

# Pengantar Reaksi Senyawa Organik

Dr. Ratnaningsih Eko Sardjono, M.Si.



## PENDAHULUAN

---

Reaksi kimia melibatkan konversi satu atau lebih zat menjadi satu atau lebih zat yang berbeda. Dengan kata lain, reaksi kimia akan menghasilkan pengaturan ulang susunan atom atau ion untuk membentuk zat lain. Reaksi kimia pada senyawa-senyawa anorganik biasanya terjadi dalam bentuk ionik. Akan tetapi, hal ini jarang terjadi pada reaksi senyawa-senyawa organik. Reaksi kimia yang terjadi pada senyawa organik melibatkan pemutusan dan pembentukan ikatan kovalen yang baru. Pemutusan ikatan kovalen yang terjadi pada reaksi senyawa organik dapat berupa pemutusan homolitik ataupun heterolitik.

Pemutusan homolitik terjadi apabila setiap spesi hasil pemutusan ikatan masing-masing membawa satu elektron ikatannya. Proses ini menghasilkan spesi yang mengikat satu elektron tidak berpasangan yang dikenal sebagai radikal bebas.

Pemutusan heterolitik terjadi apabila salah satu spesi hasil pemutusan ikatan membawa kedua elektron ikatan, sedangkan spesi lainnya kekurangan elektron dan memiliki orbital kosong. Spesi yang kelebihan elektron dikenal sebagai anion, sedangkan spesi yang kekurangan elektron dikenal sebagai kation. Umumnya, atom yang memiliki keelektronegatifan lebih tinggi akan membentuk anion, sedangkan atom yang lebih elektropositif membentuk kation.

Pemutusan heterolitik ikatan karbon-karbon dapat menghasilkan dua kemungkinan, yaitu terbentuknya ion dengan atom karbon bermuatan positif yang disebut karbokation atau ion dengan atom karbon bermuatan negatif yang disebut karbanion. Perlu diperhatikan bahwa anak panah yang digunakan untuk menggambarkan proses pemutusan ikatan secara heterolitik dan homolitik berbeda. Pada pemutusan ikatan secara heterolitik, digunakan anak panah penuh, sementara pada pemutusan ikatan secara homolitik digunakan anak panah setengah penuh.

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

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

Sementara itu, nukleofil merupakan suatu atom atau molekul yang kaya elektron. Nukleofil memiliki pasangan elektron yang dapat disumbangkan (basa Lewis). Beberapa nukleofil merupakan molekul netral yang memiliki PEB dan beberapa yang lain bermuatan negatif. Dalam suatu reaksi kimia, elektron dari nukleofil menyerang pusat elektrofil sehingga membentuk ikatan baru sebagai hasil reaksi. Untuk memperjelas pergerakan elektron dalam suatu reaksi organik, digunakan simbol panah.

Dengan demikian, setelah mempelajari modul ini, Anda diharapkan dapat memahami jenis-jenis reaksi senyawa organik beserta mekanismenya, laju, dan energetika reaksi organik. Secara lebih khusus, setelah mempelajari modul ini, Anda diharapkan dapat

1. menjelaskan jenis-jenis reaksi senyawa organik;
2. memberikan contoh reaksi substitusi, eliminasi, adisi, dan penataan ulang;
3. menjelaskan dasar mekanisme reaksi senyawa organik;
4. menunjukkan mekanisme beberapa reaksi senyawa organik;
5. menjelaskan laju reaksi senyawa organik;
6. menjelaskan perubahan energi dalam reaksi senyawa organik.

**Petunjuk Belajar**

Selanjutnya untuk mempermudah dan membantu Anda mempelajari dan memahami isi modul, berikut ini diberikan beberapa petunjuk.

1. Bacalah isi pendahuluan modul ini dengan baik, sehingga Anda mengetahui isi modul ini, manfaat yang akan Anda peroleh serta bagaimana cara mengkaji isi modul ini;
2. Bacalah modul ini secara keseluruhan secara sepintas;
3. Ulangi baca kembali dengan lebih cermat dan mulai mencatat/membuat rangkuman/memberi tanda konsep-konsep penting dengan penjelasannya. Gunakan kalimat yang Anda pahami tentang konsep yang dibahas. Jika perlu, carilah arti kata-kata sulit dalam kamus.
4. Selesai membaca materi modul, kerjakan latihan dan tes formatif, kemudian upayakan untuk tidak melihat petunjuk jawaban latihan dan kunci jawaban sebelum Anda selesai mengerjakannya. Hal ini akan membantu Anda untuk memahami modul dan berlatih untuk ujian.
5. Manfaatkan kegiatan tutorial dengan menanyakan hal-hal yang belum Anda pahami kepada tutor dan berdiskusi dengan teman.
6. Menjelang ujian, Anda dapat membaca ulang rangkuman yang telah Anda buat.
7. Akhirnya, selamat belajar dan semoga sukses.

## KEGIATAN BELAJAR 1

## Jenis dan Mekanisme Reaksi Senyawa Organik

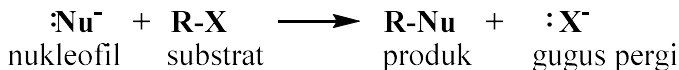
### A. JENIS-JENIS REAKSI SENYAWA ORGANIK

Reaksi-reaksi organik banyak terjadi secara alami di alam. Walaupun demikian, terdapat juga reaksi organik yang dilakukan di laboratorium atau industri yang digunakan untuk menghasilkan senyawa organik yang baru. Senyawa hasil reaksi organik tersebut dapat dimanfaatkan untuk berbagai hal, seperti obat-obatan, aditif makanan, pakaian, dan banyak hal lain. Terdapat banyak jenis reaksi organik. Apabila dikelompokkan berdasarkan perubahan struktur yang terjadi, reaksi organik dapat dikelompokkan menjadi reaksi substitusi, reaksi adisi, reaksi eliminasi, dan reaksi penataan ulang. Sementara itu, apabila dikelompokkan berdasarkan perubahan bilangan oksidasi, reaksi organik dapat dikelompokkan menjadi reaksi reduksi oksidasi dan nonreaksi reduksi oksidasi.

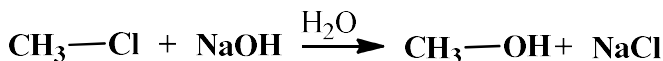
#### 1. Reaksi Substitusi

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

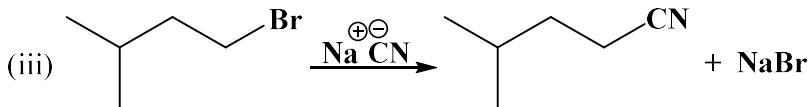
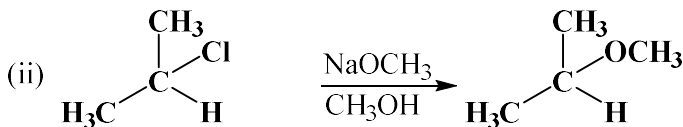
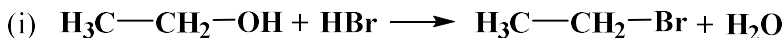
Reaksi substitusi nukleofilik melibatkan suatu reagen nukleofil dengan suatu substrat yang memiliki bagian molekul bermuatan positif atau parsial positif (elektrofil). Bagian tersebut dihasilkan dari adanya perbedaan keelektronegatifan pada ikatan dengan suatu kelompok gugus fungsi lain yang lebih elektronegatif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



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



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



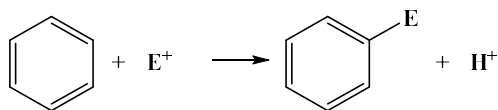
Gambar 1.1  
Contoh-contoh Reaksi Substitusi Nukleofilik

Jika pada reaksi substitusi nukleofil, gugus pergi digantikan oleh suatu nukleofil; pada reaksi substitusi elektrofilik, gugus pergi digantikan oleh suatu elektrofil. Pada umumnya, reaksi substitusi elektrofilik terjadi pada senyawa-

senyawa aromatik, seperti benzena atau benzena tersubstitusi. Reaksi ini sangat penting dalam kimia organik, baik dalam industri maupun di laboratorium. Reaksi ini memungkinkan pembuatan senyawa-senyawa aromatik tersubstitusi oleh berbagai gugus fungsional. Pada reaksi substitusi elektrofilik, umumnya sebuah atom, biasanya hidrogen, yang terikat pada sistem aromatik digantikan dengan suatu elektrofil.

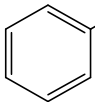
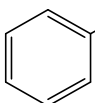
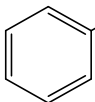
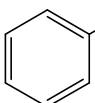
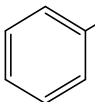
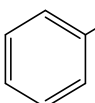
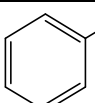
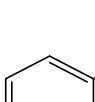
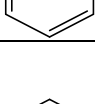
Benzena memiliki rumus kimia  $C_6H_6$  yang terdiri atas enam atom karbon yang membentuk cincin dengan masing-masing atom karbon mengikat satu atom hidrogen. Berdasarkan hasil analisis, elektron-elektron  $\pi$  yang terdapat pada benzena dapat terdelokalisasi (tidak terlokasi atau tidak menempati satu posisi tertentu yang tetap). Adanya delokalisasi elektron pada benzena ini menyebabkan ikatan pada benzena menjadi stabil. Reaksi adisi terhadap benzena akan mengakibatkan hilangnya delokalisasi elektron yang pada akhirnya akan menurunkan tingkat kestabilan benzena. Hal inilah yang mengakibatkan benzena tidak dapat diadisi.

Di lain sisi, adanya delokalisasi elektron juga mengakibatkan benzena menjadi kaya akan elektron sehingga cincin benzena dapat diserang oleh elektrofil. Berbeda dengan reaksi adisi, pada reaksi substitusi elektrofilik, sistem delokalisasi elektron tetap dapat dipertahankan. Secara umum, substitusi elektrofilik pada senyawa aromatik (benzena) dapat digambarkan sebagai berikut.



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

Tabel 1.1  
Reaksi-reaksi Substitusi Elektrofilik pada Benzena

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

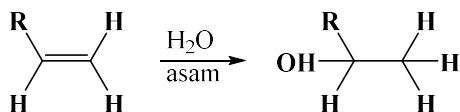
Reaksi-reaksi tersebut juga dapat berlangsung pada benzena tersubstitusi. Akan tetapi, substituen yang terikat pada cincin benzena dapat memengaruhi reaktivitas cincin dalam reaksi substitusi elektrofilik serta menentukan posisi terikatnya elektrofil. Substituen umumnya dapat dibagi menjadi dua kelompok, yaitu yang mengaktifkan dan mendeaktifkan cincin aromatik. Kelompok substituen pengaktif cincin dapat menyumbangkan elektron ke dalam sistem cincin benzena dengan efek induksi atau efek resonansi. Hal ini membuat cincin menjadi lebih kaya elektron sehingga lebih reaktif terhadap reaksi substitusi elektrofilik. Beberapa substituen pengaktif cincin (gugus pendorong elektron) adalah gugus  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}_2$ , dan sebagainya. Kepadatan elektron yang disumbangkan ke dalam sistem cincin tidak didistribusikan secara merata di seluruh cincin benzena, tetapi terkonsentrasi pada atom 2, 4, dan 6. Oleh karena itu, elektrofil akan menempati posisi orto atau para dari substituen pertama. Contoh cincin aromatik aktif adalah toluena, anilin, dan fenol.

Kelompok substituen yang mendeaktifkan cincin menarik kerapatan elektron dari cincin aromatik dengan efek induksi atau resonansi. Dengan demikian, cincin menjadi kekurangan elektron sehingga menurunkan laju reaksi substitusi elektrofilik. Beberapa substituen yang mendeaktifkan cincin (gugus penarik elektron) adalah gugus  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{halida}$ , dan sebagainya. Gugus yang menarik kerapatan elektron dengan resonansi menurunkan kerapatan elektron terutama pada posisi 2, 4, dan 6, meninggalkan posisi 3 dan 5 sebagai yang memiliki reaktivitas yang lebih tinggi. Oleh karena itu, elektrofil akan menempati posisi meta dari substituen pertama; terkecuali pada substituen berupa gugus halida, elektrofil akan menempati posisi orto atau para meskipun gugus halida merupakan gugus penarik elektron.

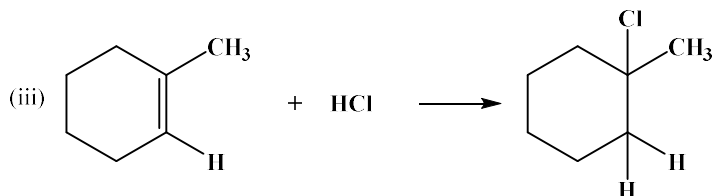
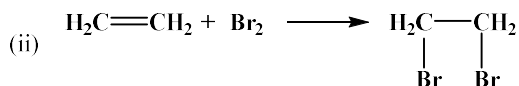
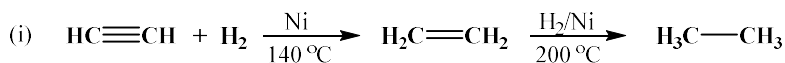
## 2. Reaksi Adisi

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

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



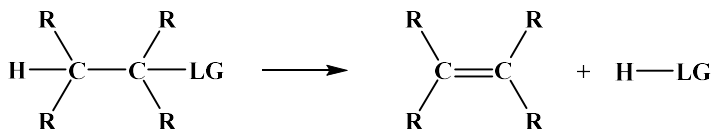
Pada reaksi ini, alkena menyerang proton dari asam. Proton terikat pada alkena mengikuti aturan Markovnikov, yaitu proton akan terikat pada karbon yang kurang tersubstitusi. Pada langkah kedua, terbentuk ikatan antara oksigen dari molekul H<sub>2</sub>O dan karbon alkena yang lebih tersubstitusi. Proton yang berlebih akan diambil oleh molekul H<sub>2</sub>O lainnya. Reaksi ini bersifat eksotermik dan cenderung menghasilkan banyak produk samping yang tidak diinginkan, misalnya dietil eter pada proses pembuatan etanol. Beberapa contoh reaksi adisi sebagai berikut.



Gambar 1.2  
Contoh-contoh Reaksi Adisi

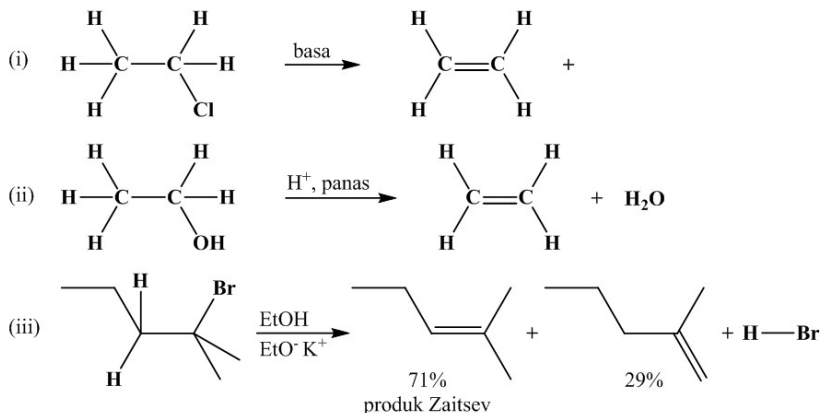
### 3. Reaksi Eliminasi

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



Terdapat tiga tahapan dasar dalam reaksi eliminasi, yaitu pelepasan proton, pembentukan ikatan rangkap (ikatan  $\pi$ ), dan pemutusan ikatan  $\text{C } sp^3$  dengan gugus pergi (LG). Mekanisme reaksi bergantung pada waktu relatif dari tahapan-tahapan ini. Jika tahapan reaksi diawali dengan lepasnya gugus pergi membentuk karbokation, kemudian lepasnya  $\text{H}^+$  dan pembentukan ikatan  $\text{C}=\text{C}$ ; reaksi pun mengikuti mekanisme E1. Akan tetapi, jika lepasnya  $\text{H}^+$  terjadi secara bersamaan dengan lepasnya gugus pergi dan pembentukan ikatan  $\text{C}=\text{C}$ ; reaksi mengikuti mekanisme E2. Dalam beberapa kasus, walaupun jarang terjadi, reaksi eliminasi dapat diawali dengan lepasnya  $\text{H}^+$  membentuk karbanion yang kemudian diikuti dengan lepasnya gugus pergi dan pembentukan ikatan  $\text{C}=\text{C}$  yang mengikuti mekanisme E1cb. Akan tetapi, baik pada E1, E2, maupun E1cb, diperlukan suatu basa.

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



Gambar 1.3  
Reaksi Eliminasi secara Umum

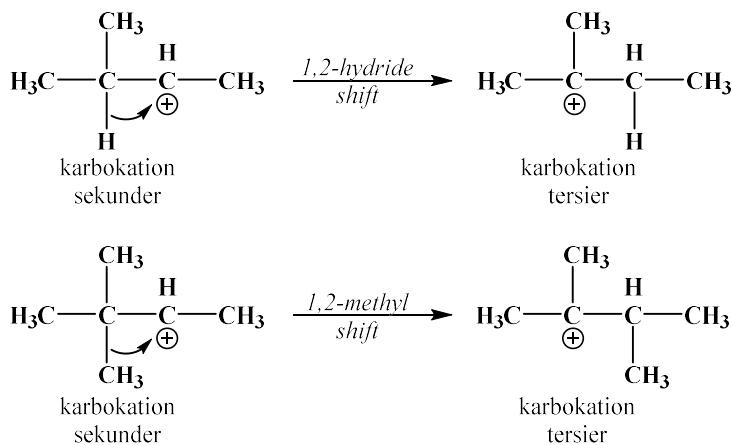
#### 4. Reaksi Penataan Ulang

Reaksi penataan ulang adalah kelas reaksi organik yang luas ketika kerangka karbon suatu molekul disusun ulang untuk menghasilkan isomer struktural dari molekul aslinya. Reaksi ini melibatkan perpindahan atom atau gugus dalam suatu molekul dari satu atom ke atom yang lain. Atom atau gugus fungsi yang berpindah disebut sebagai gugus yang bermigrasi (*migrating group*), atom pertama yang mengikat gugus yang bermigrasi disebut sebagai asal migrasi (*origin of migration*), sedangkan atom yang ditempati gugus yang bermigrasi disebut sebagai migrasi akhir (*terminus migration*).

Proses migrasi dapat berlangsung dengan membawa pasangan elektron yang awalnya dipakai bersama untuk berikatan dengan atom asal migrasi. Proses ini disebut sebagai migrasi anionotropik. Selain itu, proses migrasi juga dapat berlangsung tanpa membawa pasangan elektron yang disebut sebagai migrasi kationotropik atau migrasi yang hanya membawa satu elektron yang disebut sebagai migrasi radikal bebas.

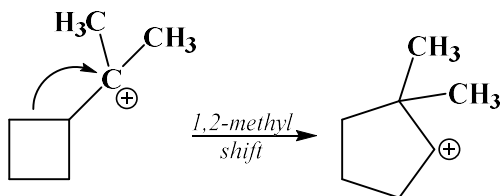
Reaksi penataan ulang 1,2 adalah reaksi ketika suatu substituen bergerak dari satu atom ke atom lain yang berdekatan. Penataan ulang dapat terjadi melalui migrasi hidrogen, alkil, atau aril. Atom hidrogen akan bermigrasi dengan membawa pasangan elektronnya (hidrida) atau gugus metil akan bermigrasi dengan membawa pasangan elektronnya (anion metil) yang akan

menyisakan atom karbon yang ditinggalkan menjadi karbokation dan bermuatan positif. Contoh reaksi penataan ulang berikut ini.

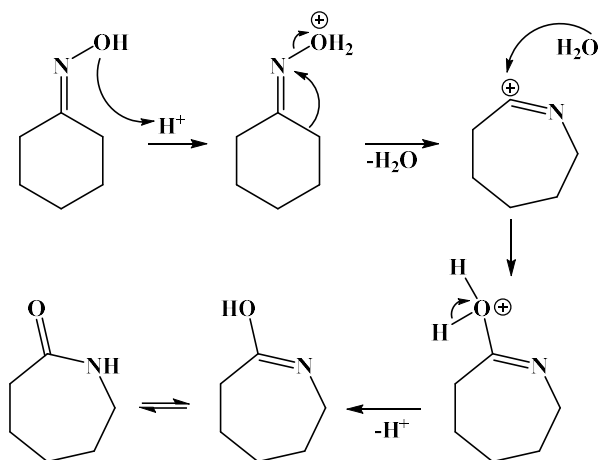


Gambar 1.4  
Reaksi Penataan Ulang Melalui Migrasi Hidrida dan Anion Metil

Reaksi penataan ulang erat kaitannya dengan peningkatan stabilitas zat antara karbokation. Seperti gambar reaksi di atas, terjadi penataan ulang dari karbokation sekunder menjadi karbokation tersier. Karbokation adalah spesi yang kekurangan elektron yang memiliki orbital yang kosong. Karbokation dapat distabilkan oleh gugus fungsi berdekatan yang dapat menyumbangkan kerapatan elektronnya. Contoh paling umum adalah gugus alkil. Gugus alkil adalah donor elektron sehingga dapat menyumbangkan kerapatan elektronnya ke karbokation yang berdekatan. Semakin banyak gugus alkil di dekat karbokation, semakin banyak gugus yang menyumbangkan kerapatan elektronnya sehingga dapat meningkatkan kestabilan karbokation. Oleh karena itu, karbokation tersier memiliki tingkat kestabilan yang lebih tinggi daripada karbokation sekunder. Akan tetapi, peningkatan stabilitas karbokation bukanlah satu-satunya faktor yang menyebabkan terjadinya penataan ulang. Masalah peningkatan stabilitas cincin juga dapat menjadi pemicu terjadinya penataan ulang. Hal ini seperti pada penataan ulang cincin empat menjadi cincin lima.



Reaksi penataan ulang juga dapat digunakan untuk interkonversi gugus fungsi. Seperti pada reaksi penataan ulang Beckman, yaitu suatu oksim diubah menjadi amida. Reaksi ini digunakan dalam sintesis kaprolaktam, bahan baku dalam produksi nilon. Reaksi ini dimulai dengan sikloheksanon yang diubah menjadi sikloheksanon oksim dengan adanya hidroksilamin. Perlu diperhatikan bahwa pembentukan oksim secara teknis bukanlah bagian dari penataan ulang Beckman. Reaksi penataan ulang Beckman terjadi pada saat penataan ulang oksim menjadi amida. Pada reaksi ini, biasanya dilakukan konversi oksigen oksim menjadi gugus pergi yang baik ( $-\text{OH}$  menjadi  $-\text{H}_2\text{O}^+$  atau  $-\text{OPCl}_4$ ) terlebih dahulu. Reaksi biasanya dilakukan dengan bantuan pemanasan yang akan menghasilkan pergeseran alkil (atau hidrida) dan pemutusan ikatan N-O yang lemah. Langkah selanjutnya melibatkan serangan air terhadap karbon yang akan membentuk amida. Jika pergeseran hidrida yang terjadi, deprotonasi nitrogen akan menghasilkan nitril. Pereaksi Beckman biasanya terdiri atas asam asetat, asam klorida, dan asetat anhidrida yang banyak digunakan untuk mengatalisis penataan ulang. Asam lain, seperti asam sulfat atau asam polifosfat, juga bisa digunakan.



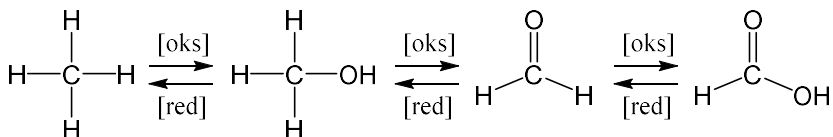
Gambar 1.5  
Reaksi Penataan Ulang Beckman

## 5. Reaksi Reduksi Oksidasi

Atom karbon memungkinkan untuk dapat memiliki bilangan oksidasi yang beragam mulai dari  $-4$  (misalnya pada  $\text{CH}_4$ ) sampai  $+4$  (misalnya pada  $\text{CO}_2$ ), tergantung pada substituen yang terikat. Akan tetapi, menentukan bilangan oksidasi setiap atom karbon dalam suatu senyawa organik sering kali menjadi terlalu sulit. Untuk menentukan apakah atom karbon telah mengalami reaksi reduksi atau oksidasi selama reaksi, dapat dilihat dari perubahan dalam jumlah ikatan terhadap hidrogen dan jumlah ikatan terhadap atom yang lebih elektronegatif, seperti O, N, F, Cl, Br, I, dan S. Berikut ini beberapa yang dapat dijadikan sebagai acuan.

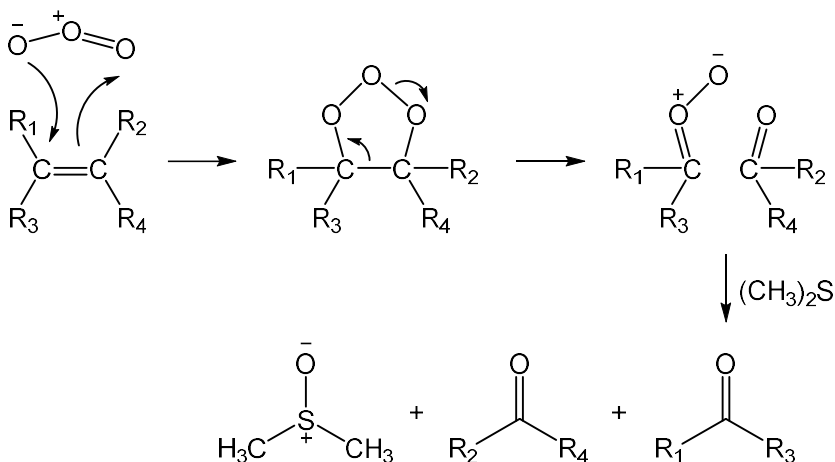
- Jika jumlah atom hidrogen yang terikat pada karbon bertambah atau jika jumlah ikatan pada atom yang lebih elektronegatif berkurang; atom karbon tersebut mengalami reduksi (memiliki bilangan oksidasi yang lebih rendah).
- Jika jumlah atom hidrogen yang terikat pada karbon berkurang atau jika jumlah ikatan pada atom yang lebih elektronegatif bertambah; atom karbon tersebut mengalami oksidasi (yaitu bilangan oksidasi yang lebih tinggi).
- Jika tidak ada perubahan dalam jumlah obligasi tersebut, karbon yang bersangkutan tidak mengubah keadaan oksidasi.

Bagan berikut merangkum tingkatan oksidasi dari senyawa-senyawa organik. Semakin ke kanan, bilangan oksidasi karbon semakin meningkat, begitu pula sebaliknya.



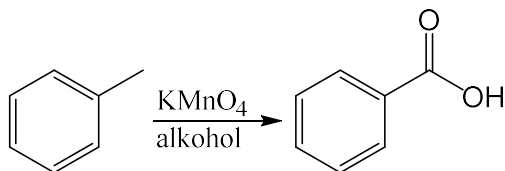
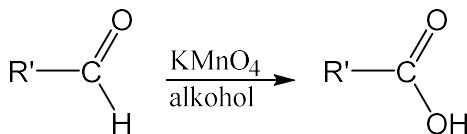
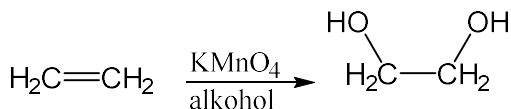
#### a. Reaksi oksidasi

Sebagian besar oksidasi dilakukan dengan adanya oksigen, contohnya senyawa ozon. Reagen ini biasa digunakan untuk mengoksidasi ikatan rangkap karbon-karbon seperti pada senyawa alkena atau alkuna membentuk karbonil. Reagen ini juga dapat digunakan untuk mengoksidasi ikatan rangkap nitrogen-nitrogen seperti pada senyawa azo yang membentuk nitrosamin.

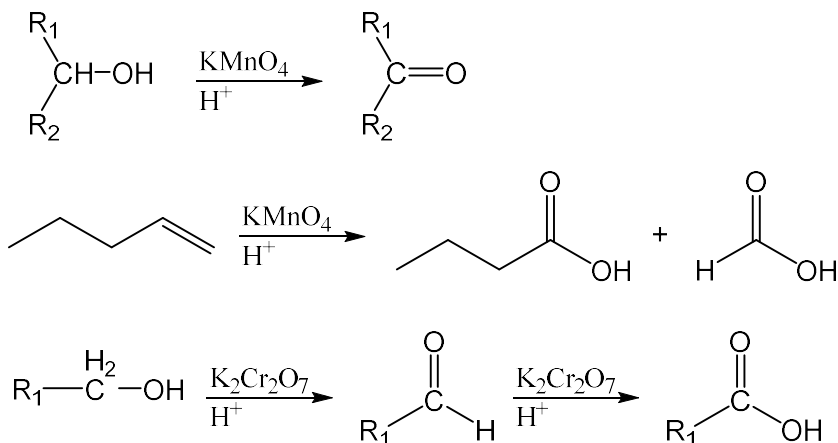


Reagen lain yang banyak digunakan untuk proses oksidasi senyawa organik adalah  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{KMnO}_4$  merupakan oksidator yang sangat kuat yang dapat bereaksi dengan banyak gugus fungsional, seperti senyawa alkohol, aldehida, alkena, dan dapat digunakan untuk mengoksidasi gugus alkil yang

terikat dengan benzena. Dalam kondisi tertentu,  $\text{KMnO}_4$  dalam alkohol yang dikenal sebagai pereaksi Baeyer mengoksidasi alkena menjadi diol, aldehid, dan alkil yang terikat pada benzena menjadi asam karboksilat.



$\text{KMnO}_4$  juga dapat digunakan sebagai oksidator kuat dan memecah molekul dengan penambahan asam. Reaksi alkena dengan  $\text{KMnO}_4$  pekat dan panas dalam larutan asam akan menghasilkan keton atau asam karboksilat. Reaksi ini dapat digunakan untuk menentukan posisi ikatan rangkap dalam alkena yang tidak diketahui. Selain itu, kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) juga dapat digunakan sebagai oksidator.

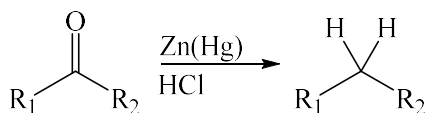


### b. *Reaksi reduksi*

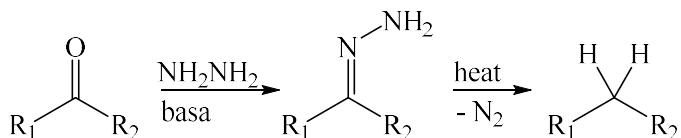
Pembentukan aldehida dari turunan asam karboksilat sering menjadi tantangan karena agen pereduksi lemah, seperti  $\text{NaBH}_4$  (natrium borohidrida), tidak mampu mereduksi ester dan asam karboksilat; sedangkan agen pereduksi yang lebih kuat, seperti  $\text{LiAlH}_4$  (litium aluminium hidrida), akan langsung mereduksi menjadi alkohol. Agen pereduksi DIBAL-H (diisobutilaluminium hidrida) sering digunakan meskipun dapat mereduksi karbonil. Pereduksi ini dapat dikontrol sehingga reaksi reduksi berhenti sampai aldehida dengan syarat hanya satu ekuivalen yang digunakan dan dilakukan pada suhu rendah.

Aldehida dan keton dapat direduksi tidak hanya menjadi alkohol, tetapi juga alkana. Beberapa reaksi untuk transformasi ini di antaranya adalah reduksi Clemmensen (dalam kondisi asam) dan reduksi Wolff-Kishner (pada kondisi basa). Reaksi reduksi Clemmensen merupakan reaksi reduksi keton atau aldehid menjadi alkana dengan menggunakan amalgam seng dan asam klorida. Sementara itu, reaksi reduksi Wolff-Kishner merupakan reaksi reduksi aldehid atau keton menjadi alkana dengan menggunakan hidrazin ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ).

Reduksi Clemmensen:



Reduksi Wolff-Kishner:

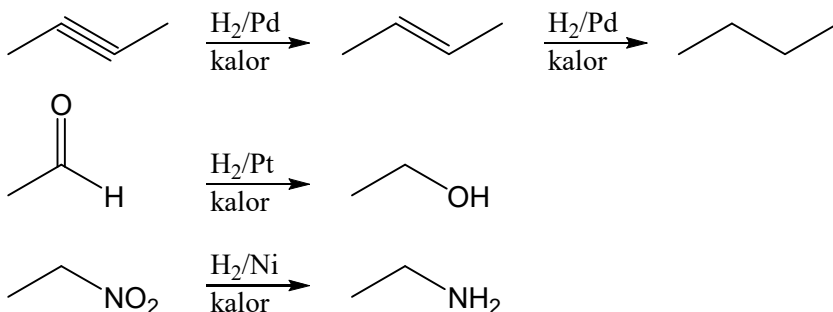


Beberapa reagen pereduksi untuk reaksi reduksi gugus karbonil dan amida secara singkat disajikan dalam tabel berikut.

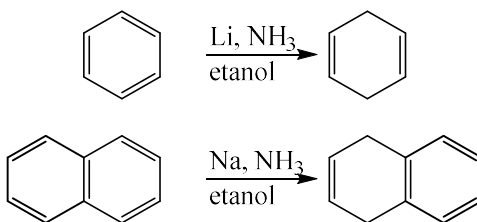
Tabel 1.2  
Pereduksi Gugus Karbonil dan Amida

| Substrat \ Pereaksi           | Aldehid | Ester                 | Amida                   | Karboksilat |
|-------------------------------|---------|-----------------------|-------------------------|-------------|
|                               | Produk  |                       |                         |             |
| LiAlH <sub>4</sub>            | alkohol | alkohol               | amina                   | alkohol     |
| DIBAL                         | alkohol | alkohol atau aldehida | amina atau aldehida     | alkohol     |
| AlH <sub>3</sub>              | alkohol | alkohol               | amina                   | alkohol     |
| NaBH <sub>4</sub>             | alkohol | -                     | -                       | -           |
| B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | alkohol | alkohol (lambat)      | amina (lambat)          | alkohol     |
| Li(Et) <sub>3</sub> BH        | alkohol | alkohol               | alkohol (amida tersier) | -           |
| H <sub>2</sub> (katalis)      | alkohol | alkohol               | amina                   | -           |

Gas hidrogen dapat digunakan untuk mereduksi senyawa hidrokarbon tak jenuh, seperti alkena dan alkuna, aldehida, serta senyawa-senyawa nitro. Reduksi dengan gas hidrogen dilakukan dengan katalis logam, seperti Ni, Pt, atau Pd, pada suhu tinggi. Reaksi ini disebut juga sebagai reaksi hidrogenasi.



Sementara itu, untuk mereduksi cincin benzena adalah menggunakan logam alkali yang kaya elektron, biasanya litium atau natrium dalam amonia cair. Reaksi ini dikenal sebagai reaksi reduksi Birch.



## B. MEKANISME REAKSI ORGANIK

Mekanisme reaksi memberikan gambaran urutan langkah demi langkah dari suatu reaksi. Mekanisme kimia adalah dugaan teoretis yang mencoba menjelaskan secara rinci apa yang terjadi pada setiap tahap reaksi kimia secara keseluruhan. Secara rinci, tahapan reaksi tidak dapat diamati semua pada kebanyakan kasus. Dugaan mekanisme reaksi dipilih berdasarkan pertimbangan termodinamika dan memiliki dukungan eksperimental, seperti pada zat antara yang diisolasi atau karakteristik kuantitatif dan kualitatif lainnya. Mekanisme reaksi juga menggambarkan bagaimana keadaan zat antara, kompleks teraktivasi, dan keadaan transisi. Selain itu, mekanisme reaksi juga digunakan untuk menggambarkan ikatan mana yang terbentuk dan ikatan mana yang putus. Berikut ini akan dipaparkan mekanisme reaksi untuk setiap jenis reaksi organik.

## 1. Substitusi Nukleofilik

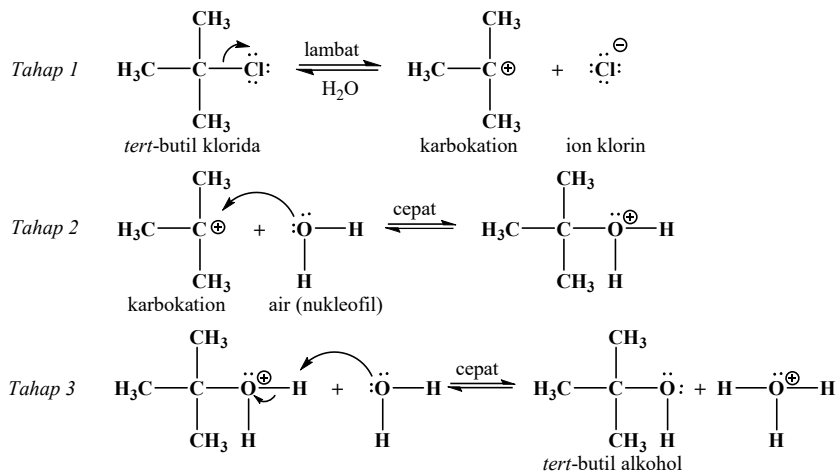
Seperti yang telah dijelaskan, reaksi substitusi nukleofilik adalah reaksi ketika suatu nukleofil secara selektif menyerang suatu molekul bermuatan positif atau parsial positif. Saat hal tersebut terjadi, nukleofil akan menggantikan gugus pergi. Pada reaksi semacam ini, nukleofil biasanya bermuatan netral atau negatif, sedangkan substrat biasanya bermuatan netral atau positif. Pada reaksi substitusi nukleofilik, tahapan proses lepasnya gugus pergi dan proses pembentukan ikatan substrat dengan nukleofil menentukan mekanisme reaksi yang terjadi. Berdasarkan kinetiknya, proses lepasnya gugus pergi dapat terjadi terlebih dahulu, kemudian terjadi proses pembentukan ikatan substrat dengan nukleofil ataupun proses lepasnya gugus pergi dapat terjadi bersamaan dengan proses pembentukan ikatan substrat dengan nukleofil. Hal ini menghasilkan dua bentuk mekanisme reaksi substitusi nukleofilik ( $S_N$ ), yaitu reaksi  $S_N1$  (unimolekuler) dan  $S_N2$  (bimolekuler).

### a. Substitusi nukleofilik unimolekuler ( $S_N1$ )

Pada reaksi  $S_N1$ , reaksi dimulai dengan lepasnya gugus pergi menghasilkan karbokation ( $C^+$ ). Setelah terbentuk karbokation, barulah nukleofil menyerang dan terjadi proses pembentukan ikatan antara nukleofil dan substrat. Pada reaksi dengan mekanisme ini, kecepatan reaksi tidak bergantung pada konsentrasi nukleofilnya. Kecepatan reaksi hanya bergantung pada konsentrasi substratnya. Misalkan, pada reaksi antara *tert*-butil klorida dan natrium hidroksida dalam campuran air dan aseton, tingkat pembentukan hasil reaksi berupa *tert*-butil alkohol hanya bergantung pada konsentrasi *tert*-butil klorida. Menambah konsentrasi *tert*-butil klorida menjadi dua kali lipat akan mempercepat laju reaksinya menjadi dua kali lebih cepat. Akan tetapi, saat konsentrasi ion hidroksida yang dilipatgandakan, tidak dihasilkan efek yang cukup untuk menggandakan laju reaksi yang terjadi. Fenomena ini menggambarkan bahwa ion hidroksida tidak berpartisipasi dalam keadaan transisi yang mengontrol laju reaksi, tetapi hanya molekul *tert*-butil klorida (substrat) yang terlibat dalam keadaan transisi tersebut. Oleh sebab itu, reaksi ini disebut sebagai reaksi substitusi unimolekuler.

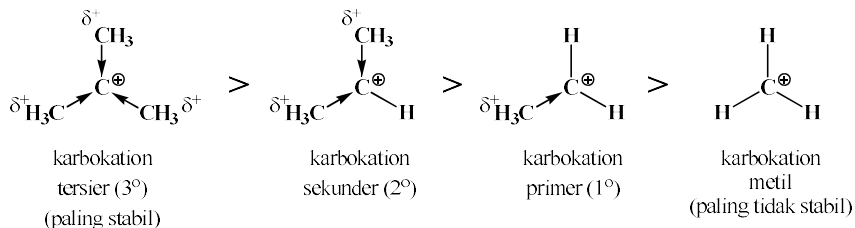
Pada reaksi  $S_N1$ , reaksi terjadi secara bertahap dengan pembentukan intermediet berupa karbokation ( $C^+$ ). Seperti pada contoh, atom klor lepas dari molekul *tert*-butil klorida (dibantu dengan adanya pelarut polar) sehingga terbentuk ion klorin dan sebuah intermediet bermuatan positif yang disebut

sebagai karbokation. Proses pembentukan karbokation ini sangat lambat sehingga menjadi penentu dalam laju reaksi  $S_N1$ . Molekul air yang memiliki PEB bertindak sebagai nukleofil yang kemudian menyerang karbokation dan menghasilkan produk  $S_N1$  berupa *tert*-butil alkohol. Mekanisme reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler ( $S_N1$ ) dapat dilihat pada gambar berikut.



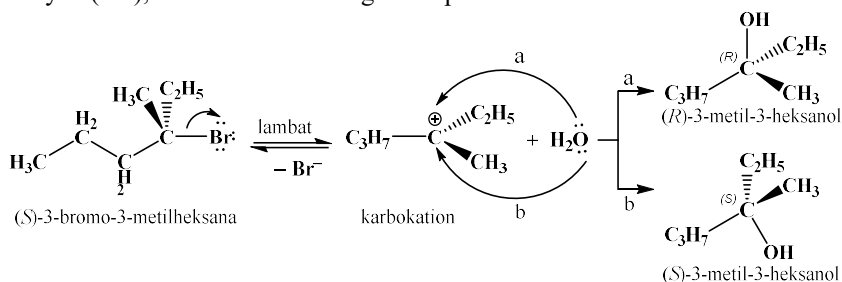
Gambar 1.6  
Mekanisme Reaksi Substitusi Nukleofilik Unimolekuler ( $S_N1$ )

Kestabilan relatif dari karbokation yang dihasilkan pada reaksi  $S_N1$  bergantung pada jumlah kelompok alkil yang terikat pada karbokation. Semakin banyak jumlah alkil yang terikat, karbokation yang dihasilkan semakin stabil. Hal ini karena adanya efek hiperkonjugasi yang dihasilkan oleh kelompok alkil, yaitu alkil dapat menyumbangkan kerapatan elektronnya sehingga dapat menstabilkan muatan positif pada karbokation. Gambar berikut menunjukkan tingkat kestabilan beberapa karbokation. Semakin ke kanan, tingkat kestabilan karbokation semakin menurun.



Gambar 1.7  
Kestabilan Karbokation

Jika reaksi  $S_N1$  terjadi pada molekul kiral (mengikat empat gugus yang berbeda), akan dihasilkan produk campuran enansiomer. Sebagai contoh, reaksi hidrolisis (*S*)-3-bromo-3-metilheksana dengan mekanisme  $S_N1$  akan menghasilkan intermediat berupa karbokation. Karbokation ini memiliki bentuk molekul planar sehingga nukleofil  $H_2O$  dapat menyerang dari kedua sisi. Oleh karena itu, pada hasil reaksi dihasilkan dua molekul, yaitu (*R*)-3-metil-3-heksanol dan (*S*)-3-metil-3-heksanol yang merupakan pasangan enansiomer. Jika komposisi campuran enansiomer (*R* dan *S*) tersebut sama banyak (1:1), hal itu disebut sebagai campuran rasemat.

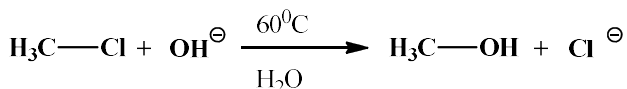


Gambar 1.8  
Mekanisme Reaksi  $S_N1$  pada Molekul Kiral

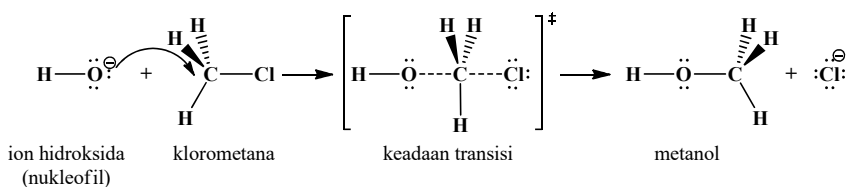
### *b. Reaksi substitusi nukleofilik bimolekular ( $S_N2$ )*

Pada reaksi  $S_N2$ , proses lepasnya gugus pergi terjadi bersamaan dengan proses terbentuknya ikatan antara nukleofil dengan substrat. Reaksi diawali dengan serangan nukleofil pada substrat yang masih mengikat gugus perginya, contohnya reaksi klorometana dengan ion hidroksida. Pada reaksi klorometana dengan ion hidroksida, laju reaksi dipengaruhi baik oleh konsentrasi klorometana maupun konsentrasi ion hidroksida. Ketika konsentrasi

klorometana diperbanyak dua kali lipat, laju reaksinya pun dua kali lebih cepat. Begitu pula pada penambahan dua kali lipat konsentrasi ion hidroksida, lajunya menjadi dua kali lipat. Hal ini menunjukkan bahwa keduanya terlibat dalam tahap penentu laju reaksi, yaitu pada pembentukan keadaan transisi, sehingga disebut sebagai reaksi substitusi nukleofilik bimolekular ( $S_N2$ ).

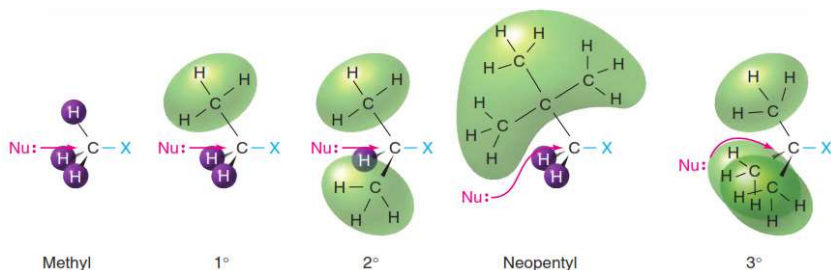


Seperti yang telah disebutkan, pada reaksi  $S_N2$ , pemutusan dan pembentukan ikatan baru terjadi secara bersamaan. Ion hidroksida sebagai nukleofil menyerang karbon yang bermuatan parsial positif pada substrat, yaitu karbon yang mengikat atom klor pada molekul klorometana. Serangan nukleofil terjadi dari sisi yang berlawanan dengan gugus pergi (atom klor). Saat reaksi berlangsung, ikatan antara nukleofil dan atom karbon semakin kuat, sedangkan ikatan antara atom karbon dan klor (gugus pergi) semakin melemah. Dalam keadaan transisi, ikatan antara oksigen dan karbon sebagian terbentuk, sedangkan ikatan antara karbon dan klorin sebagian putus. Segera setelah ikatan antara oksigen dan karbon terbentuk, ikatan karbon dengan klor putus dan atom klor lepas sebagai ion klorida. Reaksi ini berlangsung dalam satu tahapan reaksi, tanpa pembentukan zat antara (intermediet) dengan keadaan transisi seperti di bawah ini.



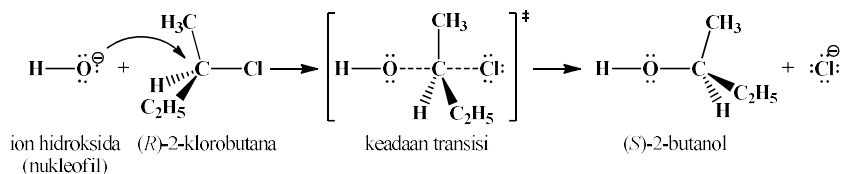
Gambar 1.9  
Mekanisme Reaksi Substitusi Nukleofilik Bimolekular ( $S_N2$ )

Pada reaksi  $S_N2$ , nukleofil menyerang substrat yang masih mengikat gugus pergi. Oleh karena itu, substrat yang memiliki struktur besar atau atom karbon yang akan diserang mengikat gugus-gugus yang memiliki efek ruang yang besar dapat menghambat reaksi  $S_N2$ . Substrat karbon tersier memiliki efek ruang yang sangat besar sehingga menyulitkan nukleofil untuk menyerang sehingga substrat ini tidak bereaksi dengan mekanisme  $S_N2$ .



Gambar 1.10  
Efek Ruang pada Reaksi Substitusi Nukleofilik Bimolekular ( $S_N2$ )

Jika reaksi  $S_N2$  terjadi pada molekul kiral (mengikat empat gugus yang berbeda), akan dihasilkan produk yang memiliki stereokimia yang berkebalikan dengan substratnya. Sebagai contoh, reaksi (*R*)-2-klorobutana dengan ion hidroksida mengikuti mekanisme  $S_N2$ , yaitu nukleofil menyerang dari arah yang berlawanan dengan gugus pergi. Hal ini menyebabkan (*R*)-2-klorobutana tidak dapat mempertahankan stereokimianya sehingga menghasilkan produk reaksi yang memiliki konfigurasi yang berlawanan dengan substrat.



Gambar 1.11  
Mekanisme Reaksi  $S_N2$  pada Molekul Kiral

c. *Faktor yang memengaruhi reaktivitas terhadap reaksi  $S_N1$  dan  $S_N2$*

Sejumlah faktor penting yang memengaruhi reaktivitas terhadap reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler ( $S_N1$ ) dan bimolekuler ( $S_N2$ ), di antaranya struktur substrat, konsentrasi dan reaktivitas nukleofil (hanya untuk reaksi bimolekuler), efek pelarut, serta sifat gugus pergi.

### 1) Substrat

Reaktivitas substrat terhadap reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler ( $S_N1$ ) dan bimolekuler ( $S_N2$ ) sebagai berikut:

- a)  $S_N1$ : alkil halida tersier > sekunder > primer,
- b)  $S_N2$ : alkil halida tersier < sekunder < primer.

Pada reaksi  $S_N1$ , halida tersier akan menghasilkan karbokation tersier yang akan distabilkan dengan adanya tiga ikatan sigma pada tiga atom karbon di dekatnya. Hal ini berkontribusi pada kerapatan elektron di sekitar karbokation melalui efek hiperkonjugasi, yaitu gugus alkil akan menyumbangkan kerapatan elektronnya terhadap karbokation yang kerapatan elektronnya berkurang. Efek hiperkonjugasi kurang berpengaruh pada penstabilan karbokation sekunder dan primer. Oleh karena itu, pada reaksi  $S_N1$  alkil halida tersier lebih reaktif daripada alkil halida sekunder dan primer.

Meskipun kebanyakan molekul cukup fleksibel, gugus fungsi yang sangat besar di sekitar pusat reaksi sering kali dapat menghambat pembentukan keadaan transisi yang dibutuhkan, terutama pada reaksi  $S_N2$ . Pada reaksi  $S_N2$ , nukleofil memerlukan jarak dalam kisaran yang sama dengan jarak ikatan atom karbon dengan gugus pergi. Oleh karena itu, substituen besar yang menempel atau berada di dekat karbon pusat reaksi akan menghasilkan efek penghambatan yang besar. Hal ini menyebabkan energi bebas yang diperlukan untuk mencapai keadaan transisi menjadi lebih besar. Alkil halida sederhana, seperti metil halida, akan bereaksi paling cepat pada reaksi  $S_N2$  karena hanya tiga atom hidrogen kecil yang mengganggu nukleofil untuk mendekat. Neopentil dan halida tersier adalah yang paling tidak reaktif terhadap reaksi  $S_N2$  karena gugus-gugus fungsi yang besar di sekitar karbon pusat reaksi menimbulkan hambatan yang besar pula bagi nukleofil untuk mendekat.

### 2) Nukleofil

Karena nukleofil tidak berperan dalam langkah penentu laju pada reaksi  $S_N1$ , pada reaksi  $S_N1$  konsentrasi atau sifat dari nukleofil tidak berpengaruh. Sementara itu, laju reaksi  $S_N2$  bergantung pada konsentrasi dan sifat dari nukleofil yang menyerang. Kekuatan relatif nukleofil (nukleofilisitasnya) diukur dari segi laju relatif terhadap reaksi  $S_N2$  dengan substrat yang diberikan. Nukleofil yang baik adalah yang bereaksi cepat dengan substrat yang diberikan dalam reaksi  $S_N2$ . Nukleofil yang buruk adalah yang bereaksi lambat dalam reaksi  $S_N2$  dengan substrat pada kondisi reaksi yang sama. Nukleofilisitas dapat dikorelasikan dengan tiga ciri struktural berikut.

- a) Nukleofil bermuatan negatif selalu merupakan nukleofil yang lebih reaktif daripada asam konjugatnya. Jadi,  $\text{OH}^-$  adalah nukleofil yang lebih baik daripada  $\text{H}_2\text{O}$ , sedangkan  $\text{OR}^-$  adalah nukleofil yang lebih baik daripada  $\text{ROH}$ .
- b) Dalam kelompok nukleofil, yaitu atom nukleofilik sama, nukleofilitas sebanding dengan sifat basanya. Sebagai contoh, pada senyawa oksigen ditunjukkan urutan reaktivitas berikut.



Urutan ini sesuai dengan urutan sifat basanya, yaitu ion alkoksi ( $\text{OR}^-$ ) sedikit lebih basa daripada ion hidroksi ( $\text{OH}^-$ ). Ion hidroksi ( $\text{OH}^-$ ) lebih basa daripada ion karboksilat ( $\text{RCO}_2^-$ ) dan seterusnya.

- c) Apabila atom nukleofilik berbeda, nukleofilitas tidak sebanding dengan sifat basanya. Misalnya, dalam pelarut protik,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , dan  $\text{I}^-$  merupakan basa yang lemah dibandingkan  $\text{OH}^-$ . Akan tetapi,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , dan  $\text{I}^-$  adalah nukleofil yang lebih kuat daripada  $\text{OH}^-$ .

### 3) Pelarut

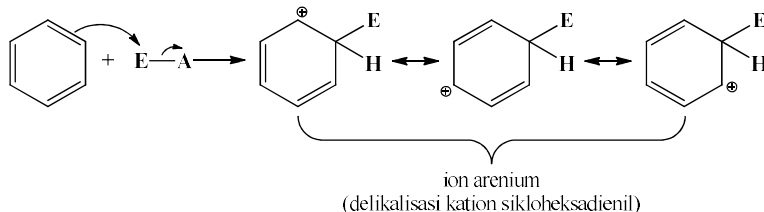
Molekul pelarut, seperti air atau alkohol, disebut pelarut protik, yaitu pelarut yang memiliki atom hidrogen yang terikat pada unsur elektronegatif (oksigen) yang sangat kuat. Pelarut aprotik tidak memiliki atom hidrogen yang terikat pada atom elektronegatif. Karena itu, ia tidak dapat membentuk ikatan hidrogen.

Penggunaan pelarut polar protik akan sangat meningkatkan laju pembentukan karbokation dari alkil halida pada reaksi  $\text{S}_{\text{N}}1$  karena kemampuannya untuk mensolvasi substrat dengan efektif melalui pembentukan ikatan hidrogen. Solvasi menstabilkan keadaan transisi yang mengarah pada pembentukan karbokation. Dengan demikian, energi aktivasi menjadi lebih rendah. Proses solvasi akan menarik gugus pergi sehingga lepas dari substratnya. Gugus pergi yang membentuk anion akan distabilkan pula oleh pelarut polar protik sehingga tidak kembali mengikat substrat.

Sementara itu, reaksi  $\text{S}_{\text{N}}2$  akan berlangsung baik pada penggunaan pelarut yang bersifat polar aprotik. Hal ini disebabkan molekul pelarut polar aprotik tidak dapat membentuk ikatan hidrogen sehingga nukleofil bebas tanpa tersolvasi, akibatnya lebih memudahkan reaksi  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Sejumlah pelarut polar aprotik telah banyak digunakan karena sangat membantu reaksi  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Beberapa contoh pelarut polar aprotik adalah DMF (N,N-dimetilmetanamida), DMSO (dimetil sulfoksida), DMA (dimetil asetamida), dan HMPA (heksametilfosforamida).

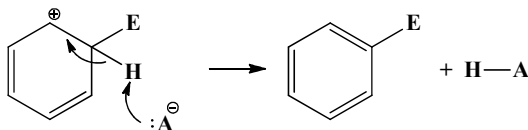
## 2. Substitusi Elektrofilik

Bukti eksperimental menunjukkan bahwa elektrofil menyerang sistem elektron  $\pi$  dalam benzena membentuk ion arenium. Elektrofil mengambil dua elektron benzena membentuk ikatan sigma dengan salah satu atom karbon dari cincin benzena.



**Gambar 1.12**  
Pembentukan Ion Arenium pada Reaksi Substitusi Elektrofilik

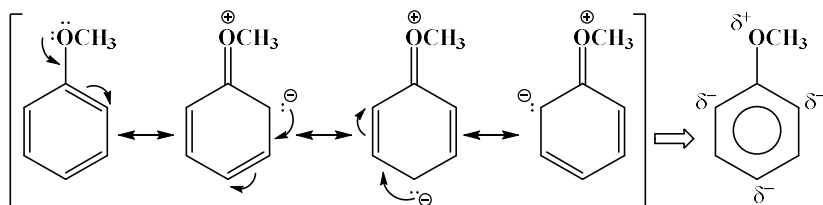
Setelah itu, proton terlepas dari atom karbon ion arenium yang mengikat elektrofil. Proses ini memulihkan sifat aromatisitas cincin benzena. Dari kedua langkah tersebut, langkah pembentukan ion arenium merupakan tahap penentu laju pada reaksi substitusi elektrofilik senyawa aromatik.



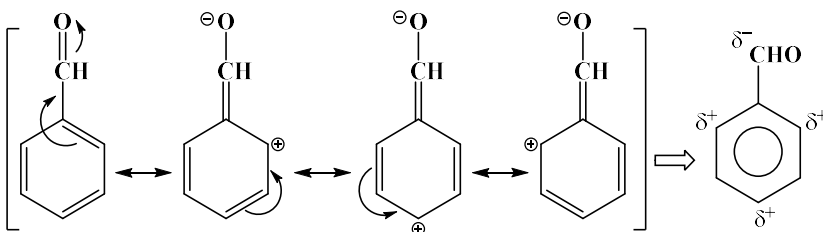
**Gambar 1.13**  
Reaksi Substitusi Elektrofilik

Selain pada benzena, reaksi substitusi elektrofilik juga dapat terjadi pada benzena tersubstitusi. Substituen yang terikat pada cincin benzena dapat memengaruhi reaktivitas cincin terhadap reaksi substitusi elektrofilik dan menentukan posisi elektrofil pada cincin. Terdapat dua kelompok substituen, yaitu kelompok yang dapat membuat cincin lebih reaktif daripada benzena yang disebut sebagai gugus pengaktif cincin atau gugus pendorong elektron dan kelompok yang dapat membuat cincin menjadi kurang reaktif daripada benzena yang disebut sebagai gugus pendeaktivasi cincin atau gugus penarik elektron.

Gugus pendonor elektron yang memiliki PEB (contohnya  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ) dapat mengaktifkan cincin aromatik dengan meningkatkan kerapatan elektron pada cincin melalui efek resonansi. Efek resonansi ini menghasilkan kerapatan elektron pada posisi orto- dan para- sehingga posisi ini lebih bersifat nukleofil. Oleh karena itu, keberadaan gugus pendonor elektron akan cenderung mengarahkan elektrofil pada posisi orto- dan para-.

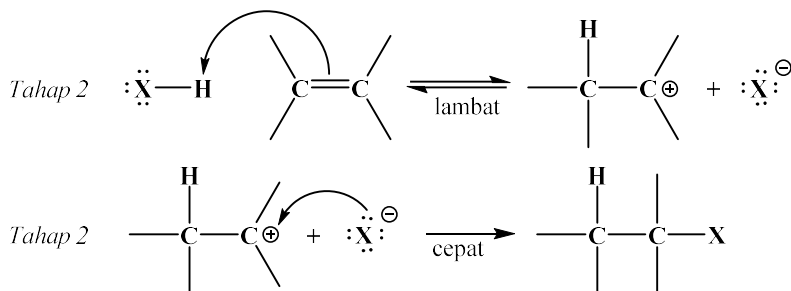


Adapun gugus penarik elektron yang memiliki ikatan  $\pi$  pada heteroatom yang elektronegatif (contohnya  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) dapat mendeaktivasi cincin dengan menarik kerapatan elektron pada cincin melalui efek resonansi. Efek resonansi ini menyebabkan posisi orto- dan para- kekurangan elektron sehingga tidak reaktif terhadap elektrofil. Oleh karena itu, keberadaan gugus penarik elektron akan cenderung mengarahkan elektrofil pada posisi meta-.



### 3. Adisi Elektrofilik

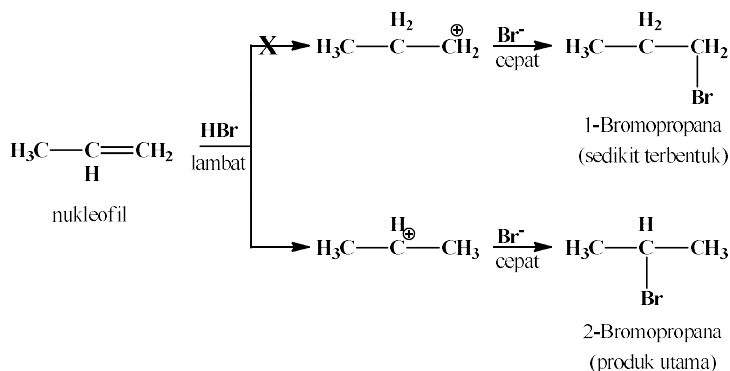
Reaksi adisi dapat berlangsung dengan mekanisme pembentukan karbokation ataupun mekanisme langsung tanpa pembentukan karbokation. Pada reaksi adisi dikenal mekanisme bimolekuler dan termolekuler.



Gambar 1.14  
Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofili

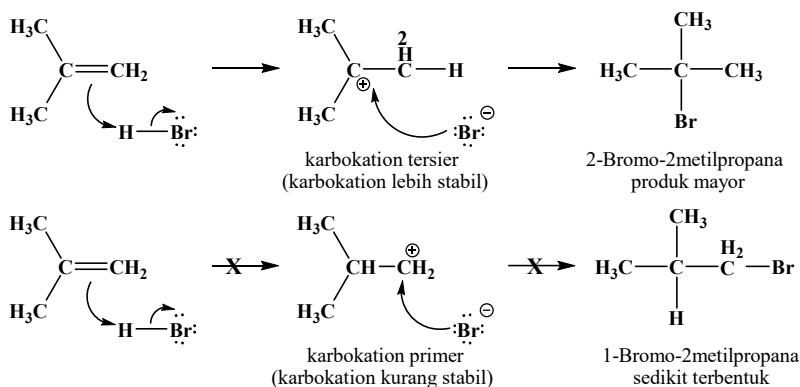
Mekanisme reaksi tersebut menunjukkan serangan elektron  $\pi$  terhadap proton HX. Hasil serangan tersebut menghasilkan sebuah intermediet karbokation dan ion halida. Ion halida kemudian menyerang karbokation dengan menyumbangkan pasangan elektronnya secara cepat menghasilkan alkil halida. Reaksi adisi dengan mekanisme ini disebut sebagai reaksi adisi bimolekuler,  $\text{Ad}_{\text{E}2}$ .

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



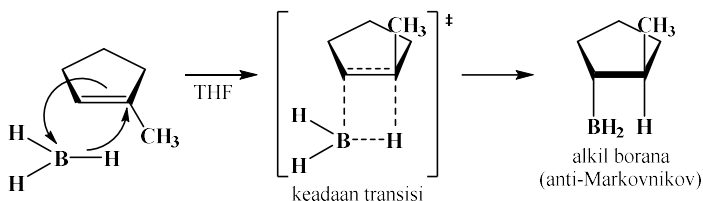
Gambar 1.15  
Reaksi Adisi Elektrofilik pada Alkena Asimetris

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

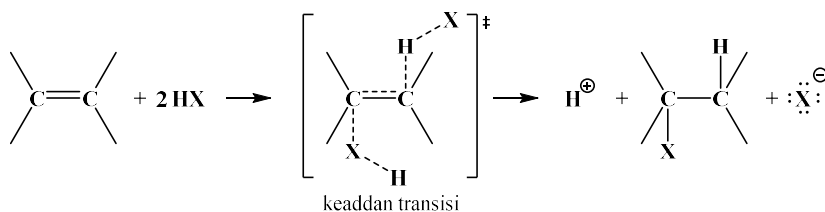


Gambar 1.16  
Reaksi Adisi Elektrofilik 2-Metilpropena

Walaupun demikian, ketika alkena direaksikan dengan HBr dan dengan adanya peroksida, produk anti-Markovnikov dapat terbentuk yang berarti bahwa ion halida akan terikat pada atom karbon yang mengikat atom hidrogen lebih banyak. Hal ini terjadi karena reaksi berlangsung dengan mekanisme radikal. Produk anti-Markovnikov juga dapat terbentuk pada reaksi hidroborasi, yaitu reaksi antara alkena dan hidroboran ( $\text{BH}_3$ ). Pada reaksi ini, molekul alkena dan molekul hidroboran membentuk kompleks  $\pi$  ketika alkena menyumbangkan elektron  $\pi$  ke atom boron pada hidroboran yang memiliki orbital  $p$  kosong. Kompleks inilah yang terbentuk pada keadaan transisi. Atom boron terikat sebagian dengan atom karbon pada alkena yang kurang tersubstitusi, sedangkan atom karbon lainnya terikat sebagian dengan atom hidrogen dari molekul hidroboran. Pembentukan ikatan karbon dengan boron berlangsung sedikit lebih cepat daripada pembentukan ikatan karbon dengan hidrogen yang akibatnya pada keadaan transisi, boron bermuatan parsial negatif, sedangkan karbon alkena yang lebih tersubstitusi bermuatan parsial positif. Akan tetapi, muatan parsial positif ini distabilkan dengan adanya substituen alkil. Oleh karena itu, pada reaksi ini, dihasilkan produk anti-Markovnikov, yaitu hidrogen menempati karbon yang mengikat atom hidrogen lebih sedikit. Selain itu, hal yang menarik adalah reaksi ini merupakan reaksi adisi *syn* ketika pembentukan ikatan dengan elektrofil dan proton terjadi pada sisi yang sama.



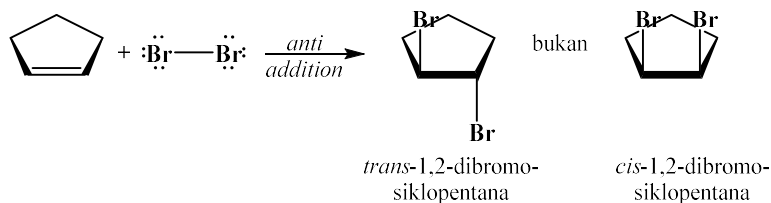
Reaksi alkena dengan hidrogen halida juga dapat terjadi menurut hukum laju orde tiga, seperti pada reaksi hidrogen klorida dengan 2-metil-1-butena, 2-metil-2-butena, 1-metilsiklopentena, atau sikloheksena. Hal ini karena pada keadaan transisi melibatkan pembentukan ikatan dengan proton dan halida bersamaan dengan putusnya ikatan rangkap pada alkena. Pada keadaan transisi, terdapat tiga molekul yang ikut terlibat. Reaksi adisi dengan mekanisme seperti ini disebut sebagai adisi elektrofilik termolekuler,  $\text{Ad}_\text{E}3$ .



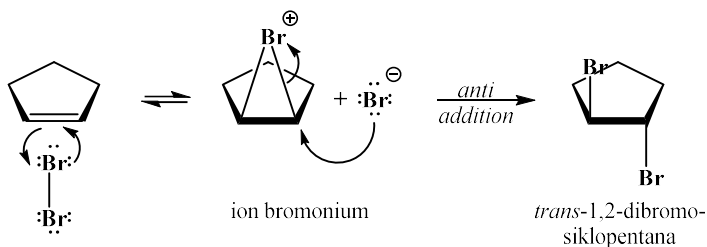
Gambar 1.17  
Reaksi Adisi Elektrofilik Termolekuler ( $\text{Ad}_{\text{E}3}$ )

Pada  $\text{Ad}_{\text{E}3}$  interaksi alkena dengan proton dari hidrogen halida terjadi secara bersamaan dengan serangan ion halida. Oleh karena itu, serangan ion halida umumnya terjadi pada sisi yang berlawanan dari interaksi alkena dengan proton (stereokimia *anti*).

Adisi *anti* juga terjadi pada adisi dengan halogen. Adisi jenis ini melibatkan pembentukan ion halonium. Sebagai contoh, reaksi siklopentena dengan  $\text{Br}_2$ . Pada reaksi ini, hanya terbentuk senyawa *trans*-1,2-dibromosiklopentana, sedangkan senyawa *cis*-1,2-dibromosiklopentana tidak terbentuk. Tentu hal ini tidak dapat dijelaskan melalui mekanisme  $\text{Ad}_{\text{E}2}$ , yaitu pada mekanisme tersebut terbentuk karbokation yang dapat memberi peluang terbentuknya *cis*-1,2-dibromosiklopentana.



Mekanisme pembentukan ion halonium dapat menjelaskan mengapa pada reaksi alkena dengan halogen hanya terbentuk senyawa *trans*. Pada reaksi alkena dengan halogen, sebagai contoh pada hal ini,  $\text{Br}_2$  akan terpolarisasi setelah berinteraksi dengan ikatan  $\pi$  pada alkena. Hal ini menghasilkan bagian molekul  $\text{Br}_2$  sebagian menjadi parsial positif dan bagian lainnya menjadi parsial negatif. Alkena kemudian menyumbangkan sepasang elektron dan berikatan dengan Br yang parsial positif yang mengakibatkan lepasnya  $\text{Br}^-$ . Sementara itu, atom karbon alkena menjadi kekurangan elektron. Akan tetapi, atom Br kemudian menyumbangkan sepasang elektronnya sehingga menstabilkan muatan positif. Proses ini menghasilkan zat antara berupa jembatan ion bromonium.



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

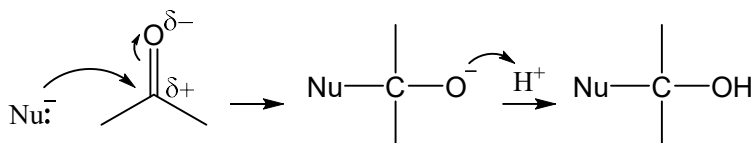
#### 4. Adisi Nukleofilik

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

Jenis reaksi ini juga disebut sebagai adisi 1,2 nukleofilik dan sangat banyak. Apabila reaksi adisi ini disertai dengan eliminasi, reaksi termasuk dalam reaksi adisi eliminasi. Sebagai contoh, adisi nukleofilik terhadap karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) setidaknya melibatkan tiga tahapan berikut.

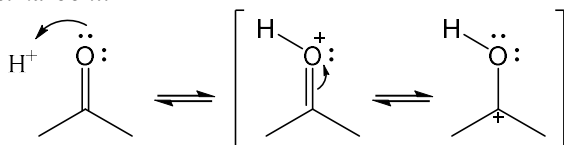
- Pembentukan ikatan baru antara nukleofil dengan karbon elektrofilik dari kelompok karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ).
- Pemutusan ikatan  $\pi$  dari  $\text{C}=\text{O}$  menghasilkan pembentukan intermediet alkoksida.
- Protonasi intermediet alkoksida menghasilkan turunan alkohol.

Tahapan reaksi ini bergantung pada reaktivitas nukleofil. Secara umum, terdapat dua kemungkinan, yaitu jika reaksi ini melibatkan suatu nukleofil kuat (anionik), nukleofil akan langsung mengadisi karbonil yang menghasilkan intermediet alkoksida yang kemudian akan terprotonasi (dengan adanya asam encer) yang menghasilkan turunan alkohol. Contoh nukleofil jenis ini adalah organologam ( $\text{RMgX}$  atau  $\text{RLi}$ ), asetilida ( $\text{RC}\equiv\text{CM}$ ),  $\text{LiAlH}_4$ , dan  $\text{NaBH}_4$ .

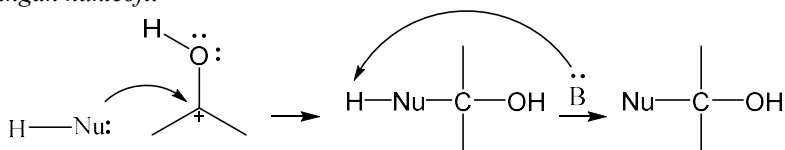


Akan tetapi, jika reaksi adisi ini melibatkan nukleofil lemah (molekul netral), karbonil yang akan diadisi haruslah teraktifkan terlebih dahulu sebelum terjadi serangan nukleofil. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam yang dapat memprotonasi oksigen pada karbonil. Protonasi ini akan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

#### Protonasi karbonil



#### Serangan nukleofil



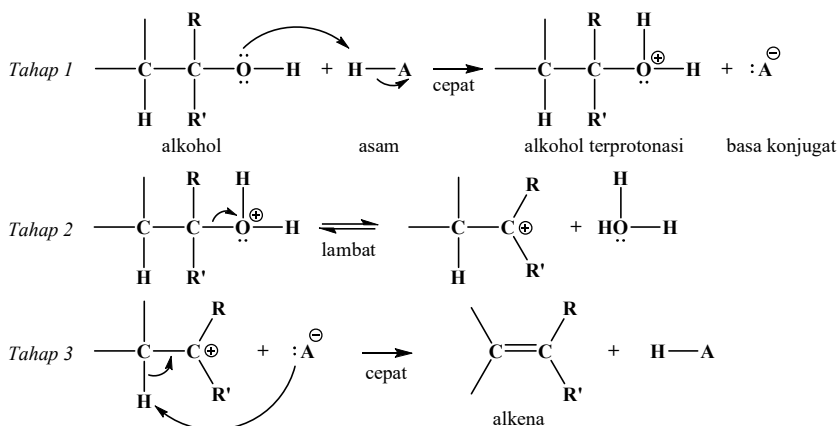
Contoh nukleofil jenis ini adalah  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{R}-\text{NH}_2$ .

## 5. Eliminasi

Reaksi eliminasi adalah jenis reaksi organik ketika dua substituen dilepaskan dari molekul, baik melalui mekanisme satu maupun dua tahapan reaksi. Pada reaksi ini, terjadi proses pelepasan proton ataupun pelepasan gugus pergi. Berdasarkan waktu relatif terjadinya, reaksi eliminasi dapat terjadi melalui mekanisme satu tahapan reaksi ketika proses pelepasan proton atau pelepasan gugus pergi terjadi secara bersamaan yang dikenal sebagai reaksi E2 (bimolekuler). Mekanisme dengan dua tahapan reaksi ketika proses pelepasan proton ataupun pelepasan gugus pergi terjadi secara berurutan yang dikenal sebagai reaksi E1(unimolekuler).

### a. Reaksi eliminasi unimolekuler (E1)

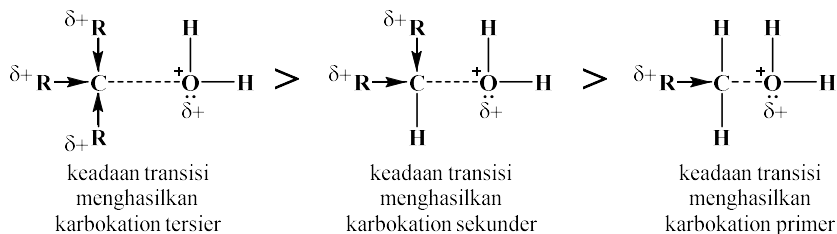
Pada reaksi E1 diawali dengan lepasnya gugus pergi (dibantu dengan proses solvasi oleh pelarut) sehingga terbentuk karbokation. Kemudian, basa menyerang proton  $\beta$ , yaitu proton yang terikat pada karbon tetangga terdekat dari karbon yang mengikat gugus pergi. Contoh reaksi ini adalah dehidrasi alkohol.



Gambar 1.18  
Mekanisme Reaksi Eliminasi Unimolekuler (E1)

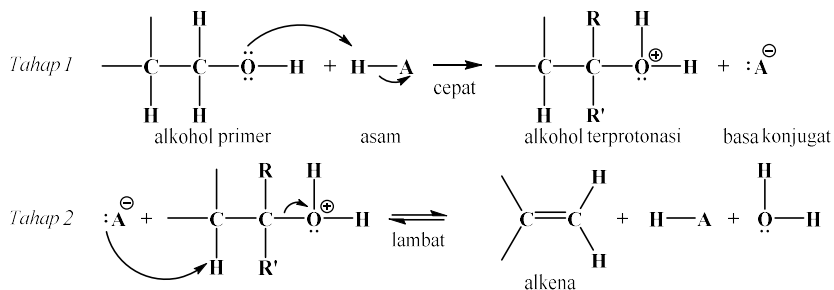
Gugus hidroksil bukanlah gugus pergi yang baik. Oleh karena itu, agar dapat terlepas dari substrat, biasanya digunakan katalis asam untuk memprotonasi gugus hidroksil. Tahapan ini berlangsung secara cepat yang menghasilkan alkohol terprotonasi. Gugus  $\text{H}_2\text{O}^+$  kemudian lepas sehingga terbentuk karbokation. Proses ini berlangsung secara lambat sehingga menjadi penentu laju reaksi. Basa kemudian menyerang proton tetangga karbokation ( $\text{H } \beta$ ). Dalam hal ini, molekul basa dapat berupa molekul alkohol yang lain, air, ataupun basa konjugat dari asam yang digunakan pada awal reaksi. Proses transfer proton ini berlangsung dengan cepat menghasilkan alkena.

Seperti halnya pada reaksi  $\text{S}_{\text{N}}1$ , karbokation yang dihasilkan pada reaksi  $\text{E1}$  juga memiliki tingkat kestabilan yang berbeda, mulai dari karbokation primer, sekunder, dan tersier. Karbokation primer sangat kurang stabil akibat sedikitnya efek hiperkonjugasi yang dihasilkan alkil di sekitar muatan positif. Oleh karena itu, alkohol primer tidak mengalami reaksi eliminasi dengan mekanisme  $\text{E1}$ , tetapi melalui mekanisme  $\text{E2}$ .



#### b. Reaksi eliminasi bimolekuler ( $\text{E2}$ )

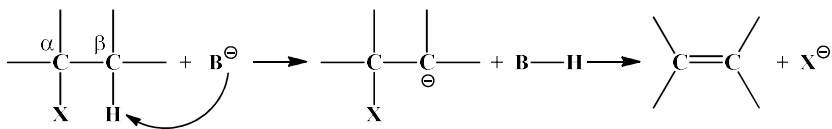
Dehidrasi alkohol primer tampaknya lebih stabil berlangsung melalui mekanisme  $\text{E2}$  karena jika berlangsung melalui mekanisme  $\text{E1}$ , akan terbentuk karbokation primer yang relatif stabil. Reaksi dehidrasi dari alkohol primer dengan mekanisme  $\text{E2}$  diawali dengan protonasi alkohol seperti dalam mekanisme  $\text{E1}$ . Proses ini berlangsung dengan cepat. Protonasi gugus hidroksil menjadikannya sebagai gugus pergi yang baik. Sementara itu, molekul basa dalam campuran reaksi akan menyerang hidrogen  $\beta$  bersamaan dengan lepasnya gugus hidroksil terprotonasi (air) membentuk ikatan  $\pi$  karbon-karbon (alkena). Proses ini terjadi secara bersamaan seperti halnya yang terjadi pada  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



Gambar 1.19  
Mekanisme Reaksi Eliminasi Unimolekuler (E2)

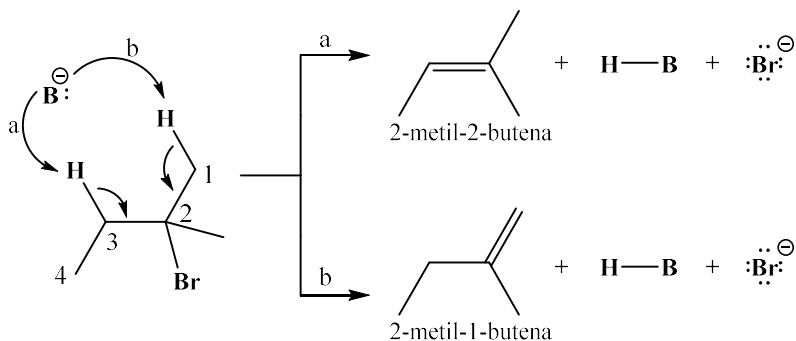
c. *Reaksi eliminasi unimolekuler basa konjugat (E1cB)*

Selain itu, reaksi eliminasi dapat terjadi juga dengan pembentukan intermediet berupa karbanion yang dihasilkan dari proses deprotonasi H  $\beta$  yang kemudian diikuti dengan pelepasan gugus pergi sehingga menghasilkan alkena. Reaksi disebut sebagai eliminasi unimolekuler, basa konjugat (E1cB).



Gambar 1.20  
Mekanisme Reaksi Eliminasi Unimolekuler, Basa Konjugat (E1cB)

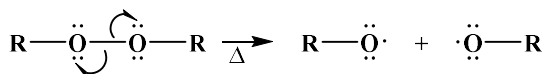
Pada reaksi eliminasi, terdapat dua kemungkinan hidrogen yang lepas, seperti pada reaksi eliminasi 2-bromo-2-metilbutana. Hidrogen yang lepas dapat berasal dari karbon nomor 1 atau karbon nomor 3. Jika hidrogen lepas dari karbon nomor 1 (b), akan terbentuk alkena pada posisi 1,2 yang merupakan alkena disubstitusi. Akan tetapi, jika hidrogen lepas dari karbon nomor 3 (a), akan terbentuk alkena pada posisi 2,3 yang merupakan alkena trisubstitusi. Yang manakah yang akan lebih banyak terbentuk? Alkena yang lebih tersubstitusi akan lebih stabil sehingga produk (a) akan lebih banyak terbentuk. Produk ini disebut sebagai produk Saytzeff.



Produk (b) juga bisa saja terbentuk dengan jumlah banyak jika basa yang digunakan ukurannya sangat besar atau substratnya mengikat gugus-gugus yang berukuran besar sehingga menyulitkan basa untuk mengambil hidrogen yang berada di tengah. Akibatnya, basa akan mengambil hidrogen di posisi ujung. Dalam kasus reaksi eliminasi 2-bromo-2-metilbutana, jika basa mengambil hidrogen pada karbon nomor 1 (b), akan terbentuk produk 2-metil-1-butena yang selanjutnya produk ini disebut sebagai produk Hofmann.

## 6. Substitusi Radikal

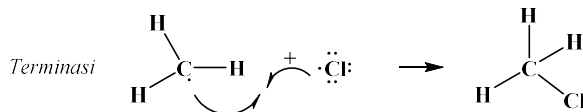
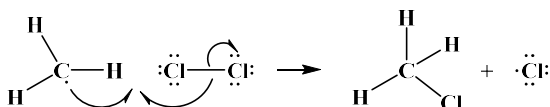
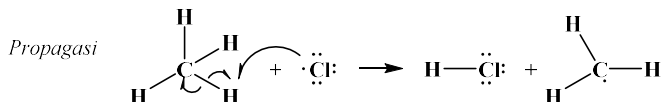
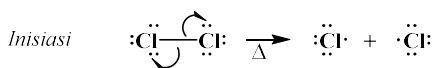
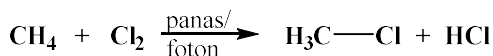
Spesi dengan elektron yang tidak berpasangan disebut radikal dan spesi ini banyak terlibat dalam kimia pembakaran, proses penuaan, penyakit, dan juga reaksi yang berkaitan dengan penghancuran lapisan ozon dan sintesis produk yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari, misalnya botol minum. Spesi radikal dihasilkan dari pemutusan ikatan secara homolitik, yaitu masing-masing atom membawa elektron ikatannya menghasilkan spesi dengan elektron yang tidak berpasangan. Proses ini memerlukan energi yang umumnya dalam bentuk panas atau cahaya. Sebagai contoh, peroksida, senyawa yang memiliki ikatan tunggal oksigen-oksigen, dapat mengalami pemutusan secara homolisik dengan mudah saat dipanaskan karena ikatan oksigen-oksigen bersifat lemah. Proses ini menghasilkan dua produk radikal, yaitu radikal alkoksi.



Pada umumnya, radikal berumur pendek, tetapi spesi ini sangat reaktif. Ketika suatu radikal bertumbukan dengan molekul lain, ia akan cenderung bereaksi dengan cara berpasangan dengan elektron dari molekul lain dan menyebabkan molekul tersebut memiliki elektron tidak berpasangan (radikal). Reaksi radikal terdiri atas tiga tahapan penting berikut.

- Tahap 1: inisiasi, tahapan ketika spesi radikal dihasilkan.
- Tahap 2: propagasi, spesi radikal bereaksi dan menghasilkan radikal lain.
- Tahap 3: terminasi, tahapan ketika reaksi berakhir ditandai dengan tidak dihasilkannya kembali spesi radikal.

Berikut ini reaksi halogenasi dengan mekanisme radikal pada senyawa metana.

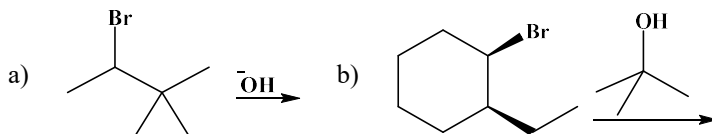


## LATIHAN

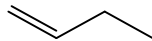
Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- Tuliskan struktur produk reaksi adisi 1-butena dengan pereaksi berikut.
  - HBr
  - HBr, peroksida
  - Br<sub>2</sub> dalam CCl<sub>4</sub>
  - BH<sub>3</sub>

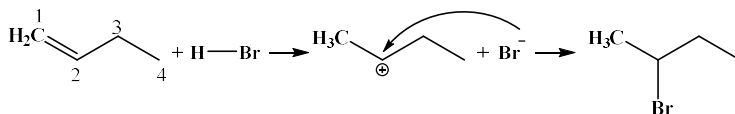
- 2) Tunjukkan produk-produk eliminasi berikut yang dapat terbentuk dan perkirakan produk utamanya.



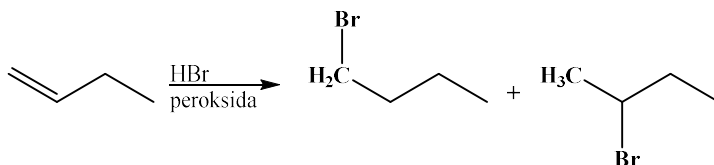
*Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) 1-butena adalah alkena yang memiliki struktur 

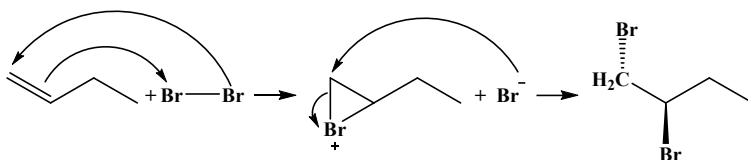
- a) Reaksi adisi dengan H-Br akan mengikuti  $\text{Ad}_\text{E}2$  dengan pembentukan zat antara berupa karbokation. Reaksi diawali dengan serangan elektron  $\pi$  terhadap proton pada HBr. Hasil serangan tersebut menghasilkan sebuah intermediat karbokation dan ion halida. Karbokation yang terbentuk dapat berupa karbokation primer dengan muatan positif pada karbon nomor 1 atau karbokation sekunder dengan muatan positif pada karbon nomor 2. Tentu saja karbokation sekunder lebih disukai daripada karbokation primer. Hidrogen akan terikat pada karbon nomor 1 dan  $\text{Br}^-$  akan menyerang karbokation sekunder membentuk 2-bromobutana yang merupakan produk Markovnikov.



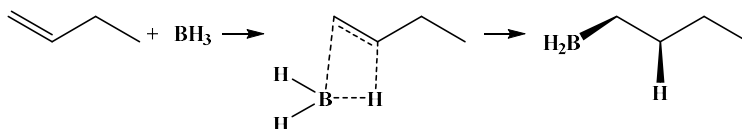
- b) Reaksi adisi 1-butena dengan H-Br dalam peroksida akan menghasilkan radikal ketika reaksi menjadi tidak selektif sehingga dapat dihasilkan, baik 1-bromobutana maupun 2-bromobutana.



- c) Reaksi adisi 1-butena dengan  $\text{Br}_2$  terjadi melalui adisi *anti* ketika akan dihasilkan zat antara berupa jembatan ion bromonium. Ion  $\text{Br}^-$  akan menyerang dari sisi belakang kedua karbon yang membentuk jembatan ion bromonium karena memiliki halangan sterik yang kecil sehingga menghasilkan senyawa *trans*-1,2-dibromobutana.

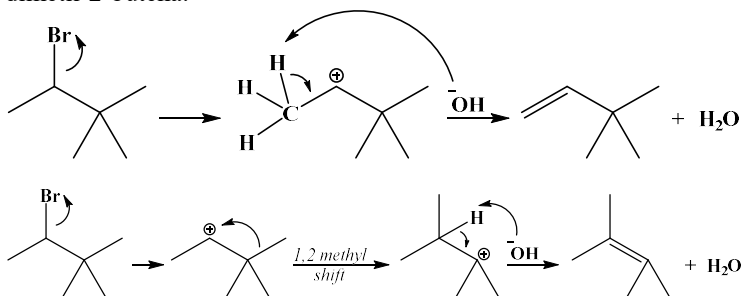


- d) Reaksi adisi 1-butena dengan  $\text{BH}_3$  terjadi melalui adisi *syn* ketika akan dihasilkan zat antara berupa siklik empat anggota dan dihasilkan produk anti-Markovnikov.

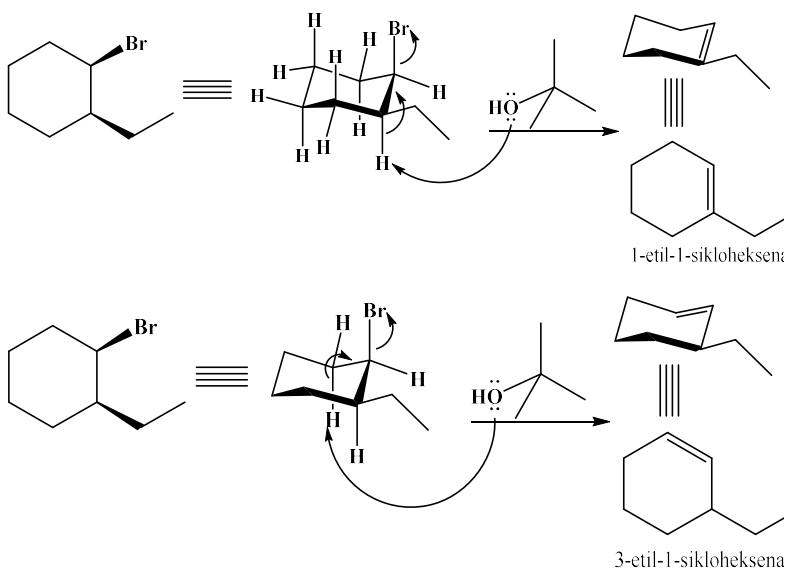


## 2) Hasil eliminasi

- a) Eliminasi 2-bromo-3,3-dimetilbutana dengan basa kuat terjadi melalui mekanisme  $\text{E1}$  ketika dihasilkan suatu karbokation sekunder. Melalui mekanisme ini, akan dihasilkan 3,3-dimetil-1-butena. Akan tetapi, karbokation yang dihasilkan dapat mengalami reaksi penataan ulang melalui perpindahan metil 1,2 menghasilkan karbokation tersier. Maka dari itu, reaksi eliminasi akan menghasilkan 2,3-dimetil-2-butena.



- b) Eliminasi 1-bromo-2-etil sikloheksana terjadi melalui mekanisme E2. Pada reaksi ini, serangan terhadap proton terjadi pada sisi yang berlawanan dengan lepasnya gugus Br (*anti*). Hasil reaksi adalah 1-etil-1-sikloheksena yang merupakan produk Zaitsev, yaitu terbentuk alkena yang lebih tersubstitusi. Akan tetapi, pada reaksi ini, juga dapat dihasilkan 3-etil-1-sikloheksena. Hal ini karena ukuran basa besar menyulitkan untuk melakukan serangan terhadap proton pada karbon nomor 2 akibat adanya gugus etil. Basa dapat mengambil H pada karbon nomor 6 yang berada pada sisi yang berlawanan dengan Br menghasilkan 3-etil-1-sikloheksena.



Reaksi substitusi nukleofilik melibatkan suatu reagen nukleofil yang menggantikan suatu gugus pergi. Reaksi substitusi dapat berupa reaksi substitusi nukleofilik unimolekuler ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ), substitusi nukleofilik bimolekuler ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), atau substitusi elektrofilik. Reaksi adisi melibatkan penggabungan dua atau lebih molekul untuk membentuk satu molekul lain. Adisi elektrofilik terjadi pada ikatan tak jenuh karbon-karbon,

sedangkan adisi nukleofilik biasa terjadi pada ikatan rangkap dua pada karbon heteroatom, seperti karbonil ( $C=O$ ) atau imin ( $C=N$ ). Reaksi adisi elektrofilik dapat berlangsung melalui mekanisme adisi elektrofilik bimolekular ( $Ad_E2$ ) atau adisi elektrofilik termolekular ( $Ad_E3$ ). Produk alkena mengikuti aturan Markovnikov, yaitu proton akan terikat pada karbon yang kurang tersubstitusi. Reaksi eliminasi adalah reaksi ketika dua substituen dilepaskan dari suatu molekul substrat untuk membentuk ikatan tak jenuh. Reaksi eliminasi dapat berlangsung melalui mekanisme reaksi eliminasi unimolekuler ( $E1$ ), eliminasi bimolekuler ( $E2$ ), atau reaksi eliminasi unimolekuler basa konjugat ( $E1cB$ ). Produk reaksi eliminasi cenderung berupa produk Zaitsev, yaitu alkena yang lebih tersubstitusi karena lebih stabil. Reaksi penataan ulang melibatkan perpindahan atom atau gugus dalam suatu molekul dari satu atom ke atom yang lain. Penataan ulang dapat terjadi melalui migrasi hidrogen, alkil, atau aril untuk meningkatkan stabilitas. Suatu radikal dihasilkan dari pemutusan ikatan secara homolitik yang menghasilkan spesi dengan elektron yang tidak berpasangan. Reaksi radikal terdiri atas tiga tahapan penting, yaitu inisiasi, tahapan ketika spesi radikal dihasilkan; propagasi, spesi radikal bereaksi dan menghasilkan radikal lain; serta terminasi, tahapan ketika reaksi berakhir ditandai tidak dihasilkannya kembali spesi radikal.



### TES FORMATIF 1

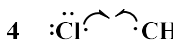
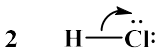
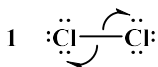
Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Jenis reaksi berikut termasuk ....



- A. adisi
- B. substitusi
- C. pembakaran
- D. fermentasi

- 2) Berikut ini yang merupakan pemutusan ikatan homolitik adalah ....



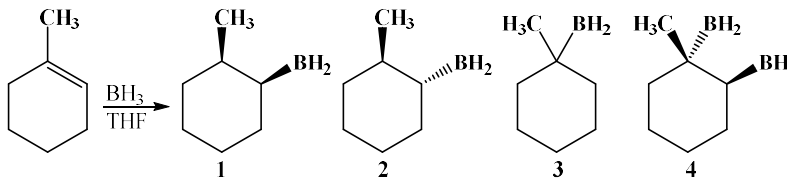
- A. 2
- B. 4
- C. 3
- D. 1

- 3) Berikut ini yang *bukan* termasuk nukleofil adalah ....
- A. metana,  $\text{CH}_4$
  - B. ion hidroksida.  $\text{HO}^-$
  - C. air,  $\text{H}_2\text{O}$
  - D. ion klorida,  $\text{Cl}^-$
- 4) Alkil halida berikut yang mengalami reaksi  $\text{S}_{\text{N}}2$  tercepat dengan natrium metil tiolat ( $\text{NaSCH}_3$ ) adalah ....
- A. metil iodida
  - B. etil iodida
  - C. 2-bromopropana
  - D. *tert*-butil klorida
- 5) Pernyataan berikut yang *tidak benar* mengenai reaksi  $\text{S}_{\text{N}}2$  yang terjadi pada (*R*)-2-bromobutana dengan natrium sianida ( $\text{NaCN}$ ) adalah ....
- A. reaksi berlangsung dengan inversi konfigurasi
  - B. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi natrium sianida
  - C. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi (*R*)-2-bromobutana
  - D. reaksi tidak bergantung pada jenis pelarut
- 6) Pernyataan berikut ini yang bukan merupakan karakteristik reaksi  $\text{S}_{\text{N}}1$  adalah ....
- A. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi substrat
  - B. reaksi berlangsung lebih cepat dalam pelarut yang lebih polar
  - C. karbon elektrofilik mengalami pembalikan stereokimia
  - D. laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi nukleofil
- 7) Pernyataan berikut yang benar mengenai reaksi *tert*-butil bromida dengan air adalah ....
- A. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi *tert*-butil bromida
  - B. laju reaksi sebanding dengan konsentrasi air
  - C. reaksi tidak bergantung pada jenis pelarut
  - D. reaksi tidak bergantung pada suhu

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

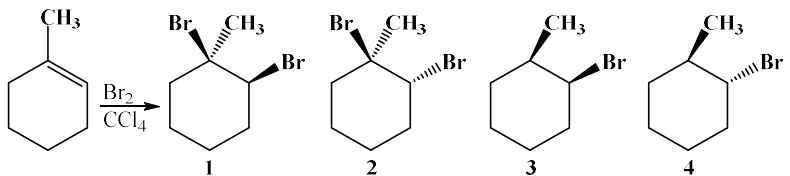
- A. suatu karbokation
- B. suatu karbanion
- C. spesies karbon pentavalen
- D. suatu radikal

9) Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah ....



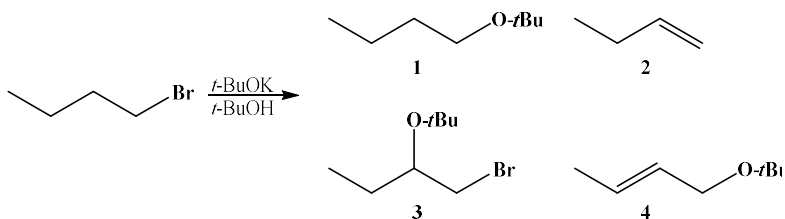
- A. 4
- B. 3
- C. 2
- D. 1

10) Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah ....



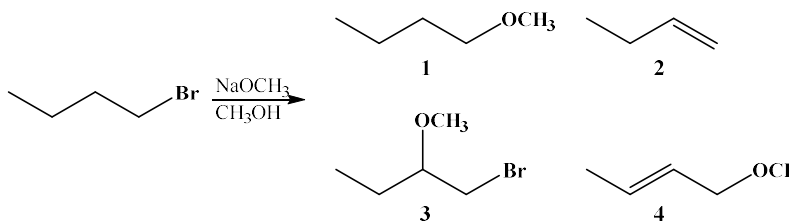
- A. 4
- B. 3
- C. 2
- D. 1

11) Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah ....

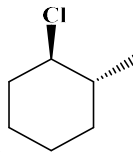


- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4

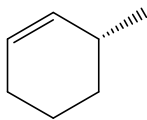
12) Berdasarkan reaksi berikut ini, yang merupakan produk utama adalah ....



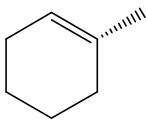
- A. 3
- B. 1
- C. 2
- D. 4



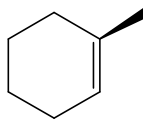
- 13) Reaksi eliminasi terhadap senyawa berikut dengan suatu basa kuat akan menghasilkan produk utama dengan struktur ....



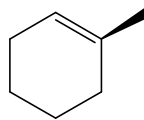
A.



B.



C.



D.

- 14) Konsep berikut yang menjelaskan aturan Zaitsev diterapkan pada reaksi eliminasi 2-klorobutana dengan HCl adalah ....
- A. stabilitas relatif dari karbokation
  - B. stabilitas relatif alkena
  - C. keasaman HCl
  - D. kekuatan basa
- 15) Reaksi alkena dengan HBr untuk menghasilkan alkil bromida dengan bantuan peroksida mengikuti mekanisme reaksi....
- A. adisi nukleofilik
  - B. adisi elektrofilik
  - C. radikal
  - D. eliminasi

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 1.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali

80 - 89% = baik

70 - 79% = cukup

< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 2. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 1, terutama bagian yang belum dikuasai.

## KEGIATAN BELAJAR 2

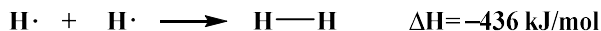
## Laju dan Energitika Reaksi Senyawa Organik

Energi didefinisikan sebagai kapasitas untuk melakukan suatu pekerjaan. Dua jenis energi dasar adalah energi kinetik dan energi potensial. Energi kinetik adalah energi yang dimiliki suatu benda karena gerakannya; sama dengan setengah massa benda dikalikan dengan kuadrat kecepatannya  $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ . Sementara itu, energi potensial adalah energi yang tersimpan.

Energi ini muncul ketika terjadi gaya tarik-menarik atau tolak-menolak antara dua benda. Sebagai analogi, dua buah bola yang saling menempel pada pegas dapat meningkatkan energi potensial saat pegas diregangkan atau ditekan. Jika pegas diregangkan, akan ada gaya tarik-menarik di antara kedua bola. Namun, jika pegas ditekan, gaya tolak-menolak yang akan muncul di antara kedua bola.

Energi kimia adalah suatu bentuk energi potensial. Energi ini muncul karena adanya gaya tarik-menarik dan tolak-menolak secara elektronik disebabkan perbedaan antara berbagai bagian molekul. Misalnya, bagian inti molekul dapat menarik elektron, sesama inti molekul tolak menolak, dan sesama elektron juga terjadi tolak-menolak. Suatu sistem memiliki stabilitas relatif yang berbanding terbalik dengan energi potensial relatifnya. Semakin tinggi energi potensialnya, semakin kurang stabil.

Atom dalam suatu molekul memiliki energi potensial yang sering disebut sebagai energi kimia. Energi ini dapat dilepaskan sebagai panas saat molekul tersebut bereaksi. Pelepasan panas ini diakibatkan oleh perubahan dari energi potensial menjadi energi kinetik akibat gerakan molekuler. Energi potensial terbesar dimiliki saat atom dalam keadaan bebas, yaitu keadaan ketika atom tidak berikatan dengan atom lainnya. Hal ini dibuktikan ketika terjadi pembentukan ikatan kimia selalu disertai dengan penurunan energi potensial atom. Contohnya ada pada pembentukan molekul hidrogen dari atom hidrogen.



Energi potensial atom menurun sebesar 436 kJ/mol saat ikatan kovalen terbentuk. Cara mudah untuk mewakili energi potensial relatif dari molekul adalah menunjukkan harga entalpi relatif atau kandungan panasnya,  $H$ . Perbedaan entalpi relatif reaktan dan produk dalam suatu reaksi kimia yang diukur pada kondisi standar disebut sebagai perubahan entalpi dan dilambangkan dengan  $\Delta H^\circ$ . Untuk reaksi eksotermik, entalpi produk lebih rendah daripada entalpi reaktan sehingga harga  $\Delta H^\circ$  negatif dan reaksi melepaskan energi panas. Pada reaksi endotermik, proses reaksi menyerap panas dengan entalpi produk lebih tinggi daripada entalpi reaktan sehingga harga  $\Delta H^\circ$  positif. Terdapat hubungan antara konstanta kesetimbangan ( $K_{eq}$ ) dan perubahan energi bebas standar ( $\Delta G^\circ$ ) untuk sebuah reaksi sebagai berikut.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$R$  adalah konstanta gas yang sama dengan 8,314 J/K.mol dan  $T$  adalah suhu absolut pada satuan kelvin (K). Berdasarkan persamaan ini, dapat disimpulkan hal berikut.

1. Untuk reaksi yang bergeser ke arah pembentukan produk saat kesetimbangan tercapai, maka  $\Delta G^\circ$  harus bernilai negatif. Energi bebas akan dilepaskan saat reaktan berubah menjadi produk. Untuk reaksi seperti ini, konstanta kesetimbangan akan lebih besar dari satu. Konstanta kesetimbangan cukup besar jika  $\Delta G^\circ$  lebih negatif dari 13 kJ/mol yang berarti bahwa lebih dari 99% reaktan berubah menjadi produk saat tercapai kesetimbangan.
2. Untuk reaksi dengan  $\Delta G^\circ$  positif, pada saat kesetimbangan tercapai, pembentukan produk hanya sedikit, reaksi bergeser ke arah reaktan. Konstanta kesetimbangan untuk reaksi ini akan kurang dari satu.

Perubahan energi bebas ( $\Delta G^\circ$ ) berkaitan erat dengan dua komponen penting, yaitu perubahan entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) dan perubahan entropi ( $\Delta S^\circ$ ). Hubungan antara ketiganya dapat digambarkan dengan persamaan berikut.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$\Delta H^\circ$  juga dikaitkan dengan perubahan ikatan yang terjadi dalam suatu reaksi. Jika ikatan yang terbentuk pada produk reaksi jauh lebih kuat,  $\Delta H^\circ$  akan berharga negatif (reaksi eksotermik). Sebaliknya, jika  $\Delta H^\circ$  berharga positif

(reaksi endotermik), pada reaktan jauh lebih kuat.  $\Delta G^\circ$  akan berharga negatif sebagai konsekuensi dari harga  $\Delta H^\circ$  yang juga negatif. Akibatnya, reaksi akan bergeser ke arah pembentukan produk.

Perubahan entropi dikaitkan dengan perubahan keteraturan sistem. Semakin sistem bersifat acak, semakin besar entropinya. Oleh karena itu, perubahan entropi ( $\Delta S^\circ$ ) yang positif selalu dikaitkan dengan perubahan dari sistem yang lebih teratur menjadi kurang teratur, begitu pula sebaliknya. Berdasarkan persamaan tersebut, jika menginginkan harga  $\Delta G^\circ$  negatif ketika reaksi akan bergeser ke arah pembentukan produk, perubahan entropi ( $\Delta S^\circ$ ) haruslah positif (dari sistem yang lebih teratur menjadi tidak teratur). Untuk reaksi ketika jumlah mol produk ekuivalen dengan jumlah mol reaktan, perubahan entropi ( $\Delta S^\circ$ ) yang terjadi sangat kecil. Harga  $\Delta H^\circ$  akan sangat menentukan apakah pembentukan produk akan lebih disukai atau tidak. Jika  $\Delta H^\circ$  besar dan negatif (eksotermik), reaksi akan bergeser ke arah pembentukan produk. Akan tetapi, jika  $\Delta H^\circ$  positif (endotermik), pembentukan produk tidak akan disukai dan reaksi bergeser ke arah reaktan.

## A. LAJU REAKSI ORGANIK

Laju reaksi (kinetika) dapat diukur melalui percobaan. Sebagai contoh, pada reaksi yang terjadi antara klorometana dan ion hidroksida. Karena laju reaksi diketahui bergantung pada suhu, reaksi dilakukan pada suhu konstan dengan memvariasikan konsentrasi awal reaktan. Hasil yang didapat ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel 1.3  
Tingkat Reaksi  $\text{CH}_3\text{Cl}$  dengan  $\text{OH}^-$  pada Suhu  $60^\circ\text{C}$

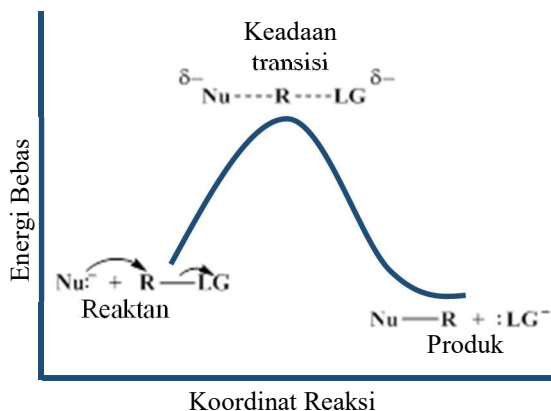
| Percobaan ke- | Konsentrasi awal<br>[ $\text{CH}_3\text{Cl}$ ] | Konsentrasi awal<br>[ $\text{OH}^-$ ] | Laju reaksi           |
|---------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 1             | 0,0010                                         | 1,0                                   | $4,9 \times 10^{-7}$  |
| 2             | 0,0020                                         | 1,0                                   | $9,8 \times 10^{-7}$  |
| 3             | 0,0010                                         | 2,0                                   | $9,8 \times 10^{-7}$  |
| 4             | 0,0020                                         | 2,0                                   | $19,6 \times 10^{-7}$ |

Perhatikan bahwa percobaan menunjukkan laju tergantung pada konsentrasi klorometana dan konsentrasi ion hidroksida. Ketika konsentrasi klorometana dalam percobaan kedua dinaikkan dua kali lipat, lajunya menjadi

dua kali lebih cepat. Ketika konsentrasi ion hidroksida dalam percobaan ketiga dinaikkan dua kali lipat, lajunya menjadi dua kali lebih cepat. Ketika konsentrasi klorometana dan konsentrasi ion hidroksida dinaikkan dua kali lipat (percobaan keempat), lajunya menjadi empat kali lebih cepat. Dengan demikian, laju reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan laju berikut.

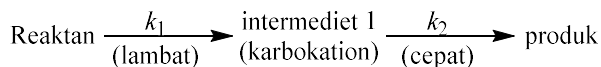
$$r = k[CH_3Cl][OH^-]$$

Dengan demikian, reaksi ini dikatakan sebagai reaksi orde dua atau dapat juga dikatakan bahwa reaksinya merupakan reaksi bimolekuler. Dengan istilah bimolekuler, hal ini juga berarti bahwa terdapat dua spesi yang terlibat dalam tahap pembentukan keadaan transisi. Seperti yang terlihat pada diagram energi untuk reaksi  $S_N2$ , molekul pada keadaan transisi terbentuk dari dua molekul, yaitu molekul nukleofil dan molekul substrat.



Gambar 1.21  
Diagram Energi Reaksi  $S_N2$

Pada reaksi  $S_N1$ , terdapat dua tahapan reaksi, yaitu tahapan pembentukan karbokation dan tahapan pembentukan produk. Jika reaksi terjadi dalam beberapa tahap dan jika salah satu tahapan terjadi lebih lambat daripada yang lainnya, laju reaksi secara keseluruhan pada dasarnya sama dengan laju reaksi tahapan yang lambat tersebut. Oleh karena itu, tahapan reaksi yang lebih lambat disebut tahap penentu laju reaksi. Pada reaksi  $S_N1$ , dapat dituliskan hal berikut.

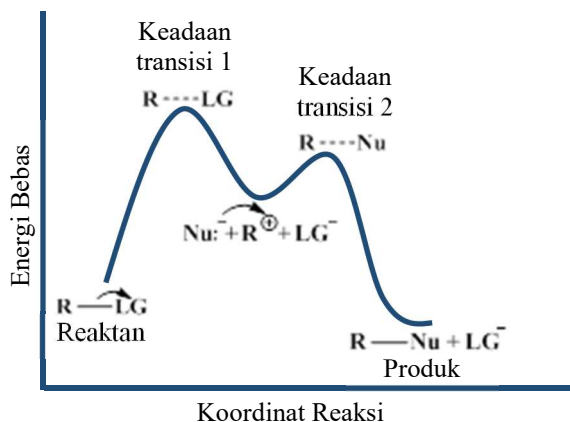


Diketahui bahwa  $k_1 \ll k_2$  atau  $k_2$  maka tahapan 1, yaitu tahapan pembentukan karbokation menjadi tahapan penentu laju reaksi secara keseluruhan.

Reaksi *tert*-butil klorida dengan ion hidroksida tidak berlangsung dengan mekanisme  $S_N2$ . Hal ini dapat kita lihat dari stuktur *tert*-butil klorida yang memiliki tiga gugus metil di sekitar atom karbon yang bermuatan parsial positif yang mengakibatkan tingginya efek sterik bagi nukleofil untuk menyerang. Oleh karena itu, reaksi *tert*-butil klorida dengan ion hidroksida berlangsung dengan mekanisme  $S_N1$ . Hal ini juga dibuktikan dengan data hasil eksperimen ketika laju pembentukan produk reaksi, yaitu *tert*-butil alkohol, hanya bergantung pada konsentrasi *tert*-butil klorida dan tidak bergantung pada konsentrasi ion hidroksida. Mengubah konsentrasi *tert*-butil klorida menjadi dua kali lipatnya akan melipatgandakan laju pembentukan *tert*-butil alkohol, tetapi mengubah konsentrasi ion hidroksida (dalam batas-batas tertentu) tidak memiliki efek yang berarti terhadap laju pembentukan *tert*-butil alkohol. Oleh karena itu, persamaan laju reaksi untuk reaksi  $S_N1$  mengikuti orde satu. Pada reaksi *tert*-butil klorida dengan ion hidroksida, persamaan laju reaksi dapat dituliskan sebagai berikut.

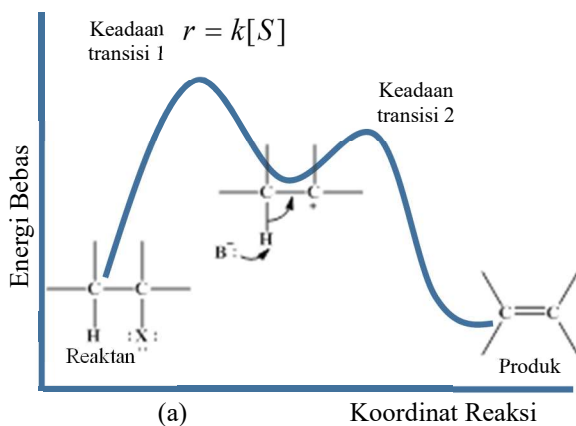
$$r = k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

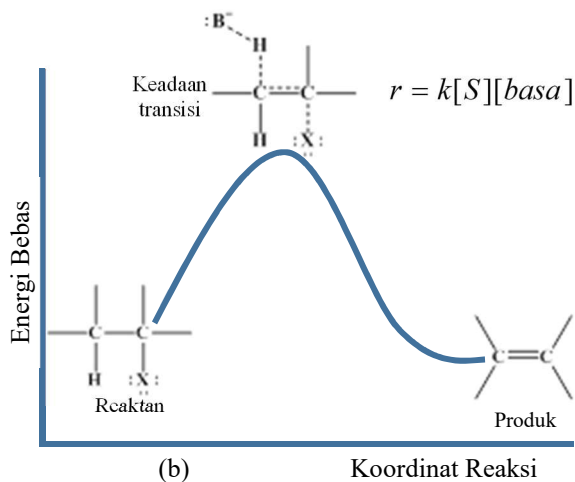
Keadaan transisi pada reaksi  $S_N1$  terbentuk hanya dari molekul substrat yang membentuk karbokation. Oleh sebab itu, reaksi  $S_N1$  disebut sebagai reaksi unimolekuler.



Gambar 1.22  
Diagram Energi Reaksi  $S_N1$

Profil diagram energi yang mirip juga dijumpai pada reaksi eliminasi. Reaksi  $E1$ , ketika terbentuk karbokation, akan memiliki profil diagram yang mirip dengan  $S_N1$ . Pada reaksi  $E1$ , terbentuk karbokation ketika pembentukan karbokation ini menjadi penentu laju reaksi  $E1$  dan laju reaksi hanya dipengaruhi oleh konsentrasi substratnya, sedangkan konsentrasi basa tidak berpengaruh terhadap penentu laju reaksi.

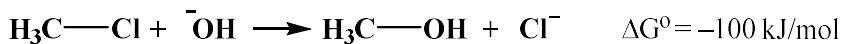




Gambar 1.23  
Diagram Energi: (a) Reaksi E1; (b) Reaksi E2

## B. ENERGITIKA REAKSI ORGANIK

Reaksi yang terjadi dengan perubahan energi bebas negatif (melepaskan energi ke sekitarnya) dikatakan bersifat eksergonik; sedangkan reaksi yang terjadi dengan perubahan energi bebas positif (menyerap energi dari sekitarnya) dikatakan bersifat endergonik. Sebagai contoh, reaksi antara klorometana dan ion hidroksida dalam bentuk larutannya bersifat sangat eksergonik pada suhu 60°C (333 K) dengan  $\Delta G^\circ$  sebesar  $-100 \text{ kJ/mol}$  (reaksi ini juga bersifat eksotermik dengan  $\Delta H^\circ = -75 \text{ kJ/mol}$ ).



Dari data ini, dapat diketahui konstanta kesetimbangannya untuk reaksi ini mengikuti persamaan berikut.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

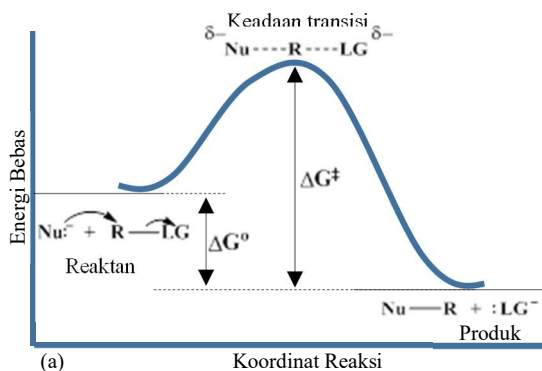
$$\ln K_{eq} = \frac{-(-100 \text{ kJ/mol})}{0,00831 \text{ kJ/K mol} \times 333 \text{ K}}$$

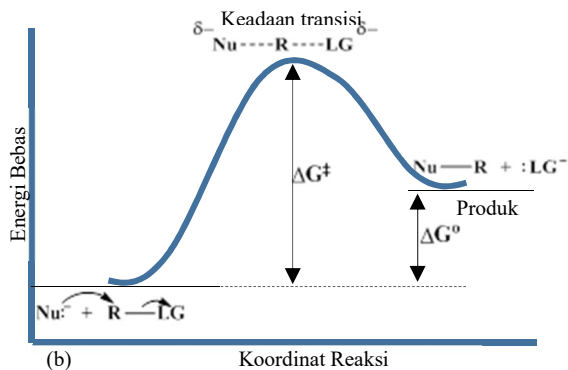
$$\ln K_{eq} = 36,1$$

$$K_{eq} = 5,0 \times 10^{15}$$

Konstanta kesetimbangan yang besar menggambarkan reaksi bergeser ke arah pembentukan produk. Oleh karena perubahan energi bebas begitu negatif, dapat dikatakan bahwa dalam energi reaksi menurun. Produk reaksi memiliki energi bebas yang lebih rendah daripada reaktan. Walaupun demikian, untuk memecahkan ikatan kovalen dalam suatu reaksi, reaktan membutuhkan energi untuk mencapai tingkat energi aktivasi ( $\Delta G^\ddagger$ ), yaitu digambarkan sebagai selisih energi bebas antara reaktan dan keadaan transisi. Keadaan transisi digambarkan sebagai puncak pada diagram energi.

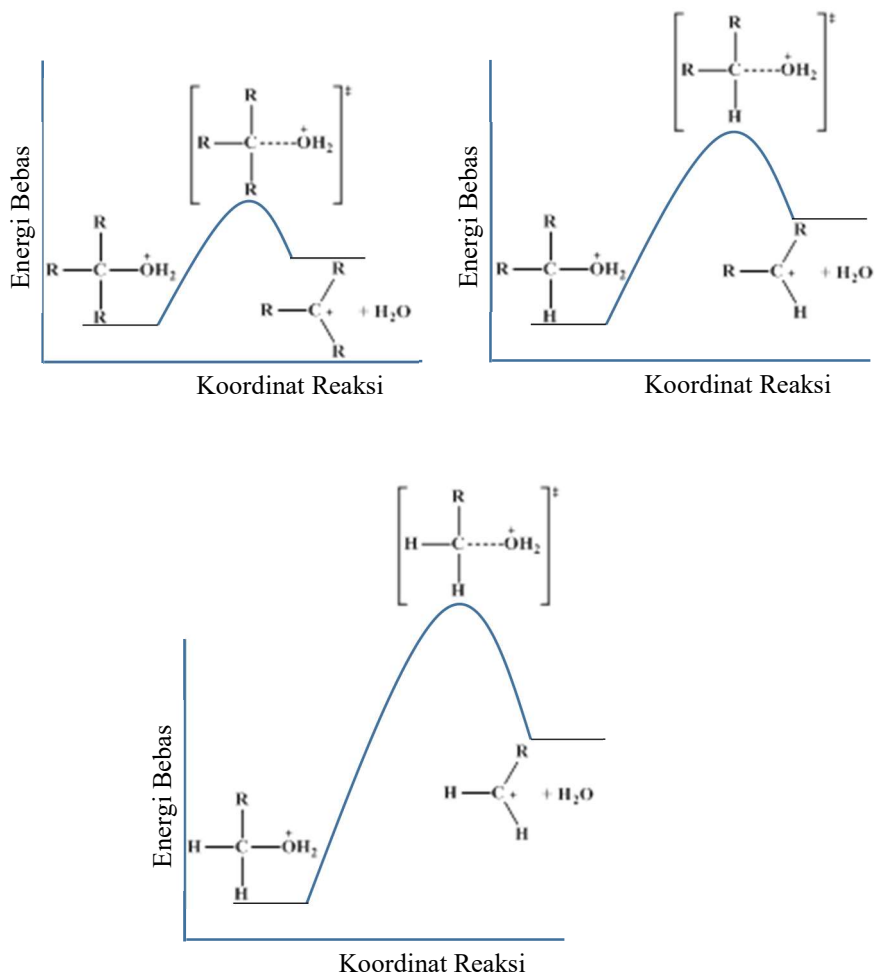
Pada reaksi endergonik, produk memiliki tingkat energi bebas yang lebih tinggi daripada reaktan. Selisih keadaan akhir dan keadaan awal akan menghasilkan nilai yang positif. Diagram energi untuk reaksi yang bersifat eksergonik dan endergonik diperlihatkan pada gambar berikut.





Gambar 1.24  
Diagram Energi: (a) Eksergonik; (b) Endergonik

Pada reaksi  $S_N1$  dan  $E1$ , tahapan ketika putusnya ikatan antara substrat dan gugus pergi merupakan proses yang sangat endergonik, berlangsung lebih lambat dibandingkan tahapan lainnya. Oleh karena itu, proses ini merupakan tahap penentuan laju reaksi. Sebagai contoh, gugus hidroksil pada suatu alkohol yang terprotonasi akan lepas sebagai gugus pergi menghasilkan suatu karbokation. Pada alkohol tersier, lepasnya gugus pergi akan menghasilkan karbokation tersier. Sementara itu, jika terjadi pada alkohol sekunder, ia akan menghasilkan karbokation sekunder. Seperti yang telah dibahas sebelumnya, kestabilan karbokation tersier lebih tinggi daripada karbokation sekunder. Hal ini sangat dipahami jika melihat diagram energi dari pembentukan karbokation tersier, sekunder, dan primer. Pembentukan karbokation tersier memerlukan energi aktivasi yang lebih kecil daripada pembentukan karbokation sekunder dan primer. Oleh karena itu, pembentukan karbokation tersier lebih disukai. Sementara itu, pada pembentukan karbokation primer, energi aktivasi yang harus dilalui sangatlah tinggi sehingga pada alkohol primer, hal itu tidak melalui mekanisme pembentukan karbokation, tetapi melalui mekanisme lain.

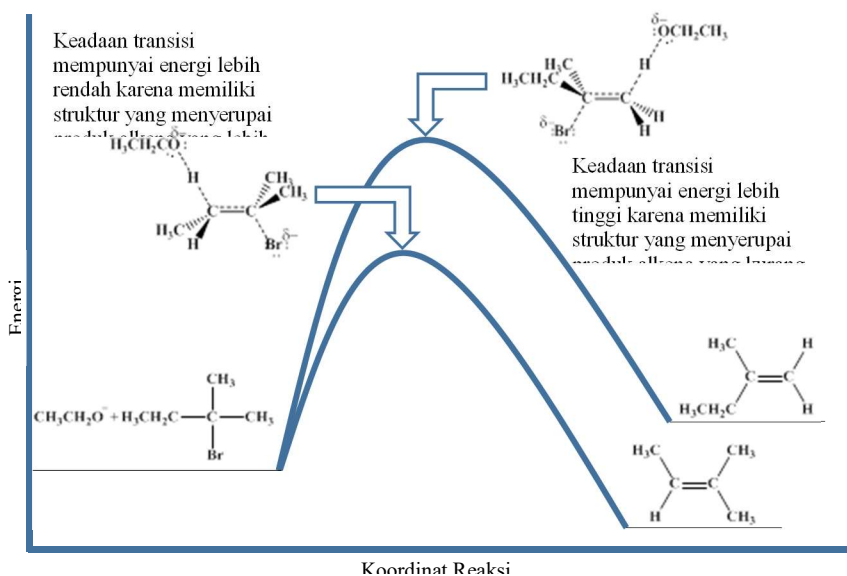


Gambar 1.25

Diagram Energi Pembentukan Karbokation Tersier, Sekunder, dan Primer

Pada reaksi eliminasi, juga dikenal produk Saytzeff. Maksudnya, reaksi eliminasi akan cenderung menghasilkan alkena yang lebih stabil, yaitu alkena yang lebih tersubstitusi. Hal ini terkait dengan karakter ikatan rangkap yang terbentuk ketika keadaan transisi. Sebagai contoh, reaksi sintesis 2-metil-2-butena dan 2-metil-1-butena. Terdapat dua keadaan transisi, yaitu keadaan transisi yang akan menghasilkan 2-metil-1-butena dan keadaan transisi yang

akan menghasilkan 2-metil-2-butena. Produk 2-metil-2-butena dihasilkan dari keadaan transisi ketika ikatan rangkap terbentuk dalam alkena trisubstitusi. Karena struktur pada keadaan transisi menyerupai struktur produk alkena yang lebih stabil, energi aktivasi lebih rendah. Sementara itu, 2-metil-1-butena dihasilkan dari keadaan transisi ketika ikatan rangkap terbentuk dalam alkena disubstitusi. Karena struktur pada keadaan transisi menyerupai struktur produk alkena yang kurang stabil, energi aktivasi lebih tinggi. Produk ini disebut sebagai produk Hofmann. Selain karena masalah energi aktivasi yang tinggi, produk Hofmann juga biasanya terbentuk jika digunakan basa yang memiliki efek sterik yang tinggi sehingga menyulitkan pengambilan proton. Oleh karena itu, basa yang relatif besar efek steriknya akan cenderung mengambil proton pada posisi ujung atau yang lebih tidak tersubstitusi sehingga dihasilkan produk Hofmann.



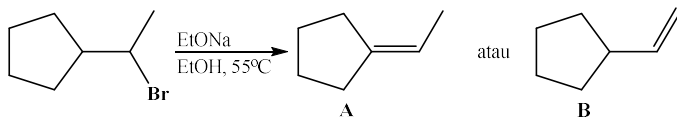
Gambar 1.26  
Diagram Energi Pembentukan Produk Saytzeff dan Hoffman



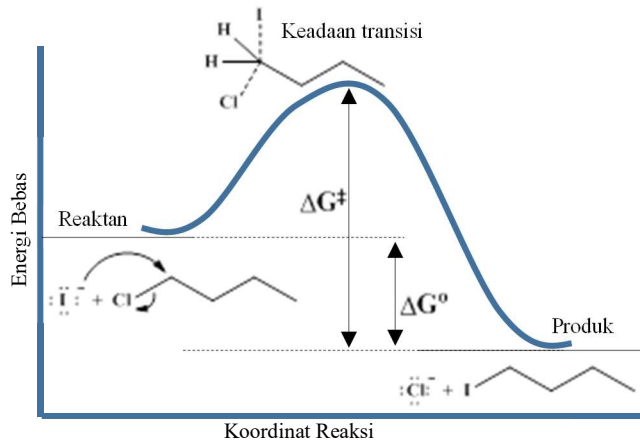
## LATIHAN

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

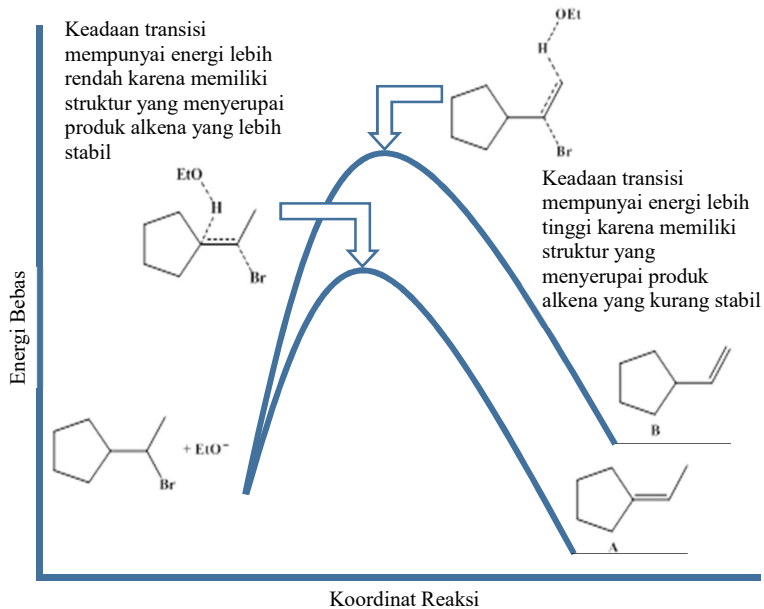
- 1) Gambarlah suatu diagram energi bebas hipotetis untuk reaksi  $S_N2$  antara ion iodida dan 1-klorobutana. Beri label pada diagram tersebut dengan asumsi bahwa reaksi bersifat eksergonik, tetapi tanpa nilai spesifik untuk  $\Delta G^\ddagger$  dan  $\Delta G^\circ$ .
- 2) Dengan menggunakan diagram energi, jelaskan produk yang akan terbentuk lebih banyak.

*Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Diagram energi bebas untuk reaksi  $S_N2$  terdiri atas satu puncak keadaan transisi. Keadaan transisi terbentuk dari molekul substrat dan nukleofil ketika ikatan antara substrat dan gugus pergi terputus sebagian, sedangkan ikatan antara substrat dan nukleofil terbentuk sebagian. Jika reaksi bersifat eksergonik, berarti reaksi melepaskan kalor dengan  $\Delta G^\circ$  berharga negatif. Oleh sebab itu, energi bebas produk harus lebih rendah daripada energi bebas reaktan. Maka dari itu, diagram energi bebas hipotetis untuk reaksi  $S_N2$  antara ion iodida dan 1-klorobutana akan seperti berikut.



- 2) Diagram energi bebas untuk reaksi tersebut dapat digambarkan sebagai berikut.



Produk A akan terbentuk lebih banyak. Hal ini karena pada produk A terdapat tiga substituen alkil yang dapat menstabilkan alkena. Pada produk B, hanya terdapat satu substituen alkil yang dapat menstabilkan alkena sehingga produk B kurang stabil. Oleh karena keadaan transisi produk A memiliki struktur yang mirip dengan produk alkena yang lebih stabil, energi aktivasinya lebih rendah daripada produk B dan produk A terbentuk lebih banyak.



## RANGKUMAN

---

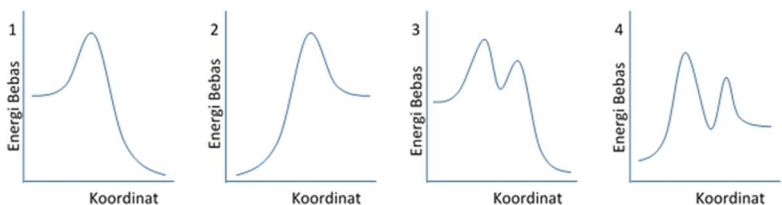
Berdasarkan perubahan energinya, suatu reaksi dapat dikategorikan sebagai reaksi eksotermik atau endotermik. Pada reaksi eksotermik, reaksi melepaskan energi (panas) dengan entalpi produk lebih rendah daripada entalpi reaktan sehingga perubahan entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) negatif. Pada reaksi endotermik, reaksi menyerap energi dengan entalpi produk lebih tinggi daripada entalpi reaktan sehingga  $\Delta H^\circ$  positif. Suatu reaksi bersifat spontan dan membentuk produk jika perubahan energi bebas ( $\Delta G^\circ$ ) bernilai negatif dengan konstanta kesetimbangan lebih besar dari satu. Jika  $\Delta G^\circ$  positif, konstanta kesetimbangan kurang dari satu dan reaksi bergerak ke arah pembentukan reaktan. Pada reaksi  $S_N1$  dan  $E1$ , tahapan pembentukan karbokation terjadi lebih lambat sehingga menjadi tahap penentu laju reaksi ketika laju reaksi hanya dipengaruhi oleh konsentrasi substrat. Pembentukan karbokation tersier memerlukan energi aktivasi yang lebih kecil daripada pembentukan karbokation sekunder dan primer. Oleh karena itu, pembentukan karbokation tersier lebih disukai. Produk eliminasi dapat berupa produk Saytzeff, yaitu alkena terbentuk pada karbon yang lebih tersubstitusi, atau produk Hofmann, yaitu alkena terbentuk pada karbon yang sedikit tersubstitusi. Produk Hoffman memiliki tingkat kestabilan yang lebih rendah. Akan tetapi, produk ini dihasilkan jika digunakan basa yang memiliki efek sterik yang tinggi sehingga basa cenderung mengambil proton dari karbon pada posisi ujung atau yang lebih tidak tersubstitusi.



## TES FORMATIF 2

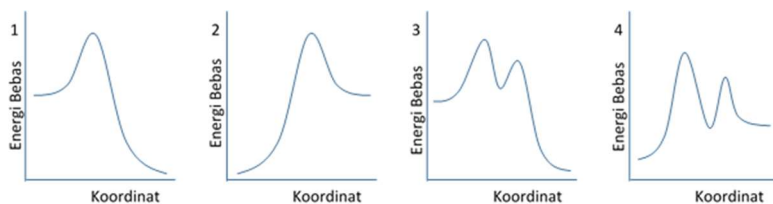
Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Reaksi metil iodida dengan natrium azida,  $\text{NaN}_3$ , berlangsung dengan mekanisme  $\text{S}_\text{N}2$ . Pengaruhnya terhadap laju reaksi jika konsentrasi  $\text{NaN}_3$  dinaikkan dua kali lipatnya adalah ....
  - A. laju reaksi tetap sama
  - B. laju reaksi lebih lambat dua kali lipatnya
  - C. laju reaksi lebih cepat dua kali lipatnya
  - D. laju reaksi lebih cepat empat kali lipatnya
- 2) Reaksi *tert*-butil bromida,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  dengan metanol menghasilkan *tert*-butil metil eter,  $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$  melalui mekanisme  $\text{S}_\text{N}1$ . Pengaruhnya terhadap laju reaksi jika konsentrasi metanol dinaikkan dua kali lipatnya adalah ....
  - A. laju reaksi tetap sama
  - B. laju reaksi lebih lambat dua kali lipatnya
  - C. laju reaksi lebih cepat dua kali lipatnya
  - D. laju reaksi lebih cepat empat kali lipatnya
- 3) Diagram energi berikut yang menggambarkan reaksi yang bersifat eksotermik melalui jalur  $\text{S}_\text{N}1$  adalah ....



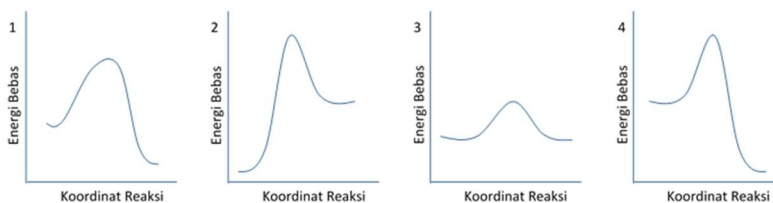
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4

- 4) Diagram energi berikut yang menggambarkan reaksi yang bersifat endotermik melalui jalur  $S_N2$  adalah ....



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

- 5) Diagram energi berikut yang mewakili reaksi dengan konstanta kesetimbangan ( $K_{eq}$ ) tertinggi adalah ....

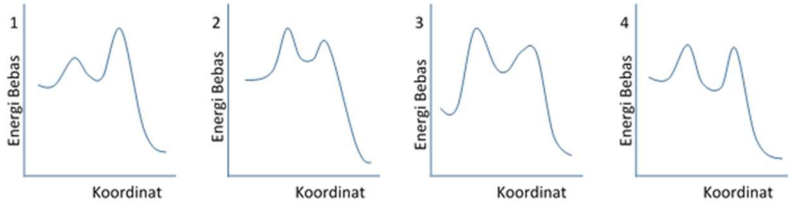


- A. 1  
B. 2  
C. 3  
D. 4

- 6) Pernyataan berikut ini yang merupakan definisi energi aktivasi reaksi adalah ....

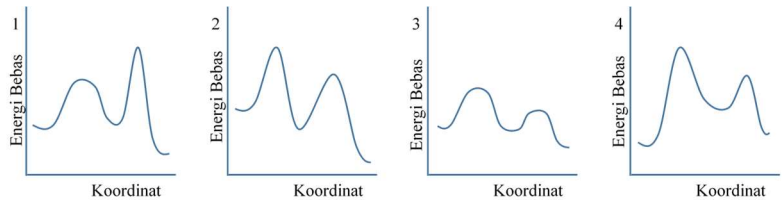
- A. perbedaan energi bebas Gibbs antara reaktan dan keadaan transisi  
B. perbedaan energi bebas Gibbs antara reaktan dan produk  
C. perbedaan energi bebas Gibbs antara keadaan transisi dan produk  
D. perbedaan energi bebas Gibbs antara reaktan dan zat antara

- 7) Diagram energi reaksi dua tahap berikut yang dapat berlangsung paling cepat adalah ....



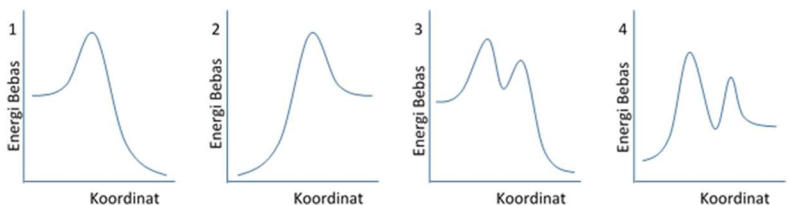
- A. 1  
B. 2  
C. 3  
D. 4

- 8) Diagram energi reaksi berikut yang merupakan reaksi dengan konstanta kesetimbangan terbesar adalah ....



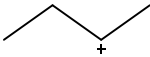
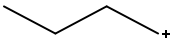
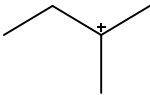
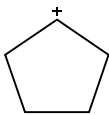
- A. 4  
B. 3  
C. 2  
D. 1

- 9) Diagram energi berikut yang merupakan reaksi E1 yang berlangsung secara eksotermik adalah ....



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

10) Karbokation yang paling stabil adalah ....

- A. 
- B. 
- C. 
- D. 

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 2 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 2.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali

80 - 89% = baik

70 - 79% = cukup

< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan modul selanjutnya. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 2, terutama bagian yang belum dikuasai.

## Kunci Jawaban Tes Formatif

### *Tes Formatif 1*

- 1) B. Pada reaksi tersebut, terjadi pergantian satu atom hidrogen oleh satu atom klorin dari  $\text{Cl}_2$ .
- 2) D. Pemutusan homolitik ditandai dengan panah setengah penuh yang menandakan kedua atom masing-masing membawa satu elektron ikatan.
- 3) A. Metana adalah senyawa tidak terpolarisasi dan juga tidak memiliki PEB yang dapat digunakan untuk berikatan.
- 4) A. Reaksi dengan mekanisme  $\text{S}_\text{N}2$  mensyaratkan substrat yang memiliki efek sterik kecil di sekitar karbon bermuatan parsial positif. Metil iodida mengikat tiga atom H yang berukuran kecil di sekitar karbon bermuatan parsial positif.
- 5) D. Reaksi dengan mekanisme  $\text{S}_\text{N}2$  berlangsung dengan terjadinya inversi konfigurasi pada karbon elektrofil (karbon bermuatan parsial positif); laju reaksi  $\text{S}_\text{N}2$  sebanding dengan konsentrasi nukleofil (natrium sianida) dan substrat ((*R*)-2-bromobutana); serta reaksi sangat dipengaruhi oleh jenis pelarut, umumnya digunakan pelarut polar aprotik.
- 6) C. Reaksi dengan mekanisme  $\text{S}_\text{N}2$  berlangsung dengan dihasilkan produk rasemat dan dengan laju reaksi sebanding dengan konsentrasi substrat, tetapi tidak bergantung pada konsentrasi nukleofil. Reaksi ini dapat berlangsung lebih cepat dalam pelarut polar protik.
- 7) A. Reaksi antara *tert*-butil bromida dan air berlangsung dengan mekanisme  $\text{S}_\text{N}1$ . Laju reaksi hanya akan bergantung pada konsentrasi substrat, yaitu *tert*-butil bromida.
- 8) A. Reaksi adisi alkena dengan HBr mengikuti mekanisme  $\text{AdE}2$  dengan pembentukan zat antara berupa karbokation.
- 9) C. Reaksi adisi menggunakan hidroboron ( $\text{BH}_3$ ) berlangsung secara adisi syn yang akan menghasilkan molekul alkana dengan  $\text{BH}_2$  dan dengan H berada pada satu bidang yang sama (*cis*).
- 10) C. Reaksi adisi menggunakan  $\text{Br}_2$  berlangsung secara adisi anti dengan pembentukan zat antara berupa jembatan siklik ion boronium. Hasil reaksi berupa molekul alkana dengan kedua atom Br saling berseberangan (*trans*).

- 11) B. Anion  $t\text{-BuO}^-$  merupakan basa yang relatif kuat, tetapi merupakan nukleofil yang lemah mengingat efek sterik dari gugus-gugus dalam  $t\text{-BuO}^-$  cukup besar. Oleh karena itu, pada reaksi ini terjadi reaksi eliminasi menghasilkan 1-butena.
- 12) B. Anion  $\text{CH}_3\text{O}^-$  merupakan basa yang tidak relatif kuat, tetapi merupakan nukleofil yang cukup kuat. Oleh karena itu, pada reaksi ini terjadi reaksi substitusi menghasilkan bromobutana.
- 13) A. Reaksi eliminasi dengan basa kuat akan berlangsung dengan mekanisme E2. Pada reaksi dengan mekanisme ini, terjadi eliminasi anti, yaitu hidrogen yang dihilangkan berasal dari sisi yang berlawanan dengan gugus pergi ( $\text{Cl}^-$ ).
- 14) B. Aturan Zaitsev diterapkan terkait dengan stabilitas relatif alkena.
- 15) C. Reaksi alkena dengan hidrogen halida dan dengan keberadaan peroksida akan mengikuti mekanisme reaksi radikal.

### *Tes Formatif 2*

- 1) C. Laju reaksi  $\text{S}_\text{N}2$  dipengaruhi oleh konsentrasi substrat ataupun nukleofil ( $\text{NaN}_3$ ) dengan masing-masing berorde satu dan laju reaksi dapat dituliskan:  $v = [\text{CH}_3\text{I}][\text{NaN}_3]$ . Jika konsentrasi  $\text{NaN}_3$  dinaikkan dua kali lipatnya, laju reaksi menjadi  $v = [\text{CH}_3\text{I}][2\text{NaN}_3] = 2v$  sehingga laju reaksi akan lebih cepat dua kali lipatnya.
- 2) A. Laju reaksi  $\text{S}_\text{N}1$  hanya dipengaruhi oleh konsentrasi substrat ( $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ) dengan orde satu dan laju reaksi dapat dituliskan:  $v = [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ . Sementara itu, konsentrasi nukleofil tidak berpengaruh terhadap laju reaksi. Jika konsentrasi metanol dinaikkan dua kali lipatnya, laju reaksi akan tetap sama.
- 3) C. Reaksi  $\text{S}_\text{N}1$  terdiri atas dua tahapan reaksi dan reaksi yang bersifat eksotermik memiliki ciri energi bebas produk lebih kecil daripada energi bebas reaktan.
- 4) B. Reaksi  $\text{S}_\text{N}2$  hanya terdiri atas satu tahapan reaksi dan reaksi yang bersifat endotermik memiliki ciri energi bebas produk lebih tinggi daripada energi bebas reaktan.
- 5) D. Reaksi dengan konstanta kesetimbangan ( $K_{\text{eq}}$ ) tinggi ditandai dengan nilai  $\Delta G^\circ$  yang negatif, yaitu energi bebas produk lebih kecil daripada energi bebas reaktan.
- 6) A. Energi aktivasi reaksi didefinisikan sebagai perbedaan energi bebas Gibbs antara reaktan dan keadaan transisi.

- 7) B. Reaksi akan cepat terbentuk jika harga energi aktivasi yang harus dilalui reaktan pada tahapan penentu laju kecil. Laju reaksi akan semakin cepat jika pada tahapan kedua energi aktivasinya juga tidak besar sehingga mudah membentuk produk.
- 8) C. Reaksi dengan konstanta kesetimbangan ( $K_{eq}$ ) tinggi ditandai dengan nilai  $\Delta G^\circ$  yang negatif, yaitu energi bebas produk lebih kecil daripada energi bebas reaktan. Semakin negatif  $\Delta G^\circ$  semakin tinggi konstanta kesetimbangan ( $K_{eq}$ ).
- 9) B. Reaksi E1 terdiri atas dua tahapan reaksi dan reaksi yang bersifat eksotermik memiliki ciri energi bebas produk lebih kecil daripada energi bebas reaktan.
- 10) C. Karbokation tersier lebih stabil daripada karbokation sekunder dan primer.

## Glosarium

|                             |                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Adisi anti                  | : reaksi adisi ketika dua bagian pereaksi (X-Y) masing-masing menyerang ikatan rangkap dari arah yang berlawanan.                                                                                                          |
| Adisi anti-Markovnikov      | : reaksi adisi yang memiliki regioselektivitas berlawanan dengan yang diprediksikan berdasarkan aturan Markovnikov.                                                                                                        |
| Adisi elektrofilik          | : mekanisme reaksi adisi yang ditandai dengan serangan elektrofilik terhadap suatu ikatan tak jenuh.                                                                                                                       |
| Adisi nukleofilik           | : reaksi adisi yang khas terjadi pada kelompok gugus tak jenuh karbon heteroatom, misalnya aldehyd atau keton.                                                                                                             |
| Adisi syn                   | : reaksi adisi ketika dua bagian pereaksi (X-Y) masing-masing menyerang ikatan rangkap dari sisi yang sama.                                                                                                                |
| Aturan Markovnikov          | : pada adisi alkena tidak simetris dengan suatu pereaksi tidak simetris, bagian positif dari pereaksi tersebut menempati karbon ikatan rangkap yang memiliki jumlah hidrogen lebih banyak.                                 |
| Elektrofil                  | : spesi (bisa berbentuk ion atau senyawa) yang kekurangan elektron sehingga dapat bertindak sebagai asam Lewis atau akseptor pasangan elektron.                                                                            |
| Eliminasi bimolekuler (E2)  | : reaksi eliminasi yang dicirikan dengan proses serangan basa untuk mendeptonasi terjadi bersamaan dengan putusnya ikatan gugus pergi dengan substrat serta basa dan substrat terlibat dalam pembentukan keadaan transisi. |
| Eliminasi unimolekuler (E1) | : reaksi eliminasi yang dicirikan dengan lepasnya gugus pergi sehingga dihasilkan intermediat karbokation yang kemudian diikuti dengan serangan basa untuk mendeptonasi sehingga terbentuk ikatan tak jenuh.               |
| Gugus pergi                 | : atom/gugus fungsi (biasanya halida) yang lepas dari substrat akibat putusnya ikatan secara heterolitik.                                                                                                                  |

|                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Intermediet/zat antara           | : spesi transisi yang terbentuk selama reaksi kimia. Biasanya, zat ini bersifat tidak stabil sehingga mengalami reaksi lanjutan untuk membentuk produk. Tidak seperti keadaan transisi yang memiliki energi potensial maksimum, zat antara memiliki energi potensial minimum pada tahapan tersebut. |
| Ion arenium                      | : intermediet karbokation yang terbentuk karena adanya serangan elektrofil terhadap suatu senyawa aromatik pada reaksi substitusi elektrofilik aromatik.                                                                                                                                            |
| Karbanion                        | : karbon bermuatan negatif atau anion karbon.                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Karbokation                      | : karbon bermuatan positif atau kation karbon. Karbokation adalah spesi yang tidak stabil. Walaupun biasanya tidak dapat diisolasi, diyakini ia merupakan zat antara/intermediet dalam reaksi tertentu.                                                                                             |
| Keadaan transisi                 | : spesi yang terdapat pada titik energi maksimum dalam suatu tahapan mekanisme reaksi.                                                                                                                                                                                                              |
| Nukleofil                        | : spesi yang memiliki pasangan elektron bebas (PEB) dapat bertindak sebagai basa Lewis, atau donor pasangan elektron, sehingga tertarik kuat terhadap bagian yang bermuatan positif pada spesi yang lain.                                                                                           |
| Nukleofilitas                    | : ukuran reaktivitas dari suatu nukleofilik dalam reaksi substitusi nukleofilik.                                                                                                                                                                                                                    |
| Substitusi nukleofilik alifatik  | : reaksi ketika nukleofil menggantikan gugus pergi yang terikat pada karbon $sp^3$ . Substitusi nukleofilik alifatik dapat berlangsung dengan mekanisme $SN1$ atau $SN2$ .                                                                                                                          |
| Substitusi elektrofilik aromatik | : reaksi pada senyawa aromatik ketika spesi elektrofilik ( $E^+$ ) menyerang cincin aromatik dan menggantikan salah satu hidrogen.                                                                                                                                                                  |
| Substitusi nukleofilik aromatik  | : reaksi ketika nukleofil menggantikan gugus pergi yang terikat pada karbon cincin aromatik.                                                                                                                                                                                                        |

## Daftar Pustaka

- Allinger, N.L., M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, dan C.L. Stevens. (1986). *Organic Chemistry*. New York: Worth Publisher Inc.
- Clayden, J., N. Greeves, dan S. Warren. (2012). *Organic Chemistry*. Edisi kedua. Oxford: Oxford University Press.
- Fessenden, R.J., dan J.S. Fessenden. (1982). *Kimia Organik Jilid 2, terj.* A.H. Pudjaatmaka. Jakarta: Erlangga.
- Solomons, T.W.G. (1990). *Fundamentals of Organic Chemistry*. Edisi ketiga. New York: John Wiley & Sons.