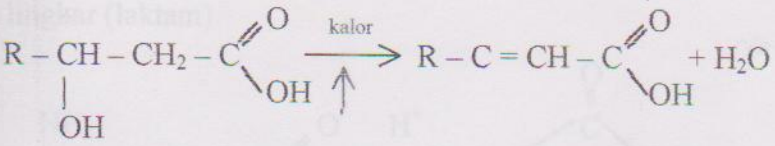
Contoh :



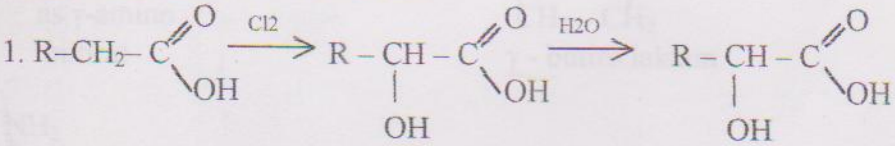
as.γ-hidroksi butirat

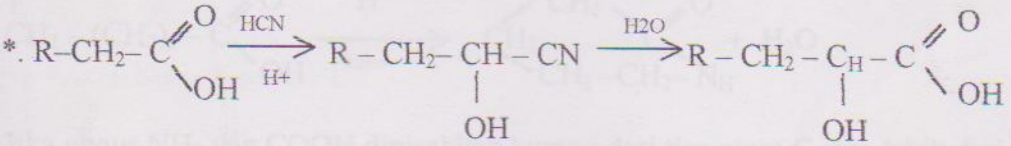
γ - butiro lakton

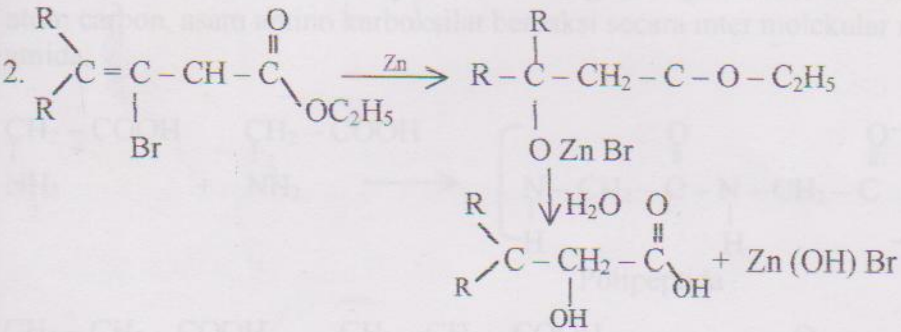




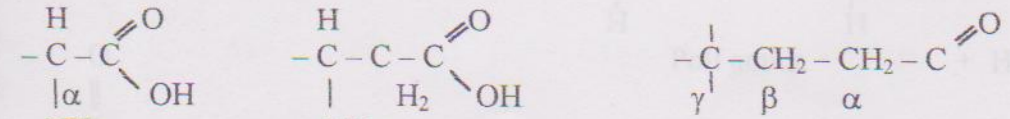
Sintesa asam hidroksi karboksilat



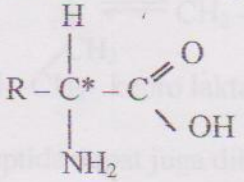




3. Asam Amino Karboksilat



as.α-amino as β-amino as γ-amino



Jika R = H maka optis aktif

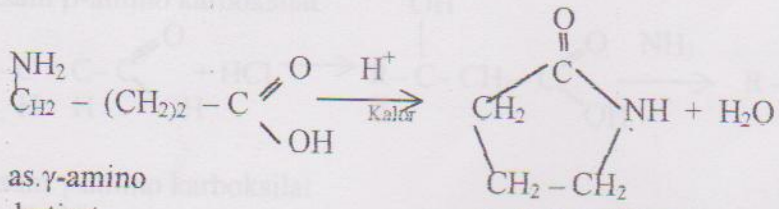
Jika R H maka tidak optis aktif

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

Ada 2 cara pembentukan amida :

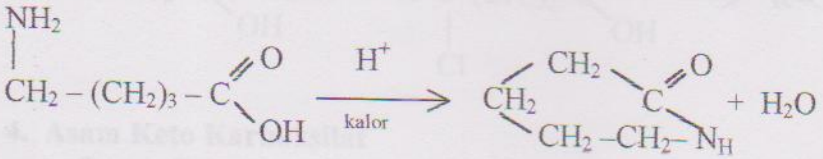
1. Cara intra molekular
2. Cara inter molekular

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

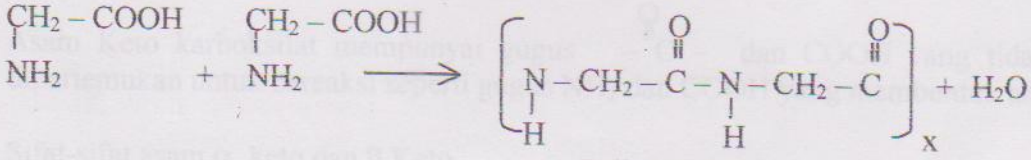


as.γ-amino butirat

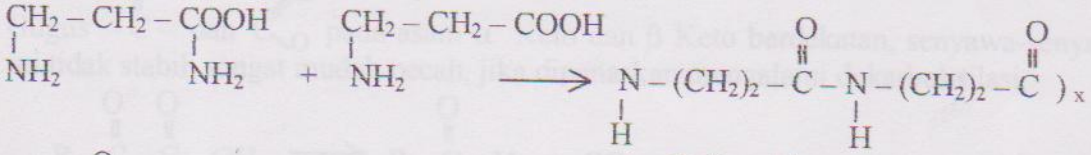
γ - butiro laktam



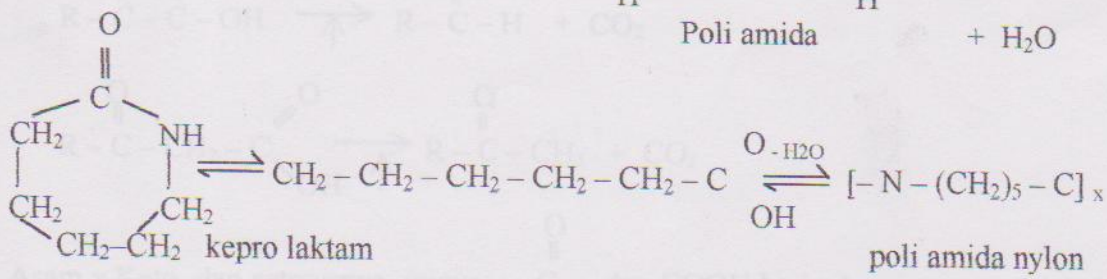
Jika gugus NH_2 dan COOH dipisahkan kurang dari tiga atom C atau lebih dari empat atom carbon, asam amino karboksilat bereaksi secara inter molekular membentuk poli amida.



Polipeptida



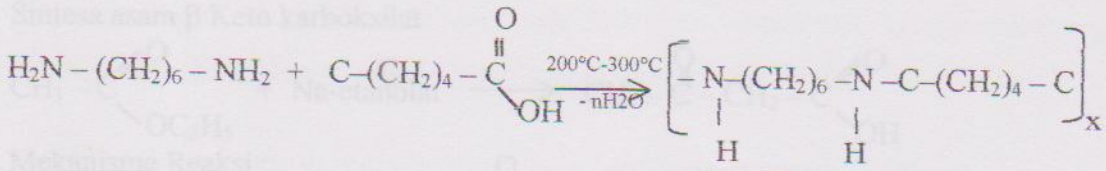
Poli amida



kepro laktam

poli amida nylon

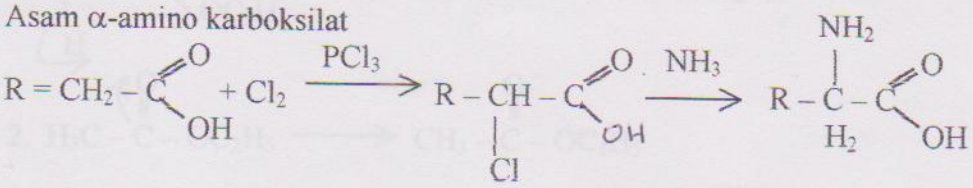
Poli peptida dapat juga dibentuk antara di karboksilat dan diamin



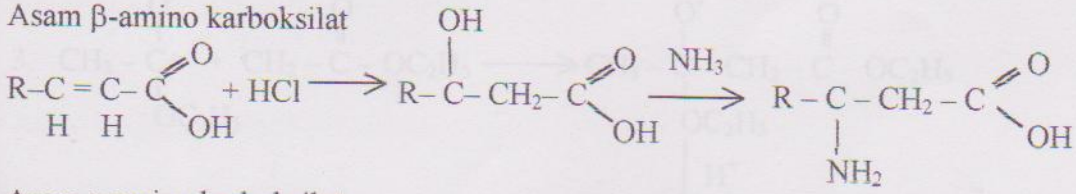
nylon 66

Sintesa as. amino karboksilat

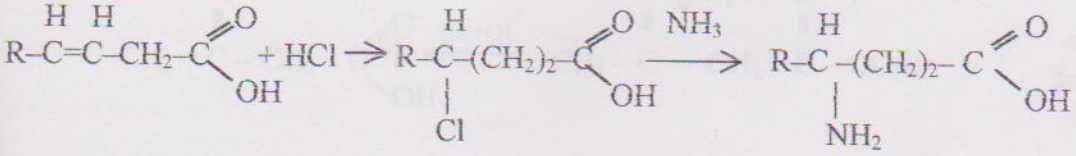
Asam α-amino karboksilat



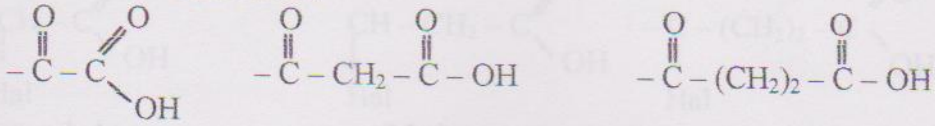
Asam β-amino karboksilat



Asam γ-amino karboksilat



4. Asam Keto Karboksilat

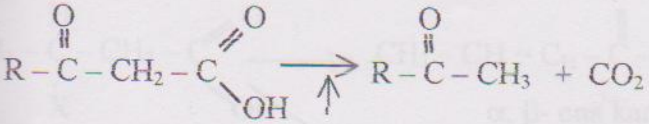


as.α Keto as. β Keto as.γ Keto

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

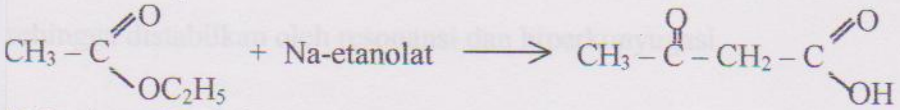
Sifat-sifat asam α keto dan β Keto

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

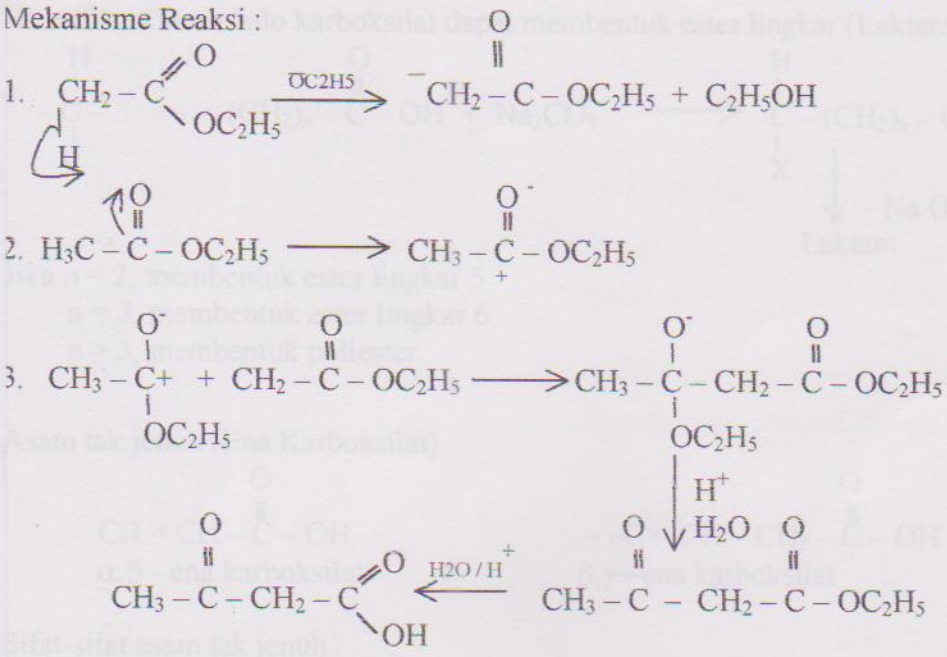


Asam γ Keto, dan seterusnya, gugus $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ dan COOH berjauhan senyawa ini stabil, tidak mudah pecah, jika dipanaskan dan tidak mengalami dekarboksilasi.

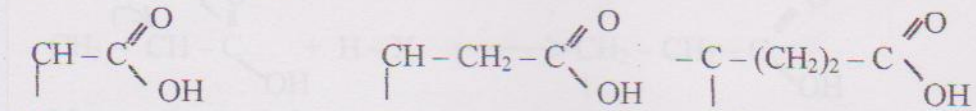
Sintesa asam β Keto karboksilat



Mekanisme Reaksi :



Asam Halo Karboksilat



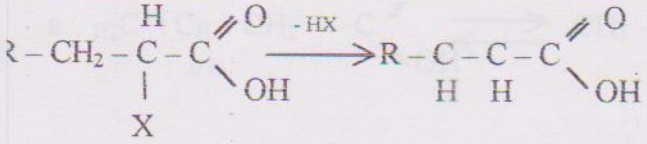
Hal
asam α halo-

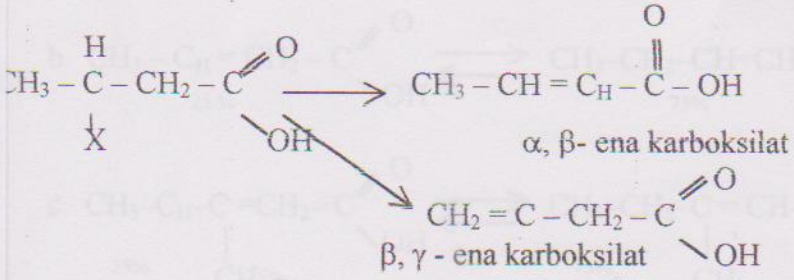
Hal
as β halo

Hal
as γ halo

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

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



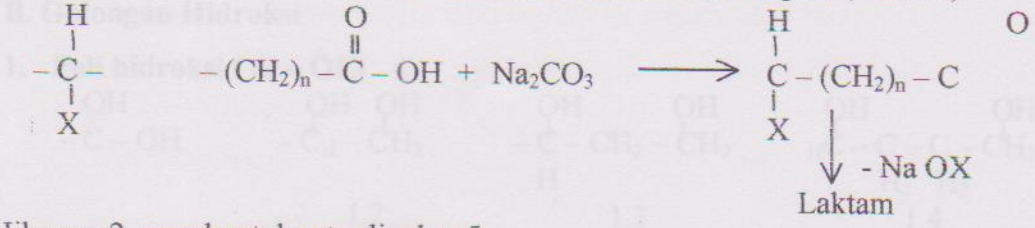


α, β- ena karboksilat

β, γ - ena karboksilat

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

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



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

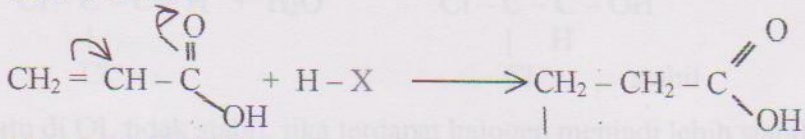
Asam tak jenuh (Ena Karboksilat)

α,β - ena karboksilat

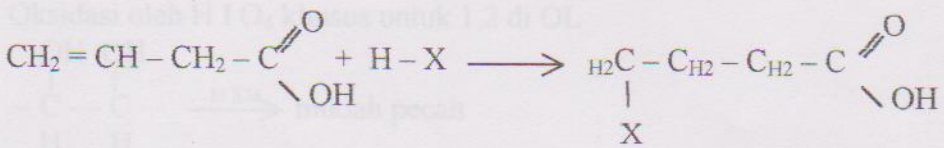
β,γ - ena karboksilat

Sifat-sifat asam tak jenuh :

1. Sifat Orientasi

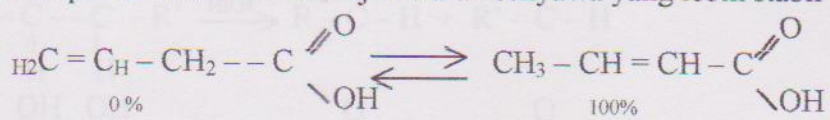


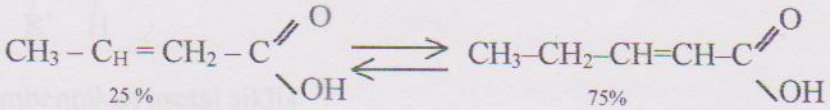
Mesomeri penyebabnya

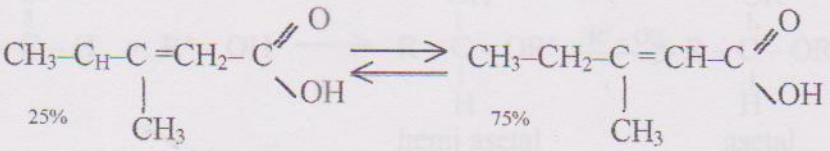


X = OH^- ; NH_2 ; $-C \equiv N$

2. Kemampuan isomerisasi menuju ke arah senyawa yang lebih stabil

a. 

b. 

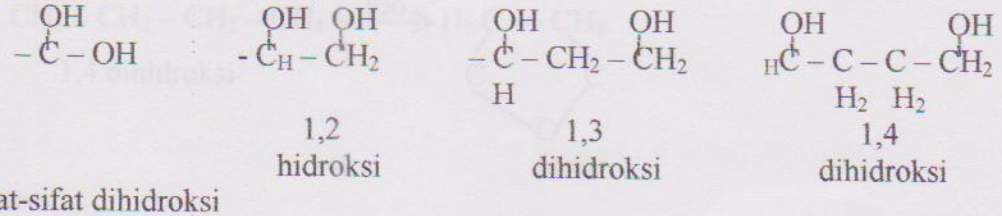
c. 

Faktor-faktor yang menstabilkan :

- Resonansi
- Induksi CH_3
- Hiperkonyugasi

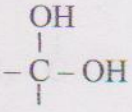
B. Golongan Hidroksi

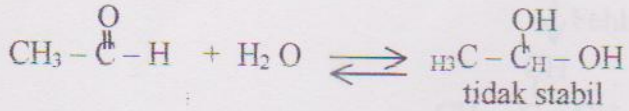
1. Poli hidroksi (di – OL)



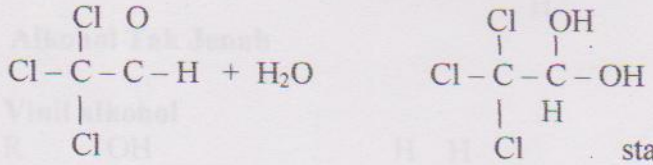
1,2 hidroksi | 1,3 dihidroksi | 1,4 dihidroksi

Sifat-sifat dihidroksi

1.  merupakan suatu hidrat dari aldehid dan tidak stabil



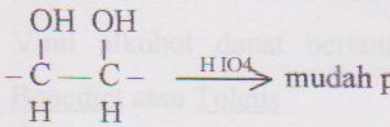
tidak stabil

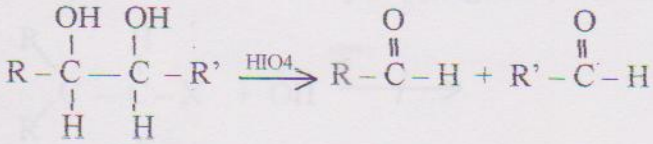


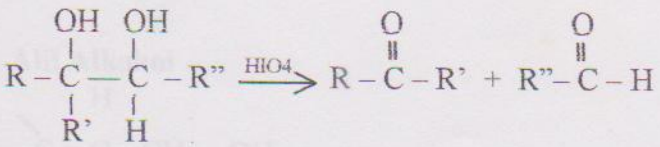
stabil

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

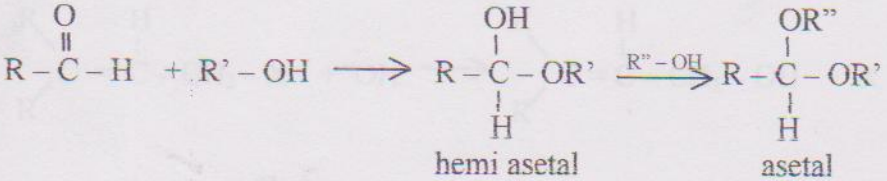
2. Oksidasi oleh $H I O_4$ khusus untuk 1,2 di OL



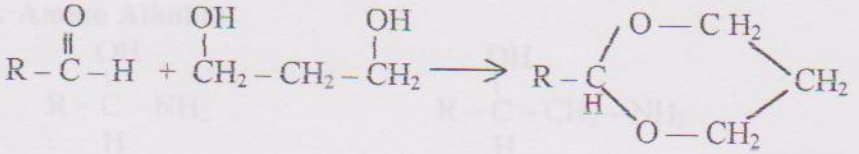




3. Pembentukan asetal siklis

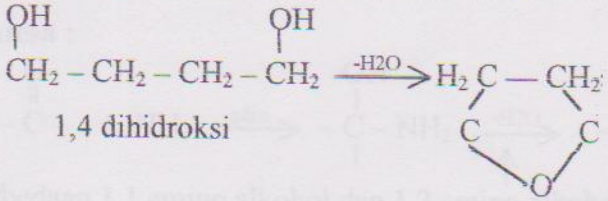


hemi asetal | asetal



Asetal siklis

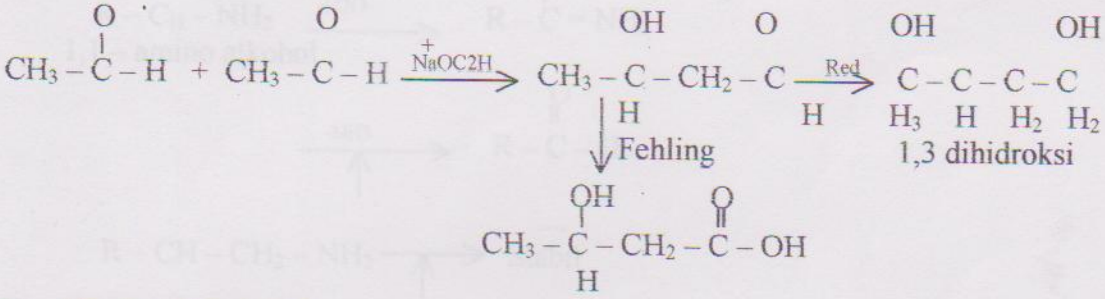
4. 1,4 dihidroksi bereaksi secara intra molecular membentuk furan.



1,4 dihidroksi

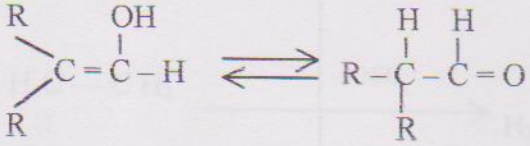
furan

Sintesa :



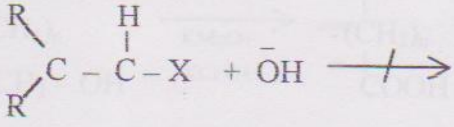
II. Alkohol Tak Jenuh

1. Vinil alkohol

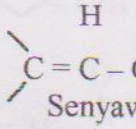


Vinil alkohol dapat bertantomeri menjadi aldehid, sehingga positif terhadap Benedict atau Toleus.

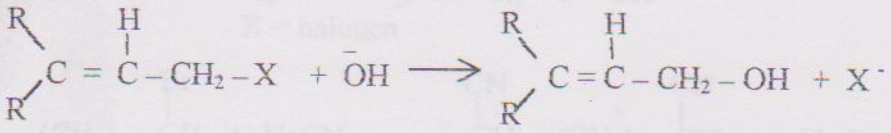
Senyawa vinil adalah senyawa yang inert, sulit disubstitusi.



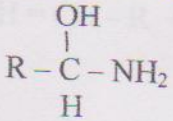
2. Alil Alkohol



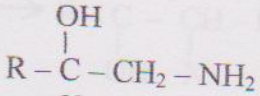
Senyawa alil alkohol sangat reakftif terhadap substitusi.



III. Amino Alkohol

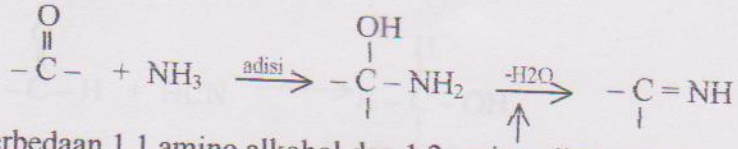


1,1- amino alkohol

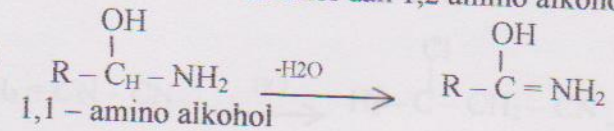


1,2 – amino alkohol

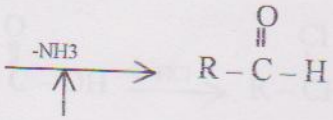
Sintesa :

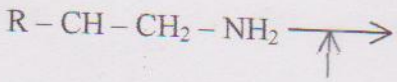


Perbedaan 1,1 amino alkohol dan 1,2 amino alkohol terhadap pemanasan.

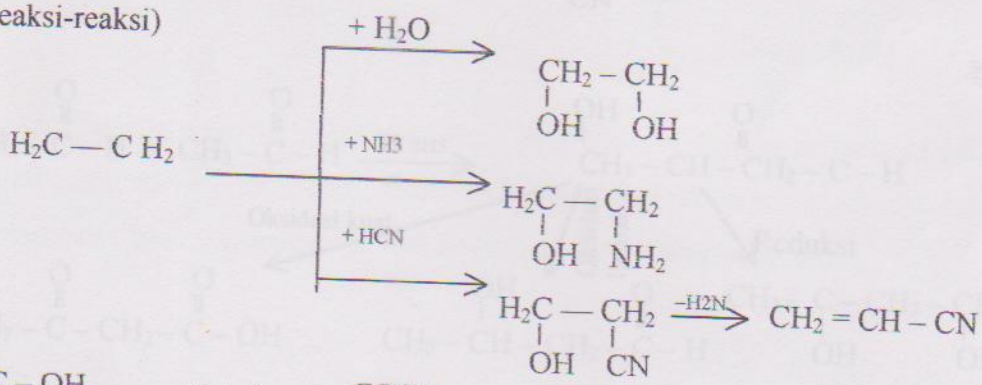


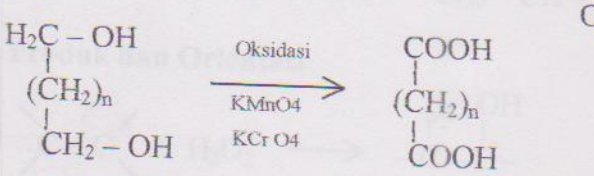
1,1 – amino alkohol

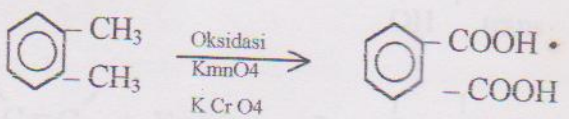


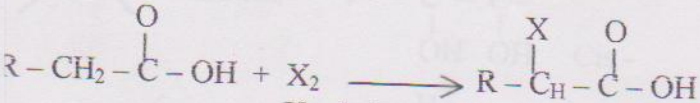


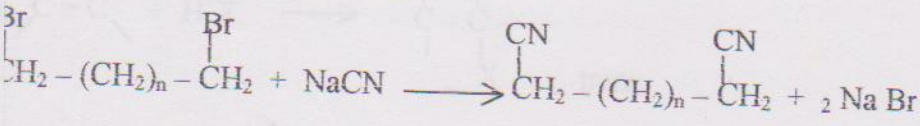
Sintesa
(Reaksi-reaksi)

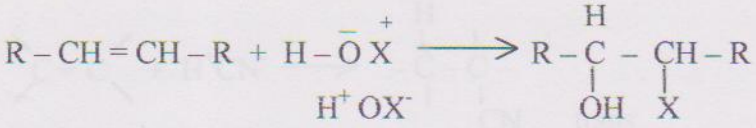


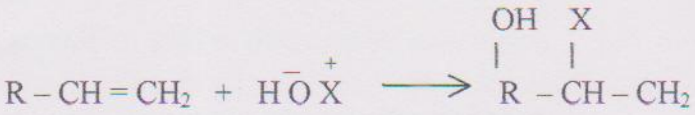


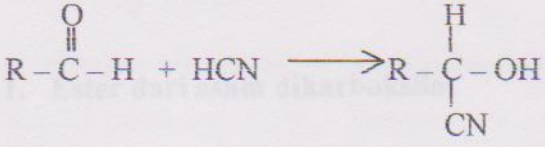


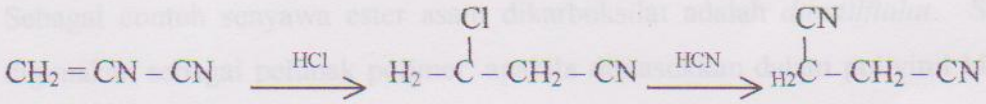


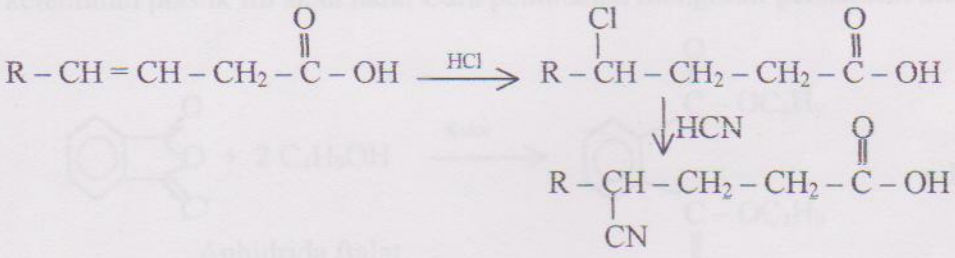


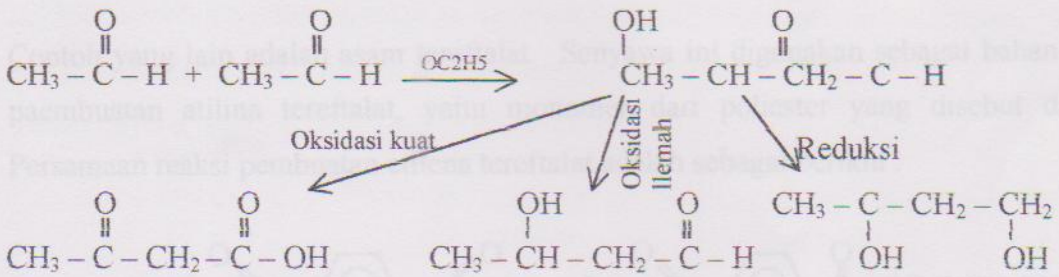




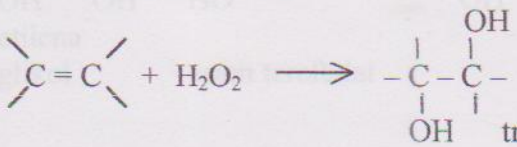


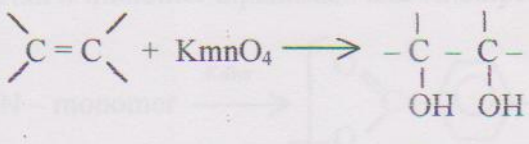


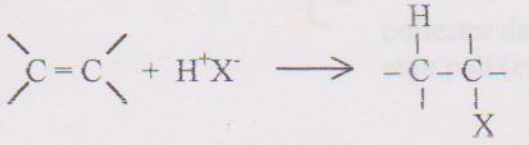


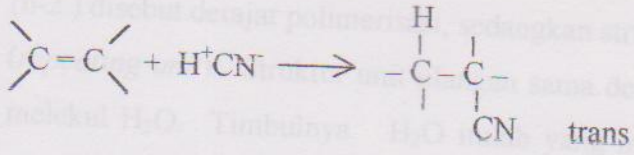


Produk dan Orientasi







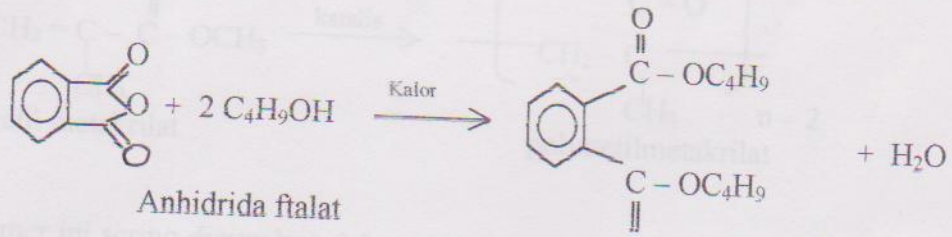


trans

ESTER BERGUGUS FUNGSI JAMAK

1. Ester dari asam dikarboksilat

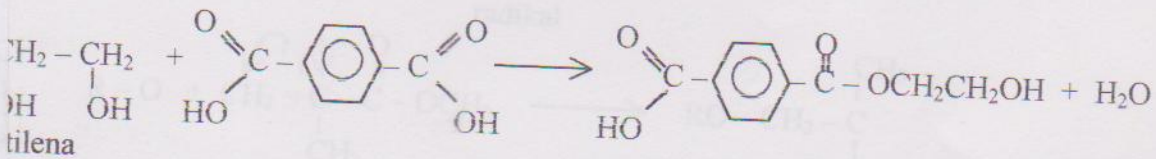
Sebagai contoh senyawa ester asam dikarboksilat adalah *dibutilftalat*. Senyawa ini digunakan sebagai pelunak polimer, apabila dimasukkan dalam polivinil klorida maka kelenturan plastik itu akan naik. Cara pembuatan mengikuti persamaan dibawah ini :



Anhidrida ftalat

dibutil ftalat

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

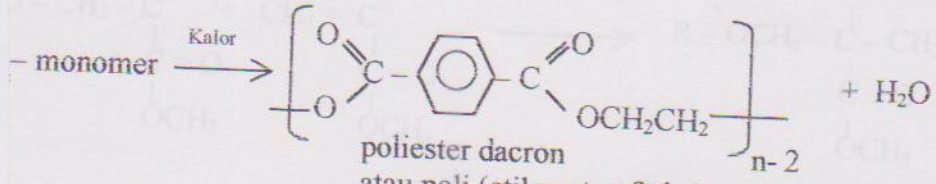


tilena
likol

asam tereftalat

monomer

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

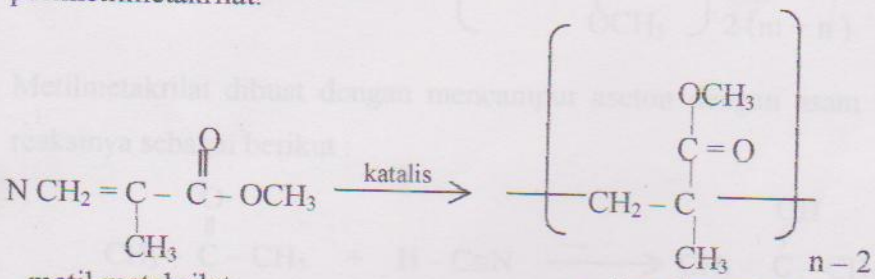


poliester dacron
atau poli (etilena tereftalat)

(n-2) disebut derajat polimerisasi, sedangkan struktur dalam tanda [ ] disebut unit ulang (*repeating unit*). Struktur unit ulangan sama dengan struktur monomer dikurangi satu melekul H_2O. Timbulnya H_2O itulah yang menyebabkan polimerisasi dengan cara seperti itu disebut polimerisasi kondensasi.

Ester Tak Jenuh

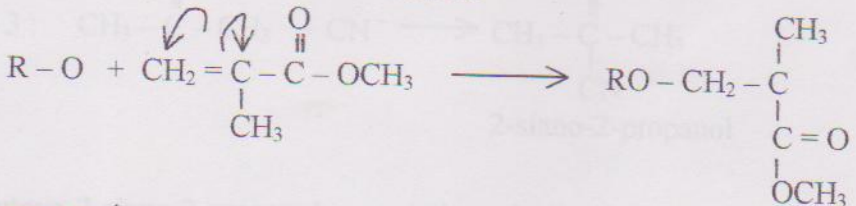
salah satu contoh ester yang mempunyai ikatan rangkap dua pada rantai induknya adalah metil metakrilat. Senyawa ini merupakan bahan dasar pembentukan polimer polimetilmetakrilat.



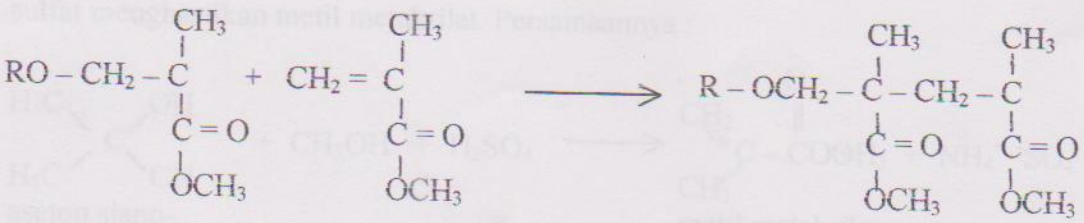
metil metakrilat polimetilmetakrilat

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

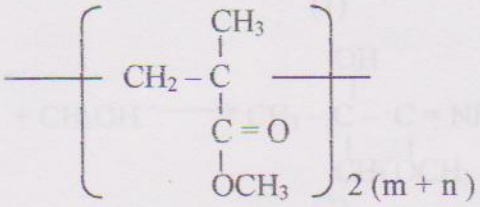
Tahap inisiasi :



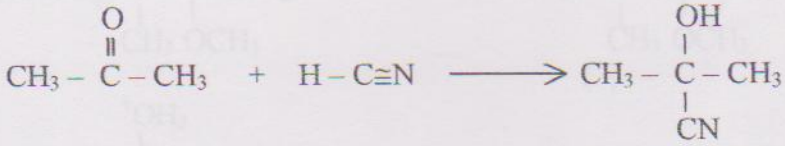
Tahap propagasi :



Tahap terminasi :



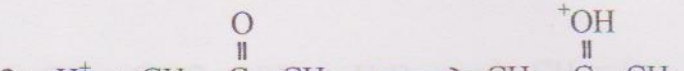
Metilmetakrilat dibuat dengan mencampur aseton dengan asam sianida. Persamaan reaksinya sebagai berikut :



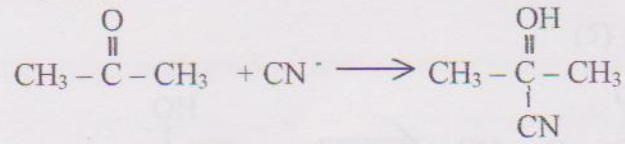
2-siano-2-propanol

Mekanisme reaksi itu adalah :

Tahap 1 : $H{\cong}CN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$

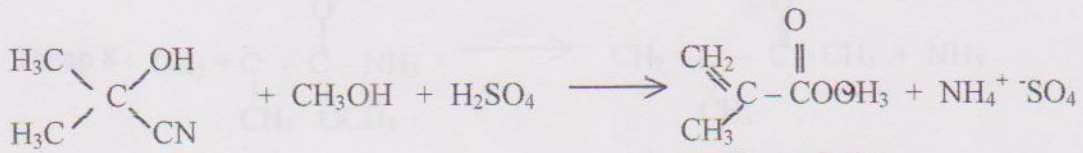


(1)



2-siano-2-propanol

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



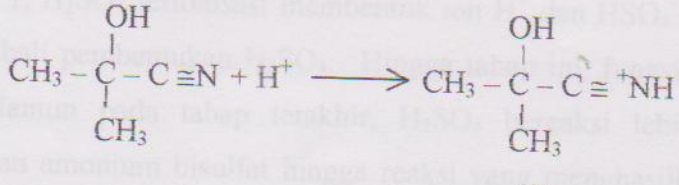
aseton siano-hidrin

metil metakrilat

Mekanisme yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut :

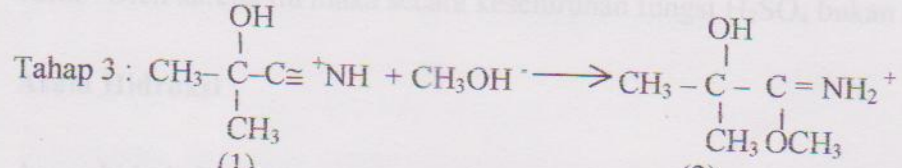
Tahap 1 : $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

Tahap 2 :



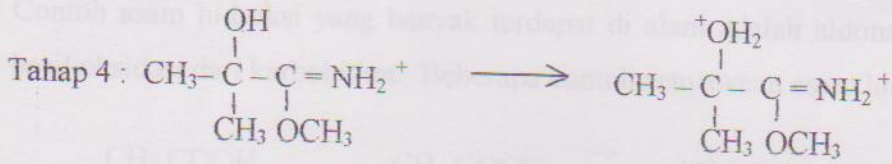
(1)

Tahap 3 :



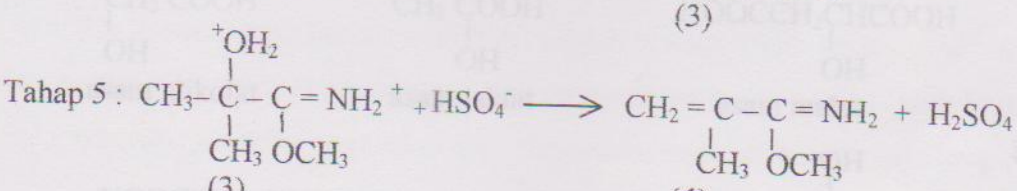
(1) (2)

Tahap 4 :



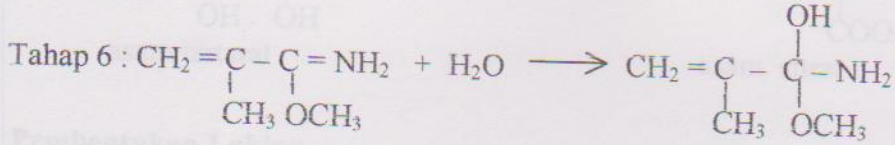
(3)

Tahap 5 :



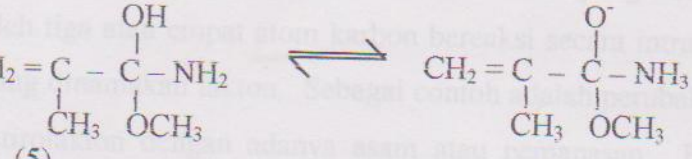
(3) (4)

Tahap 6 :



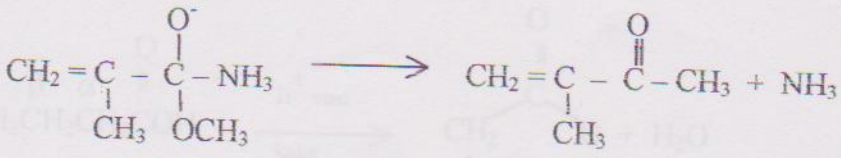
(5)

Tahap 7 :



(5) (6)

Tahap 8 :



metil metakrilat

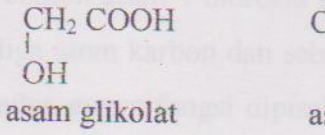
Tahap 9 : $NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow [NH_4]^+ [HSO_4]^-$

amonium bisulfat

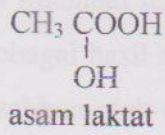
Pada tahap 1, H_2SO_4 terionisasi membentuk ion H^+ dan HSO_4^-, namun pada tahap 3 terjadi kembali pembentukan H_2SO_4. Hingga tahap ini, fungsi H_2SO_4 adalah sebagai katalis. Namun pada tahap terakhir, H_2SO_4 bereaksi lebih lanjut dengan NH_3 menghasilkan amonium bisulfat hingga reaksi yang menghasilkan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

Asam Hidroksi

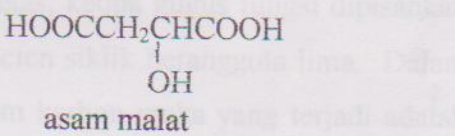
Asam hidroksi adalah senyawaan asam karboksilat yang mengandung gugus hidroksi. Contoh asam hidroksi yang banyak terdapat di alam adalah aldonat dan aldarat yaitu hasil oksidasi dari karbohidrat. Beberapa contoh senyawaan asam hidroksi adalah :



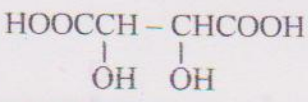
asam glikolat



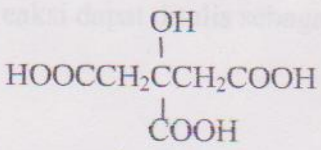
asam laktat



asam malat



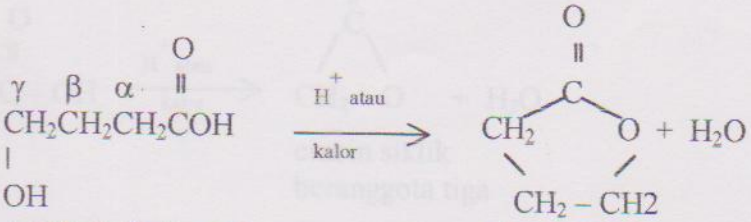
asam tartarat



asam sitrat

Pembentukan Lakton

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



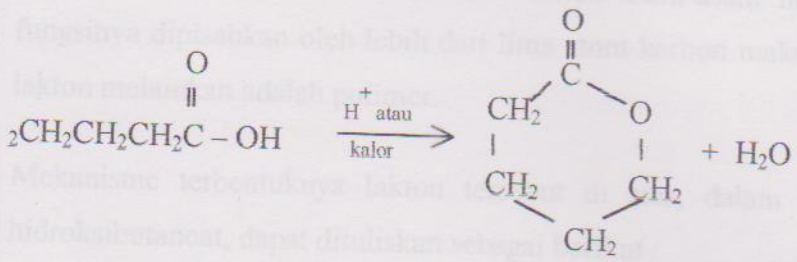
asam 4-hidroksibutanoat

γ-butirolakton

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

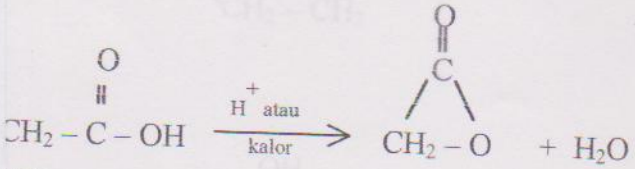
Sehubungan dengan fakta laboratorium di atas terdapat permasalahan mengapa ada persyaratan tiga atau empat atom karbon untuk pembentukan lakton bersesuaian. Dengan kata lain, dalam hal tidak memenuhi persyaratan itu, mengapa diperoleh lakton yang tidak stabil.

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

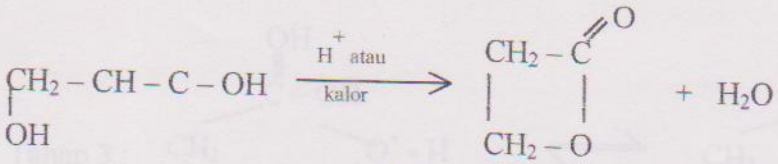


cincin siklik beranggota enam

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



cincin siklik
beranggota tiga

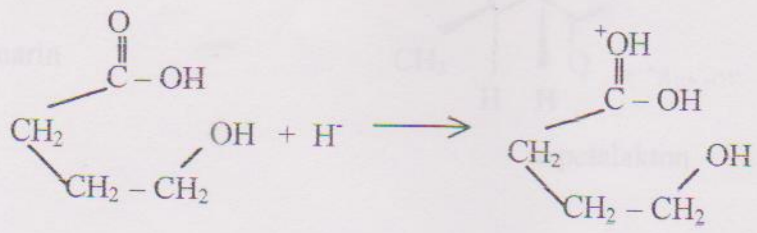


Cincin siklik beranggota empat

Atom karbon gugus karbonil berada dalam keadaan sp^2 hibrid dengan sudut ikatan 120°. Dalam keadaan cincin siklik beranggota lima dan enam, sudut ikat atom karbon gugus karbonil masing-masing mendekati 108 dan 109° seperti halnya siklopentana dan sikloheksana. Sedangkan bila dalam keadaan cincin siklik beranggota tiga dan empat maka sudut ikat atom karbon gugus karbonil masing-masing mendekati 60^0 dan 90^0, seperti halnya siklopropana dan siklobutana. Beda sudut ikat atom karbon gugus karbonil pada cincin siklik beranggota lima dan enam terhadap sudut sp^2 normal lebih kecil dibanding beda sudut dari cincin siklik beranggota tiga dan empat. Oleh karena itu kekangan (strain) yang terdapat dalam lakton beranggota lima dan enam lebih kecil dibanding lakton beranggota tiga dan empat. Hal inilah yang menyebabkan mengapa lakton hanya dapat terbentuk bila kedua gugus fungsi dari asam hidroksil dipisahkan oleh tiga atau empat atom karbon. Untuk asam-asam hidroksi yang kedua gugus fungsinya dipisahkan oleh lebih dari lima atom karbon maka yang terbentuk bukannya lakton melainkan adalah polimer.

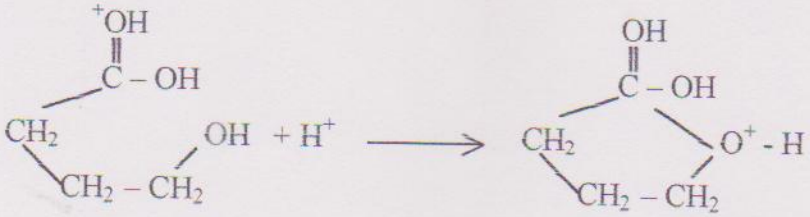
Mekanisme terbentuknya lakton tersebut di atas, dalam hal berasal dari asam-4-hidroksibutanoat, dapat dituliskan sebagai berikut :

Tahap 1 :

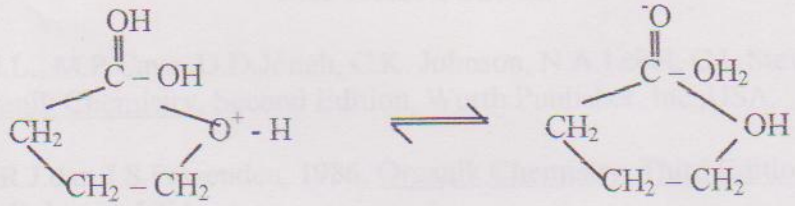


(1)

Tahap 2 :



Tahap 3 :

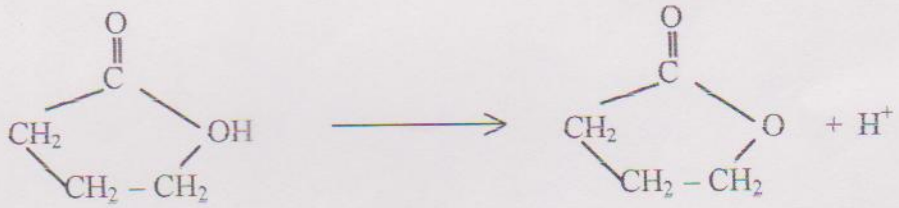


(2) (3)

Tahap 4 :

(3) (4)

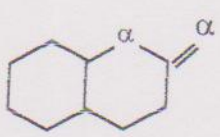
tahap 5 :



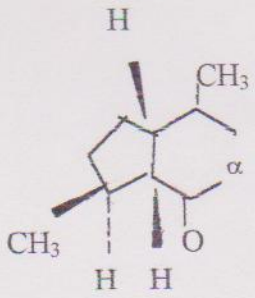
(4) (5)

γ-butirolaknan

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



kumarin



nepetalakton

DAFTAR PUSTAKA

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

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