

LAPORAN PMR-PS FMIPA UNHAS

HIBAH PEMBELAJARAN
PENULISAN MODUL PEMBELAJARAN

MATAKULIAH
KIMIA ORGANIK FISIS I



Oleh :
Dr. Firdaus, M.S

Dibiayai oleh DIPA Unhas Tahun 2009
Sesuai Surat Perjanjian Pelaksanaan Pekerjaan Penulisan
Modul Pembelajaran FMIPA Unhas No. 41/H4-LK.26/SP3-
UH/2009 Tanggal 22 Juni 2009

PROGRAM STUDI KIMIA JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
TAHUN 2009

Kata Pengantar

Pada awalnya definisi istilah “Kimia Organik Fisis” sebenarnya dapat meliputi sebagian besar ilmu pengetahuan kimia dan teori. Akan tetapi, sebagai judul bagi buku-buku yang sudah ada, istilah ini digunakan dalam pengertian yang lebih sempit untuk menyatakan mekanisme reaksi kimia organik dan efek perubahan-perubahan reaksi, terutama struktur reaktan pada reaktivitasnya dalam reaksi-reaksi.

Dalam beberapa tahun terakhir, konsep kimia organik telah mengalami perubahan yang besar. Mekanisme reaksi kimia organik sekarang membentuk bagian penting dalam pelajaran ilmu kimia di hampir semua universitas. Mahasiswa kimia organik menjadi lebih penasaran dan berkeinginan untuk mengetahui lebih jauh tentang mekanisme suatu reaksi. Sekarang ini ahli kimia terlibat dalam elucidasi mekanisme reaksi, dan menghasilkan laporan penelitian dan review yang berkembang secara eksponensial. Kendati pertumbuhan ini tertuju pada subyek namun tidak ada buku ajar pada tingkat lanjut yang mencakup semua perkembangan kimia yang baru.

Buku ini dibuat secara khusus untuk mahasiswa kimia S1 semester 3 dan S2 dengan harapan bahwa mahasiswa pada level tersebut telah mempunyai dasar yang memadai dalam bidang kimia. Akan tetapi, karena cakupan buku ini cukup luas dan penyajiannya sederhana maka dapat pula diharapkan agar mahasiswa pada semua tingkatan juga dapat mengambil manfaat dari buku ini.

Keberadaan buku ini tidak terlepas dari campur tangan berbagai pihak, oleh karena itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada semua pihak yang membantu sehingga penyusunan buku dapat terselesaikan, terutama pihak DIKTI yang berkenan mendanainya melalui proyek “Peningkatan Manajemen dan Relevansi Program Studi” (PMR-PS).

Makassar, September 2009

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
Kata Pengantar	i
Dafra Isi	ii
BAB I. IKATAN KIMIA TERLOKALISASI	1
I.1 Kovalensi dan Struktur Molekul	1
I.1.1 Model ikatan valensi (<i>Valence bond</i> , VB)	1
I.1.2 Model Orbital Molekul (MO)	3
I.1.3 Multivalensi	5
I.1.4 Hibridisasi	5
I.1.5 Ikatan dalam Senyawa Karbon	6
I.1.6 Ikatan Rangkap	6
I.2 Struktur Elektronik Molekul	8
I.2.1 Struktur Lewis	8
I.2.2 Elektronegativitas	10
I.2.3 Karakter Ionik Molekul Kovalen	13
I.2.4 Induksi dan Efek Medan	15
I.2.5 Panjang ikatan	18
I.2.6 Sudut Ikatan	19
I.2.7 Energi Ikat	20
I.2.8 Moment Dipole Permanen dan Terinduksi	22
BAB II. IKATAN KIMIA DELOKAL	25
II.1 Ikatan Delokal dan Resonansi	25
II.2 Panjang Ikatan dan Energi Ikat dalam Senyawa yang mengandung Ikatan Delokalisasi	26
II.3 Jenis Molekul yang Mempunyai Ikatan Delokal	27
II.4 Aturan-Aturan Resonansi	32
II.5 Efek Resonansi	37
II.6 Rintangan Sterik Resonansi	38
II.7 Ikatan $p\pi-d\pi$, <i>Ylides</i>	38
II.8 Tautomeri	40
II.8.1 Tautomeri keto-enol	40
II.8.2 Tautomeri pergeseran proton yang lain	42

BAB III. AROMATISITAS	45
III.1 Diatropik dan Aromatisitas	45
III.1 Cincin Anggota Enam	46
III.2 Cincin Beranggota Lima, Tujuh, dan Delapan	49
III.3 Sistem Aromatik dengan Jumlah Elektron Selain Enam ...	52
III.4 Persamaan Hammett	53
III.4 Persamaan Taft-Ingold	58
BAB IV. KARBOKATION, KARBANION, RADIKAL BEBAS, KARBEN, DAN NITREN	61
IV.1 Spesies Karbon Bervalensi Dua atau Tiga	61
IV.1.1 Tatanama	61
IV.2 Karbokation	62
IV.2.1 Tatanama	62
IV.2.2 Kestabilan dan struktur	62
IV.2.3 Pembentukan dan reaksi karbokation	67
IV.3 Karbanion	69
IV.3.1 Kestabilan dan Struktur	69
IV.3.2 Struktur senyawa organologam	74
IV.3.3 Pembentukan dan reaksi karbanion	76
IV.4 Radikal Bebas	77
IV.4.1 Kestabilan dan struktur	77
IV.4.2 Pembentukan dan reaksi radikal bebas	80
IV.5 Ion radikal	82
IV.6 Karben	83
IV.6.1 Kestabilan dan Struktur	83
IV.6.2 Pembentukan dan reaksi karben	85
IV.7 Nitren	88
BAB V. MEKANISME DAN METODE PENENTUANNYA	91
V.1 Mekanisme Reaksi dan Fakta	91
V.2 Energi Reaksi	91
V.3 Jenis-Jenis Mekanisme	93
V.4 Jenis-Jenis Reaksi	94
V.5 Persyaratan Termodinamik untuk Reaksi	95

V.6 Persyaratan Kinetik Reaksi	98
V.7 Kontrol Kinetik dan Kontrol Termodinamik	101
V.8 Postulat Hammond	101
V.9 Metode Penentuan Mekanisme	102
V.9.1 Isolasi dan identifikasi produk	102
V.9.2 Penentuan persentase spesies-antara	104
V.9.3 Studi Katalis	107
V.9.4 Penandaan Isotop	107
V.9.5 Fakta Stereokimia	111
V.9.6 Fakta kinetik	113
V.9.7 Entropi aktivasi dan mekanisme	115
DAFTAR PUSTAKA	119

BAB I

IKATAN KIMIA TERLOKALISASI

Sasaran Pembelajaran: Menjelaskan tentang ikatan kimia kovalen dan struktur kimia molekul organik.

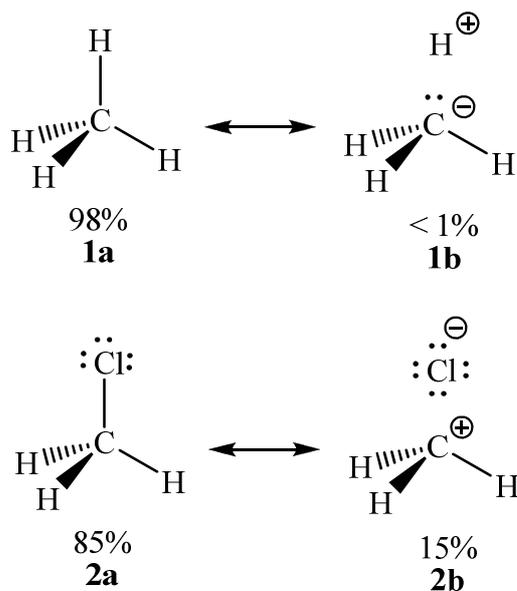
I.1 Kovalensi dan Struktur Molekul

Pengertian tentang reaktivitas kimia dimulai dengan pengertian ikatan kimia, yakni gaya yang membuat sekumpulan atom-atom tertentu (lebih dikenal dengan molekul) sehingga lebih stabil daripada yang lain. Berdasarkan hal tersebut maka reaksi kimia atau perubahan ikatan dapat didekati dan dijadikan teori kimia organik yang rasional dan konsisten. Ada dua acuan pokok yang dapat dikutip untuk mengerti tentang ikatan kimia. Pertama adalah pengenalan pasangan elektron ikatan kovalen oleh Lewis dan Langmuir pada tahun 1919. Menurut konsep ini, elektron-elektron valensi berpasangan bersama sehingga menghasilkan konfigurasi kulit terisi dan elektron-elektron tersebut dipandang berlokasi terutama dalam ruang antar inti. Untuk unsur-unsur periode kedua yang hampir seluruhnya merupakan penyusun senyawa organik, unsur-unsur ini menjadi oktet ($2s^2, 2p^6$); dan untuk hidrogen adalah $1s^2$. Kedua adalah pengertian yang dibuat dengan memasukkan mekanika kuantum ke dalam kimia yang diikuti dengan uraian tentang orbital molekul ikatan dalam molekul hidrogen oleh Heitler dan London. Pendekatan ini menggantikan konsep elektron terlokalisasi dan memuluskan jalan kepada pengertian kuantitatif ikatan; meliputi perhitungan energi ikatan, panjang ikatan optimum, dan geometri.

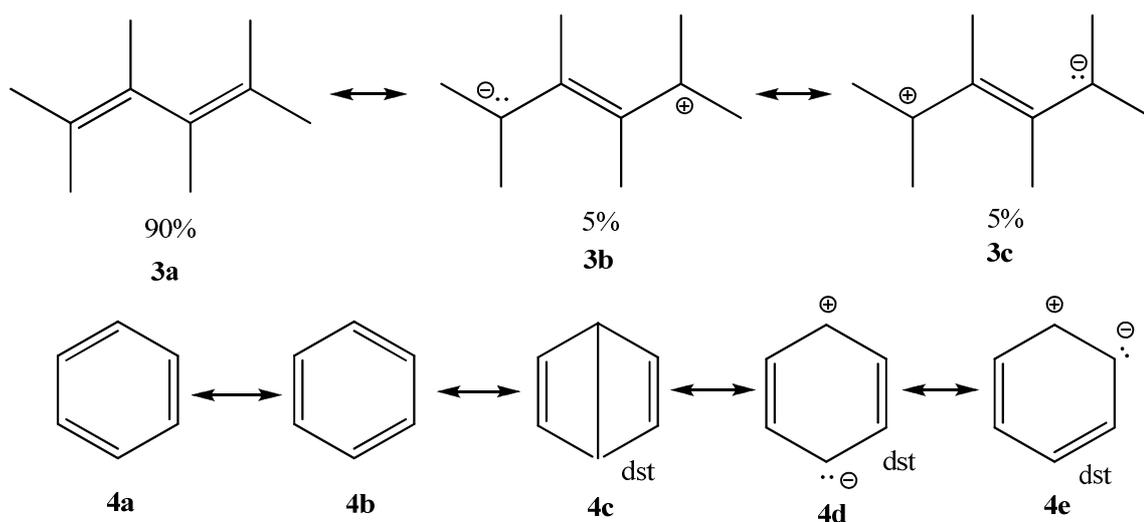
I.1.1 Model ikatan valensi (*Valence bond, VB*)

Suatu molekul mengandung atom-atom tertentu yang berlokasi di dalam ruang. Salah satu bagian molekul yang tentu posisinya dapat ditentukan adalah inti atom (diperoleh melalui anpat alisis difraksi sinar-X oleh kristal), sedangkan bagian yang tidak dapat ditentukan adalah elektron ikatan yang posisinya berubah kemudian diikuti penambahan elektron tersebut ke salah satu atom. Bagian ini tidak boleh diabaikan karena hasil dari perubahan tersebut adalah suatu struktur penyumbang (atau *canonical structure*) yang dianggap sebagai penyumbang dalam hal yang dapat diukur seperti energi terhadap struktur nyata. Molekul tersebut dikenal sebagai suatu hibrida resonansi dari berbagai struktur penyumbang yang hanya berbeda dalam hal distribusi elektron valensi, dan dinyatakan dengan anak panah ganda (\leftrightarrow). Meskipun menjelaskan dari segi

energi molekul diperlukan banyak struktur penyumbang, tapi sering pula ditemukan satu struktur ikatan valensi yang dibuat sudah cukup untuk digunakan menjelaskan data kualitatif molekul. Sebagai contoh, metana dapat dinyatakan sebagai struktur **1a** dan kontribusinya dalam menjelaskan mekanisme reaksi diabaikan dari struktur **1b**. Di pihak lain, dalam menjelaskan kepolaran klorometana, struktur **2a** tidak cukup untuk digunakan, perlu sumbangan dari struktur **2b**.



Interaksi antara sistem- π tetangga sering dinyatakan resonansi. Resonansi memerlukan dua atau lebih struktur ikatan valensi dalam menggambarkan suatu molekul.



Sumbangan struktur **3b** dan **3c** buta-1,3-diena menjelaskan lebih pendeknya dan karakter ikatan rangkap dua ikatan C2-C3, sedangkan sejumlah struktur penyumbang

yang terlibat dalam menggambarkan struktur ikatan valensi senyawa benzena (4) adalah suatu gambaran sifat simetri kelipatan-enamnya yang mana hal ini tidak tampak bila hanya digambarkan dengan salah satu struktur tunggal.

Kelemahan dari sistem ini dalam menggambarkan secara kualitatif struktur molekul adalah kurang kompaknya struktur-struktur tersebut. Akibatnya, bilamana diperlukan penekanan pada sifat-sifat tertentu maka diperlukan penulisan struktur ikatan valensi tunggal yang utama yang merupakan gabungan dari sejumlah struktur senyawa yang dimaksud.

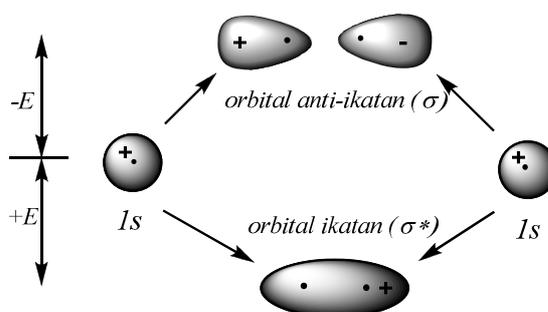
I.1.2 Model Orbital Molekul (MO)

Permasalahan distribusi elektron muncul dari penghitungan penyelesaian yang diizinkan untuk persamaan mekanika kuantum Schrodinger, yang mana masing-masing penyelesaian dikenal sebagai sebuah orbital molekul (MO) dan berkaitan dengan keadaan energi tertentu dan distribusi pasangan elektron. Di dalam metode orbital molekul, ikatan dipandang terbentuk dari overlap orbital-orbital atom. Ketika ada sejumlah orbital atom overlap, orbital-orbital tersebut hilang dan terganti oleh orbital baru dengan yang sama. Orbital-orbital baru yang terbentuk disebut dengan orbital molekul. Orbital molekul berbeda dengan orbital atom. Orbital molekul meliputi kedua atau lebih inti atom, sedangkan orbital atom hanya meliputi satu inti atom. Di dalam ikatan terlokalisasi, jumlah orbital atom yang overlap adalah dua (masing-masing terisi satu elektron) sehingga menghasilkan dua orbital molekul. Satu dari orbital-orbital tersebut mempunyai energi lebih rendah daripada energi orbital atom asalnya, dan disebut orbital ikatan. Orbital molekul yang lain mempunyai energi yang lebih tinggi daripada orbital asalnya disebut orbital anti-ikatan.

Pada pengisian orbital dengan elektron, orbital berenergi rendah terisi lebih dulu. Oleh karena orbital molekul ikatan yang baru terbentuk mampu menampung dua elektron maka kedua elektron dari masing-masing orbital atom asalnya sekarang dapat menempati orbital ikatan tersebut. Dalam keadaan dasar, orbital anti-ikatan tidak berisi elektron. Semakin overlap yang terjadi semakin ikatannya, meskipun total overlap dibatasi oleh tolakan inti satu sama lain.

Orbital anti-ikatan mempunyai satu *node* di antara inti-inti, praktis tidak ada elektron di dalam daerah tersebut sehingga orbital ini tidak dapat diharapkan untuk mengikat sangat baik. Orbital molekul yang terbentuk melalui overlap dua orbital ketika pusat kerapatan elektron sesumbu dengan kedua inti disebut orbital σ (sigma) dan

disebut ikatan σ . Orbital anti-ikatan yang menyertainya ditandai dengan σ^* . Orbital σ tidak hanya terbentuk dari overlap dua orbital s tetapi dapat juga melalui overlap orbital atom jenis yang lain (s , p , d , atau f), apakah antara orbital-orbital yang sama atau orbital-orbital yang berbeda, yang penting adalah overlap terjadi dari bagian orbital yang bertanda sama.



Gambar 1.1 Overlap dua orbital $1s$ menghasilkan orbital σ dan σ^*

Orbital sering ditandai dengan sifat-sifat simetrinya. Orbital σ hidrogen kerap kali ditulis ψ_g . Huruf g menandai *gerade*. Orbital *gerade* adalah orbital yang tandanya tidak akan berubah bila dicerminkan melalui pusat simetrinya. Orbital σ^* adalah *ungerade* (diberi simbol ψ_u). Orbital *ungerade* berubah tanda bila dicerminkan melalui pusat simetrinya.

Dalam perhitungan orbital molekul, suatu fungsi gelombang dirumuskan sebagai suatu kombinasi linier orbital-orbital atom yang telah overlap. Metode ini acap kali disebut kombinasi linier orbital atom (LCAO).

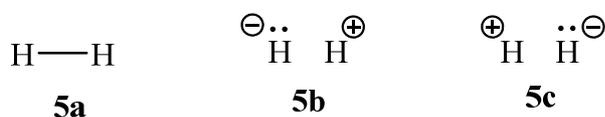
$$\psi = C_A\psi_A + C_B\psi_B \dots\dots\dots (1.1)$$

Fungsi ψ_A dan ψ_B adalah fungsi orbital-orbital atom A dan B, C_A dan C_B menyatakan faktor bobot.

Di dalam metode ikatan valensi, suatu fungsi gelombang dituliskan untuk masing-masing dari berbagai struktur elektronik yang memungkinkan dimiliki oleh suatu molekul (masing-masing struktur disebut suatu bentuk kanonik), dan total ψ diperoleh melalui penjumlahan sejumlah struktur kanonik yang tampak masuk akal, masing-masing dengan faktor bobotnya.

$$\psi = C_A\psi_A + C_B\psi_B + \dots \dots\dots (1.2)$$

Sebagai contoh bentuk kanonik molekul hidrogen:

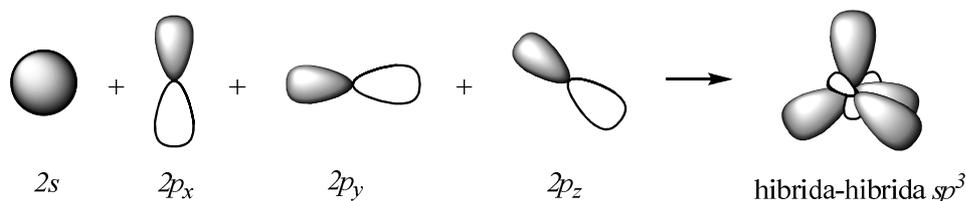


I.1.3 Multivalensi

Suatu atom univalensi hanya mempunyai satu orbital yang bersedia untuk berikatan, tapi atom-atom dengan dua valensi atau lebih harus membentuk ikatan dengan menggunakan paling sedikit dua orbital. Atom oksigen mempunyai dua orbital setengah penuh membuat atom tersebut bervalensi dua. Orbital tersebut membentuk ikatan tunggal melalui overlap dengan orbital dua atom lain. Berdasarkan prinsip overlap maksimum, inti dua atom yang lain seharusnya membentuk sudut ikatan 90° dengan inti oksigen karena dua orbital yang tersedia pada oksigen adalah orbital p yang saling tegak lurus satu sama lain. Hal yang serupa, seharusnya dapat diharapkan bahwa nitrogen yang mempunyai tiga orbital p yang saling tegak lurus harus mempunyai 90° jika membentuk tiga ikatan. Akan tetapi bukan sudut-sudut ikatan tersebut yang teramati. Sudut ikatan di dalam air adalah $104^\circ 27'$, dan di dalam amoniak adalah $106^\circ 46'$. Untuk alkohol dan eter, sudut ikatannya sedikit lebih besar. Hal ini akan dibicarakan dalam bahasan selanjutnya.

I.1.4 Hibridisasi

Suatu atom karbon yang berikatan dengan empat atom lain jelas tidak menggunakan satu orbitas atom $2s$ dan tiga orbital atom $2p$ karena hal itu akan mengarah pada pembentukan tiga ikatan dengan arah orientasi saling tegak lurus dan satu ikatan yang tidak mempunyai arah orientasi. Padahal dalam kenyataannya sebagai contoh dalam metana, empat ikatan C-H diketahui identik dan simetris (tetrahedral) dengan orientasi arah bersudut $109^\circ 28'$ satu sama lain. Kenyataan ini dapat dijadikan sebagai dasar pengaturan kembali orbital atom $2s$ dan $2p$ sehingga menghasilkan empat orbital baru yang identik yang mampu membentuk ikatan yang lebih kuat. Orbital-orbital yang baru ini diketahui sebagai orbitas atom hibrida sp^3 , dan proses pembentukannya disebut hibridisasi.



Gambar 1.2 Hibridisasi orbital $2s$ dengan $2p$

Perlu ditekankan di sini bahwa hibridisasi adalah suatu pemikiran dan perhitungan matematik, bukan kenyataan fisik.

Hal yang serupa, pengaturan ulang perlu dipertimbangkan jika suatu atom karbon berikatan dengan tiga atom lain. Sebagai contoh pada etena (etilen), tiga orbital atom hibrida sp^2 berada dalam satu bidang dan mempunyai orientasi sudut 120° (hibridisasi trigonal datar). Hal yang terakhir adalah bilamana suatu atom karbon berikatan dengan dua atom lain seperti dalam etuna (asetilen). Dua orbital hibrid atom sp berada pada orientasi 180° satu sama lain (hibridisasi digonal).

I.1.5 Ikatan dalam Senyawa Karbon

Pembentukan ikatan antara dua atom digambarkan dengan kemajuan overlap orbital-orbital atom yang membentuk ikatan. Semakin besar kemungkinan beroverlap semakin kuat pula ikatan yang terbentuk. Kekuatan relatif overlap antara orbital-orbital atom telah dihitung telah sebagai berikut:

$$s = 1,00 \quad p = 1,72 \quad sp = 1,93 \quad sp^2 = 1,99 \quad sp^3 = 2,00$$

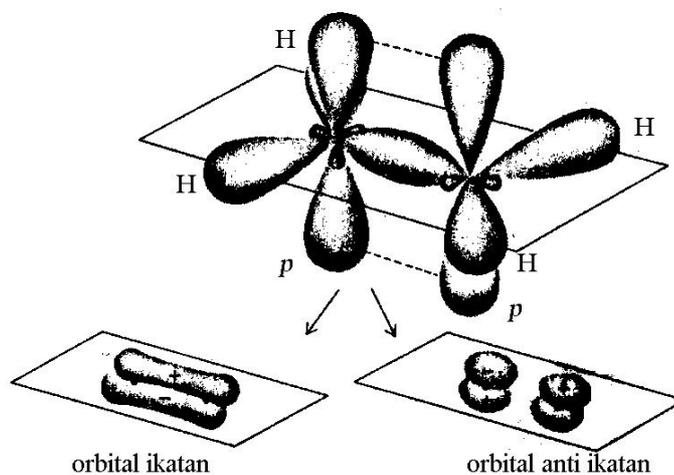
Berdasarkan nilai tersebut di atas maka jelas penggunaan orbital atom sp^3 dalam pembentukan molekul metana akan menghasilkan ikatan yang lebih kuat.

I.1.6 Ikatan Rangkap

Apabila molekul etilena ditinjau menurut konsep orbital molekul, karbon dalam dalam molekul tersebut menggunakan orbital sp^2 untuk membentuk ikatan dengan tiga atom yang lain. Orbital sp^2 muncul dari hibridisasi $2s^1$, $2p_x^1$, dan $2p_y^1$. Masing-masing karbon etilena mengikat tiga atom melalui ikatan σ ; satu ke setiap atom hidrogen, dan satu ke karbon yang lain. Masing-masing atom karbon mempunyai satu elektron pada orbital $2p_z$, dan berdasarkan prinsip tolakan maksimum maka orbital tersebut tegak lurus terhadap bidang orbital-orbital sp^2 . Dua orbital $2p_z$ yang paralel dapat overlap secara menyamping menghasilkan dua orbital hibrida baru, yakni orbital ikatan π dan orbital anti-ikatan π^* . Orbital σ berbentuk elipsoid dan simetris disekitar sumbu C-C.

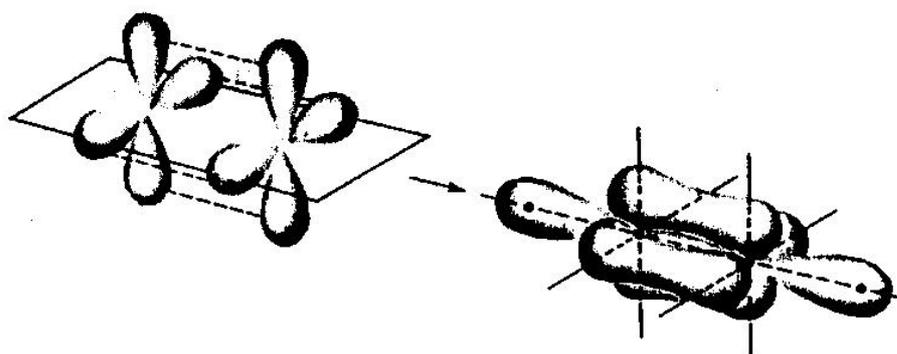
Orbital π dalam bentuk dua elipsoid, satu di atas dan satu di bawah. Bidangnyanya sendiri menyatakan *node*. Untuk mempertahankan overlap orbital p tetap maksimum, orbital-orbital tersebut harus paralel. Ini berarti bahwa rotasi bebas di sekitar ikatan rangkap tidak dimungkinkan. Keenam atom pada sistem ikatan rangkap terletak dalam satu bidang dengan sudut kurang lebih 120° . Ikatan rangkap dua lebih pendek daripada ikatan tunggal dari atom yang sama karena kestabilan maksimum dicapai apabila

overlap orbital-orbital p semaksimal mungkin. Ikatan rangkap dua karbon-oksigen dan karbon-nitrogen juga serupa, terdiri satu ikatan σ dan satu ikatan π .



Gambar 1.3 Overlap orbital-orbital p menghasilkan ikatan π dan π^*

Di dalam senyawa ikatan rangkap tiga, karbon hanya mengikat dua atom lain dan oleh karenanya karbon tersebut berhibridisasi sp . Hal ini berarti bahwa keempat atom terletak dalam satu garis lurus. Masing-masing atom karbon mempunyai dua orbital p yang terisi satu elektron. Orbital-orbital tersebut tegak lurus satu sama lain dan terhadap sumbu C-C. Satu ikatan rangkap tiga terdiri atas satu orbital σ dan dua orbital π . Hal yang serupa ditemukan dalam ikatan rangkap tiga karbon dengan nitrogen.



Gambar 1.4 Overlap orbital p dalam ikatan rangkap tiga. Untuk lebih jelasnya maka pada gambar sebelah kiri, orbital σ dihapus; tapi gambar kanan, semuanya orbital ikatan diperlihatkan

Ikatan rangkap dua dan tiga hanya penting untuk unsur-unsur periode kedua yakni karbon, nitrogen, dan oksigen. Untuk unsur-unsur periode ketiga, ikatan rangkap jarang

terbentuk dan senyawa-senyawa yang mengandung ikatan rangkap umumnya tidak stabil karena orbital p yang akan membentuk ikatan rangkap saling berjauhan sehingga overlapnya kurang. Hanya ikatan rangkap C=S yang penting dari unsur periode ketiga, dan senyawa yang mengandung ikatan C=S jauh kurang stabil dibanding dengan senyawa C=O.

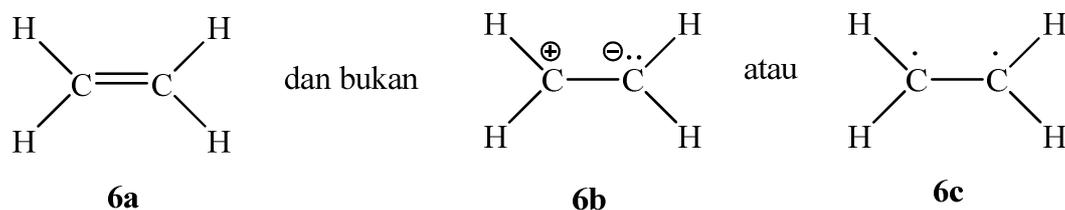
I.2 Struktur Elektronik Molekul

I.2.1 Struktur Lewis

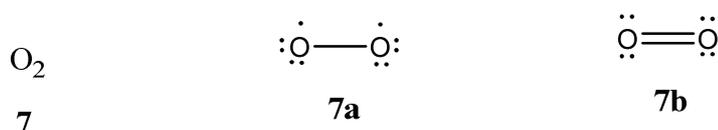
Struktur molekul, ion, atau radikal bebas yang hanya mempunyai elektron terlokalisasi dimungkinkan ditulis dengan suatu rumus yang memperlihatkan letak elektron-elektronnya, dan disebut struktur Lewis. Rumus ini hanya memperlihatkan elektron valensi, baik yang ditemukan dalam ikatan kovalen yang menghubungkan dua atom, ataupun sebagai elektron bebas. Struktur suatu molekul harus dituliskan dengan benar karena posisi elektron dapat berubah di dalam suatu reaksi, dan penting untuk mengetahui posisi awal elektron sebelum menelusuri ke mana berpindahannya. Untuk dapat menuliskan rumus elektronik suatu molekul dengan benar maka perlu menerapkan aturan-aturan sebagai berikut:

1. Jumlah total elektron valensi di dalam molekul (atau ion atau radikal bebas) harus merupakan jumlah elektron kulit valensi atom-atom yang berkontribusi kepada molekul, ditambah dengan muatan negatif atau dikurangi dengan muatan positif bagi ion-ion. Jadi untuk H_2SO_4 , ada 2 (satu untuk setiap hidrogen) + 6 (untuk sulfur) + 24 (6 untuk setiap oksigen) = 32; sedangkan untuk SO_4^- , jumlahnya juga 32 karena masing-masing atom berkontribusi 6 ditambah 2 untuk muatan negatif.
2. Setelah jumlah elektron valensi dipastikan, perlu untuk selanjutnya menentukan elektron-elektron yang ditemukan dalam ikatan kovalen dan yang tidak digunakan untuk berikatan (baik dalam keadaan berpasangan ataupun tunggal). Atom-atom unsur periode kedua (B, C, N, O, dan F) dapat mempunyai 8 elektron valensi, walaupun di dalam beberapa hal atom-atom tersebut hanya mempunyai 6 atau 7 elektron valensi. Semua atom-atom periode kedua di atas selalu ingin memiliki 8 elektron valensi. Kondisi demikian disebut kondisi oktet, dan umumnya memiliki energi yang lebih rendah.

Sebagai contoh:



Ada beberapa pengecualian. Dalam hal molekul O_2 , struktur **7a** memiliki energi yang lebih rendah daripada struktur **7b**.



Unsur-unsur periode ketiga (Al, Si, P, S, dan Cl) dapat memiliki 10 elektron valensi karena unsur-unsur tersebut dapat menggunakan orbital d yang kosong. Sebagai contoh: PCl_5 dan SF_6 adalah senyawa yang stabil. Dalam SF_6 , satu elektron s dan satu elektron p_x dipromosikan dari keadaan *ground state* ke orbital d yang kosong; dan enam orbital hibrida sp^3d^2 dihasilkan, dan titik sudut oktahedral.

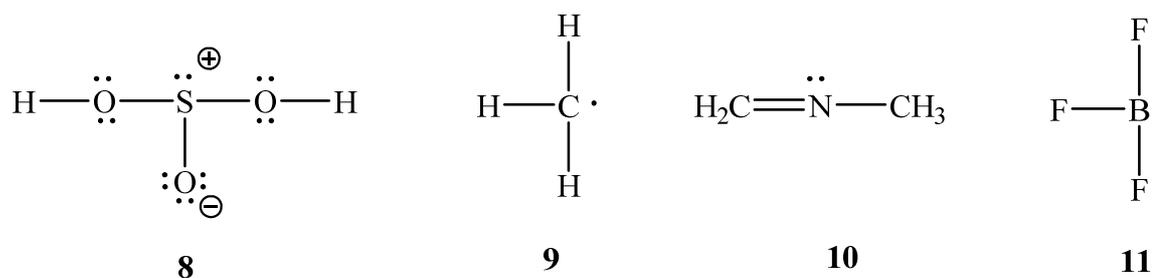
3. Biasanya perlu memperlihatkan muatan formal masing-masing atom.

$$\text{Muatan formal} = (\Sigma e^- \text{ valensi atom bebas}) - \left(\Sigma e^- \text{ bebas} + \frac{1}{2} \Sigma e^- \text{ ikatan} \right)$$

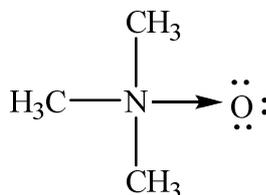
(1.3)

Total muatan formal pada semua atom-atom sama dengan muatan molekul secara keseluruhan.

Contoh struktur elektronik: (pasangan elektron ikatan dinyatakan dengan sebuah garis, dan elektron bebas dinyatakan dengan titik).



Suatu ikatan kovalen koordinasi dinyatakan dengan anak panah, dan kedua elektron yang demikian berasal dari atom yang sama, yakni ikatan dapat dipandang sebagai hasil overlap orbital terisi dua elektron dengan orbital kosong. Jadi trimetilamin oksida akan dinyatakan dengan rumus:



Untuk suatu ikatan kovalen koordinasi, hukum-hukum yang menyertai muatan formal telah dirubah sehingga kedua elektron berlaku untuk atom donor dan atom penerima. Jadi atom nitrogen dan oksigen dalam metilamin oksida tidak melahirkan muatan formal.

I.2.2 Elektronegativitas

Elektronegativitas adalah suatu konsep yang dimunculkan oleh kimiawan sebagai hasil pengembangan dari fenomena moment dipole permanen yang ditimbulkan oleh molekul-molekul asimetris. Elektronegativitas didefinisikan sebagai tenaga laten dari suatu atom dalam suatu molekul untuk menarik elektron. Konsep ini tergantung pada teori struktur kimia organik modern untuk menginterpretasi beberapa sifat seperti: kekuatan keasaman dan kebasaan, panjang ikatan kimia, karakter ionik, volatilitas, kelarutan, potensial redoks, kekuatan ikatan hidrogen, dan lain-lain.

Beberapa metode yang telah diusulkan untuk menetapkan skala elektronegativitas atom-atom namun yang paling luas penggunaannya adalah skala Pauling yang mana skala ini berdasar pada data termodinamika. Pauling memikirkan bahwa adalah layak untuk mengharapkan energi suatu ikatan A-B dari rata-rata aritmetika energi ikatan molekul simetri A-A dan B-B. Tentu saja hal ini dapat dipenuhi jika atom A dan B cukup mirip.

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

Jika elektronegativitas A dan B berbeda maka kerapatan elektron ikatan kovalen akan tidak simetris, tetapi lebih tinggi di dekat atom yang berelektronegativitas lebih besar sehingga pada atom ini dihasilkan muatan parial negatif, dan pada atom yang lain dihasilkan muatan positif.



Jadi, ikatan kovalen tersebut mengandung karakter ionik, dan tarikan Coulombik antara muatan-muatan yang berlawanan membuat ikatan menjadi lebih kuat daripada jika ikatan dalam kovalen murni. Oleh karenanya energi ikatan yang teramati E_{AB} akan lebih besar daripada rata-rata aritmatika energi ikat A_2 dan B_2 . Untuk menghitung perbedaan ini, Pauling menggunakan persamaan:

$$\Delta_{AB} = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

Persamaan ini digunakan untuk menyusun skala elektronegativitas relatif. Perlu diketahui bahwa Δ_{AB} adalah ekuivalen dengan panas yang dikeluarkan dari reaksi jika zat semuanya dalam keadaan gas.



Seperti batasan pada persamaan Δ_{AB} , Δ adalah energi ionik tambahan (ekstra) dari ikatan kovalen $A - B$ dan selalu positif. Namun, dalam beberapa hal, sebagai contoh adalah alkali hidrida, Δ yang terhitung adalah negatif. Pauling kemudian mengusulkan bahwa jika rata-rata aljabar energi ikat diganti dengan rata-rata geometrik, maka harga Δ positif untuk semua hal.

$$\Delta'_{AB} = E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}} \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

Oleh karena Δ_{AB} muncul dari perbedaan elektronegativitas A dan B, maka layak untuk membuat persamaan Δ_{AB} sebagai fungsi dari perbedaan elektronegativitas.

Tabel 1.1 Elektronegativitas relatif atom beberapa unsur-unsur menurut Pauling

H 2,1	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
	Sc 1,3	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
	Y 1,2	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5

Sumber: Ferguson, 1963; halaman 175

Pauling juga menemukan suatu hubungan yang layak antara perbedaan elektronegativitas $X_A - X_B$ dengan Δ_{AB} sesuai dengan persamaan:

$$X_A - X_B = \sqrt{\Delta_{AB}} \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

Dan dalam hubungannya dengan energi ikat, akan memberikan

$$X_A - X_B = \sqrt{\frac{E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AB} + E_{BB})}{23}} \dots\dots\dots (1.9)$$

Di sini energi ikat dinyatakan dalam elektron volt (eV).

Lebih lanjut, jika satu unsur dipilih sebagai pembanding (katakanlah hidrogen) maka elektronegativitas unsur-unsur lain dapat ditentukan. Melalui Persamaan 1.9 dan dengan memilih harga untuk $X_A = 2,1$, Pauling telah menentukan elektronegativitas beberapa unsur seperti dapat terlihat pada Tabel 1.1. Dengan menggunakan data baru entalpi dan perbaikan harga energi ikat, elektronegativitas beberapa unsur telah dihitung ulang dengan prosedur Pauling. Harga-harga ini diberikan pada Tabel 1.2

Tabel 1.2 Harga Elektronegatifitas untuk beberapa unsur bagian atas adalah harga yang diperoleh berdasarkan metode Rochow, sedangkan bagian bawah adalah harga yang diperoleh berdasarkan metode Pauling.

H																
2,1																
2,20																
Li	Be											B	C	N	O	F
0,97	1,47											2,01	2,50	3,07	3,50	4,10
0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
1,01	1,23											1,47	1,74	2,06	2,44	2,83
0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,91	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21
0,82	0,95	1,22	1,33	..	2,16	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	..	2,66
Cs	Ba	†	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,86	0,97		1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,55	1,44	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,90
0,79	0,89		2,36	2,20	2,28	2,54	2,00	2,00	2,33	2,02
Fr	Ra	‡														
†	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14
	1,10	1,12	1,13	1,14	..	1,17	..	1,20	..	1,22	1,23	1,24	1,25	..	1,27	
‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu										
	1,00	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22										
	1,38	1,38	1,28										

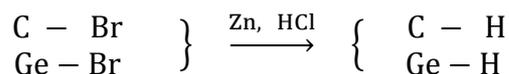
* Kumpulan nilai yang di posisi atas berdasarkan elektrostatis, kumpulan nilai yang ada di posisi bawah adalah berdasarkan termokimia

Sumber: Ferguson, 1963; halaman 179

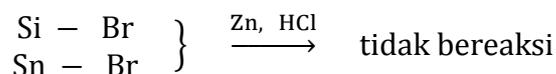
Pada Tabel 1.2, terdapat pula harga elektronegativitas beberapa unsur yang telah dihitung dengan menggunakan prosedur Rochow, yaitu berdasarkan elektrostatik. Prosedur Rochow tidak dibicarakan disini. Namun, bagaimanapun juga, data elektronegativitas yang diperoleh melalui metode Rochow adalah lebih baik. Sebagai bukti adalah sebagai berikut:

$\text{C} - \text{H}$ dan $\text{Ge} - \text{H}$ bereaksi dengan Li masing-masing membentuk C_3Li dan Ge_3Li , sedangkan reaksi Si dan Sn dengan Li masing-masing menghasilkan Si dan Sn . Ini berarti bahwa ikatan $\text{C} - \text{H}$ dan $\text{Ge} - \text{H}$ jauh lebih polar dari pada ikatan $\text{Si} - \text{H}$ dan $\text{Sn} - \text{H}$ (dengan H positif). Hal ini dapat diharapkan demikian jika elektronegativitas C dan Ge jauh lebih besar dari pada Si dan Sn. Pada Tabel 1.2 juga tampak bahwa harga elektronegativitas dengan metode Rochow terlihat memberikan elektronegativitas antara C dan Ge dengan Si dan Sn yang cukup besar.

Bukti lain dari ketetapan metode Rochow dapat dilihat dalam reaksi berikut :



tetapi



1.2.3 Karakter Ionik Molekul Kovalen

Telah diketahui bahwa di dalam ikatan $A - B$ dimana A dan B mempunyai perbedaan elektronegativitas, maka ikatan tersebut kovalen murni. Sebagai contoh kita gunakan asam klorida.

Teori ikatan valensi menyuguhkan struktur senyawa asam klorida dengan mempostulatkan bahwa ada struktur dari senyawa tersebut tidaklah kovalen murni. Sebagai contoh kita gunakan asam klorida.

Teori ikatan valensi menyuguhkan struktur senyawa asam klorida dengan mempostulatkan bahwa ada struktur dari senyawa tersebut, satu kovalen murni dan satu ionik murni.

Struktur sebenarnya adalah hibrida resonansi antara dua batas ini. Fungsi gelombangnya adalah

$$\psi = \psi_{\text{kovalen}} + a \psi_{\text{ionik}} \dots\dots\dots (1.10)$$

disini a menyatakan persentase karakter ionik.

Pauling telah mengembangkan suatu persamaan hubungan karakter ionik suatu senyawa hydrogen halida dengan perbedaan elektronegativitas atom-atom dalam senyawa tersebut, yaitu:

$$\% \text{ karakter ionik} = 0,16 (X_A - X_B) + 0,035 (X_A - X_B)^2 \quad \dots\dots (1.11)$$

Di sini X_A dan X_B adalah elektronegativitas atom A dan atom B. Tabel 1.3 memberikan persentase karakter ionik untuk beberapa ikatan atom-atom yang berbeda elektronegativitas.

Tabel 1.3 Persen karakter ionik untuk elektronegativitas berbeda

$X_A - X_B$	Persen Karakter Ionik	$X_A - X_B$	Persen Karakter Ionik
0,2	3	1,8	40
0,4	7	2,0	46
0,6	11	2,2	52
0,8	15	2,4	59
1,0	20	2,6	65
1,2	24	2,8	72
1,4	29	3,0	80
1,6	35	3,2	87

Sumber: Ferguson, 1963; halaman 194

Walaupun Tabel 1.3 memberikan gambaran semi kuantitatif, tapi data tersebut hanya digunakan untuk menentukan apakah suatu ikatan lebih bersifat ionik atau kovalen. Tabel 1.3 meramalkan bahwa CsF lebih bersifat ionik dan ternyata betul; namun Tabel ini pula meramal bahwa ikatan dalam SiF_4 dan SnF_4 mempunyai karakter ionik yang kira-kira sama; tetapi berdasarkan titik didihnya, SiF_4 ($t_d = -90^\circ$) adalah lebih kovalen dan SnF_4 ($t_d = 705^\circ$) adalah lebih ionik. Rupanya faktor perbedaan jari-jari ioniklah yang lebih dominan di sini. Dengan demikian cukup banyak parameter yang ikut berpengaruh dalam menentukan karakter ionik suatu senyawa.

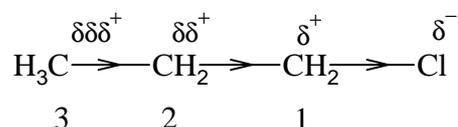
Fajans mengamati persen karakter ionik suatu senyawa dari sudut yang berlawanan dengan Pauling. Fajan memikirkan faktor yang membuat suatu ikatan ionik menjadi lebih kovalen. Ia mempostulatkan bahwa dengan hadirnya suatu kation, maka awan elektron pada anion akan berubah karena gaya tarik oleh kation yang bermuatan positif. Menurut Fajan, ada tiga faktor yang menunjuk kepada kovalensi, yaitu :

1. Tingginya muatan kationik
2. Kecilnya jari-jari kationik
3. Besarnya jari-jari anionik

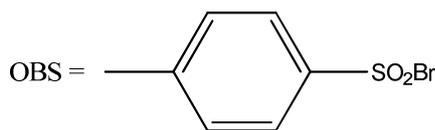
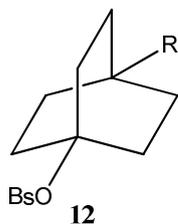
Sebagai contoh, faktor 1 menerangkan karakter kovalen SnCl_4 lebih besar dari pada SnCl_2 , faktor 2 mengurutkan SiF_6 lebih kovalen dari pada SnF_6 , dan faktor 3 meramalkan AlCl_3 akan lebih kovalen dari pada AlF_3 . Ternyata ini sesuai dengan data titik didih. Walaupun di sini data titik didih digunakan sebagai penaksir karakter ionik suatu senyawa, tetapi jangan dipandang titik didih itu sebagai kriteria yang sempurna.

I.2.4 Induksi dan Efek Medan

Ikatan C-C dalam etana adalah nonpolar sempurna karena ikatan tersebut menghubungkan dua atom yang ekuivalen. Akan tetapi ikatan C-C dalam kloroetana terpolarisasi oleh adanya atom klor elektronegatif. Polarisasi ini sebenarnya adalah jumlah dari dua efek. Pertama, atom C-1 telah kekurangan sejumlah kerapatan elektronnya oleh elektronegativitas Cl yang lebih besar, diganti secara parsial oleh ikatan C-C yang ada didekatnya mengakibatkan polarisasi ikatan ini dan suatu muatan positif kecil pada atom C-2. Polarisasi satu ikatan yang disebabkan oleh polarisasi ikatan tetangga disebut efek induksi. Efek ini tidak hanya dirasakan oleh ikatan tetangga, namun dapat pula berpengaruh sampai ikatan yang lebih jauh. Efek ini berkurang dengan bertambahnya jarak. Polarisasi ikatan C-C menyebabkan pula sedikit polarisasi tiga ikatan C-H metil.

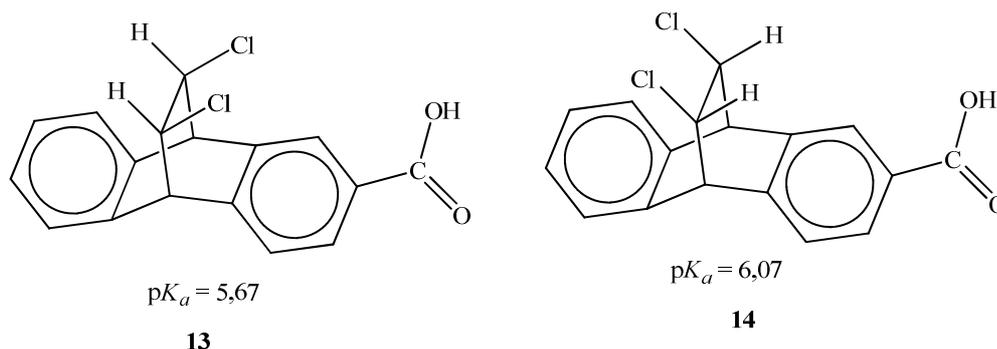


Resonansi dan induksi tidak perlu bekerjanya dalam arah yang sama. Di dalam keadaan dasar (ground state) efek-efek ini bekerja secara permanen dan dapat nyata dalam sejumlah sifat-sifat molekul. Salah hal yang paling ideal yang berhubungan dengan efek induksi adalah kecepatan solvolisis 4-(4-alkilbisiklo[2.2.2]oktan-1-il-brosilat dalam asam asetat pada 75°C . Kecepatan relatif diberikan sebagai berikut:

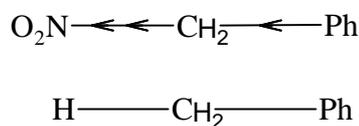


	R	:	—CH ₃	—CH ₂ CH ₃	—CH(CH ₃) ₂	—C(CH ₃) ₃
	Kec. (10^5 k detik ⁻¹) :		3,38	4,04	4,75	6,24
			12a	12b	12c	12d

Efek lain yang bekerja adalah efek medan. Efek ini bekerja tidak melalui ikatan tapi langsung melalui ruang atau molekul pelarut. Biasanya sulit untuk memisahkan efek induksi dengan efek ruang, tapi ada fakta yang menunjukkan bahwa efek medan tergantung pada geometri molekul sedangkan efek induksi hanya tergantung pada sifat ikatan. Sebagai contoh di dalam isomer **13** dan **14**, efek induksi atom klor terhadap posisi elektron-elektron di dalam gugus COOH (dan oleh karenanya juga terhadap keasamannya) seharusnya sama karena keterlibatan ikatannya juga sama; tapi efek medan akan berbeda karena posisi klor dalam **13** lebih dekat ke COOH dibanding dengan di dalam **14**. Jadi perbandingan keasaman **13** dan **14** seharusnya mengungkap apakah suatu efek medan benar-benar bekerja. Fakta yang diperoleh dari eksperimen seperti itu memperlihatkan bahwa efek medan lebih penting daripada efek induksi. Dalam kebanyakan kasus, kedua jenis efek tersebut dipertimbangkan secara bersamaan.



Gugus fungsi dapat dikelompokkan sebagai gugus penarik elektron ($-I$) dan gugus pendorong elektron ($+I$) relatif terhadap atom hidrogen. Sebagai contoh gugus nitro adalah suatu gugus $-I$, gugus ini lebih kuat menarik elektron ke dirinya daripada atom hidrogen.



Jadi di dalam α -nitrotoluena, elektron di dalam ikatan C-N lebih jauh dari atom karbon daripada elektron di dalam ikatan H-C toluena. Hal yang serupa, elektron ikatan C-Ph lebih jauh dari cincin daripada di dalam toluena. Dengan digunakan atom hidrogen sebagai pembandingan, gugus NO_2 adalah gugus penarik elektron ($-I$) dan gugus O^- adalah gugus pendorong elektron ($+I$). Meskipun demikian, tidak ada pemberian atau penarikan yang benar-benar terjadi, hanya karena ini istilah ini nyaman digunakan; di

sini hanya terjadi perbedaan posisi elektron yang disebabkan oleh perbedaan elektronegativitas antara H dengan NO₂ atau antara H dengan O⁻.

Tabel 1.4 memuat sejumlah gugus $-I$ dan $+I$ yang paling umum, dan terlihat bahwa dibandingkan dengan hidrogen, kebanyakan gugus adalah penarik elektron. Gugus yang bersifat pendorong elektron hanya gugus dengan muatan formal negatif (tidak semuanya demikian), atom-atom berlektronegatif rendah seperti Si, Mg, dan sebagainya, dan kemungkinan juga gugus alkil. Gugus alkil biasanya dipandang sebagai gugus pendorong elektron, tapi akhir-akhir ini sejumlah contoh yang ditemukan mengarah pada kesimpulan bahwa gugus bersifat penarik elektron dibanding dengan hidrogen.

Tabel 1.4 Efek medan berbagai gugus relatif terhadap hidrogen

$+I$	$-I$		
O ⁻	NR ₃ ⁺	COOH	OR
COO ⁻	SR ₂ ⁺	F	COR
CR ₃	NH ₃ ⁺	Cl	SH
CHR ₂	NO ₂	Br	SR
CH ₂ R	SO ₂ R	I	OH
CH ₃	CN	OAr	C≡CR
D	SO ₂ Ar	COOR	Ar, CH=CR ₂

Sumber: March, 1985; halaman 17

Hal tersebut berdasarkan pada nilai 2,472 untuk elektronegativitas CH₃ (Tabel 1.5) dibanding dengan 2,176 untuk H. Jika gugus alkil terikat pada gugus tak jenuh atau karbon trivalensi (atau atom lain), gugus ini berkelakuan sebagai gugus $+I$; tetapi jika gugus ini terikat pada atom jenuh, hasilnya menjadi tidak jelas karena dalam beberapa hal gugus ini sebagai $+I$ dan dalam hal lain gugus ini sebagai $-I$.

Tabel 1.5 Beberapa nilai elektronegativitas gugus relatif terhadap H = 2,176

CH ₃	2,472	CCl ₃	2,666
CH ₃ CH ₂	2,482	C ₆ H ₅	2,717
CH ₂ Cl	2,538	CF ₃	2,985
CBr ₃	2,561	CN	3,208
CHCl ₂	2,602	NO ₂	3,421

Hal yang serupa, adalah sudah jelas bahwa urutan efek medan gugus alkil jika terikat pada sistem tak jenuh adalah tersier > sekunder > primer > CH₃, tetapi urutan ini tidak selalu bertahan jika gugus-gugus tersebut terikat pada sistem jenuh. Deuterium adalah gugus pendorong elektron bila dibandingkan dengan hidrogen. Hal lain yang sama, atom ikatan *sp* umumnya mempunyai kekuatan penarikan elektron lebih besar

daripada atom ikatan sp^2 yang mempunyai kekuatan penarikan elektron lebih besar daripada atom ikatan sp^3 . Catatan ini untuk fakta bahwa gugus aril, vinil, dan etunil adalah $-I$.

I.2.5 Panjang ikatan

Jarak antara atom-atom di dalam molekul adalah sifat khas molekul dan dapat memberikan informasi berharga apabila dibandingkan dengan ikatan yang sama dalam molekul yang berbeda.

Tabel 1.6 Panjang Ikatan

Jenis Ikatan	Panjang, Å	Senyawa-senyawa khas		
C-C				
sp^3-sp^3	1,54			
sp^3-sp^2	1,50	Asetaldehida, toluena, propena		
sp^3-sp	1,46	Asetonitril, propuna		
sp^2-sp^2	1,48	Butadiena, glioksal, bifenil		
sp^2-sp	1,43	Akronitril, vinilasetilena		
$sp-sp$	1,38	Sianoasetilena, butadiuna		
C=C				
sp^2-sp^2	1,34	Etilena		
sp^2-sp	1,31	Ketena, allena		
$sp-sp$	1,28	Butatriena, karbon suboksida		
C≡C				
$sp-sp$	1,20	Asetilena		
C-H				
sp^3-H	1,11	Metana		
sp^2-H	1,10	Benzena, etilena		
$sp-H$	1,08	HCN, asetilena		
C-O				
sp^3-O	1,41	Dimetil eter, etanol		
sp^2-O	1,34	Asam format		
C=O				
sp^2-O	1,20	Formaldehida, asam format		
$sp-O$	1,16	CO ₂		
C-N				
sp^3-N	1,47	Metilamina		
sp^2-N	1,36	Formamida		
C=N				
sp^2-N	1,28	Oksim, imina		
C≡N				
$sp-N$	1,16	HCN		
C-S				
sp^3-S	1,81	Metil merkaptan		
sp^2-S	1,75	Difenil sulfida		
C=S				
$sp-S$	1,56	CS ₂		
C-halogen	F	Cl	Br	I
sp^3 -halogen	1,38	1,78	1,94	2,14
sp^2 -halogen	1,35	1,73	1,85	2,03
sp -halogen	1,27	1,63	1,79	1,99

Sumber: March, 1985; halaman 19

Metode utama penentuan panjang dan sudut ikatan adalah difraksi sinar-x (hanya untuk padatan), difraksi elektron (hanya untuk gas), dan metode spektroskopi. Jarak antara atom-atom dalam suatu ikatan tidaklah konstan karena molekul-molekul selalu bervibrasi, oleh karenanya ukuran panjang ikatan adalah nilai rata-rata; dengan demikian metode pengukuran yang berbeda akan memberikan hasil yang berbeda. Meskipun demikian, perolehan nilai hanya harus dicatat apabila perbedaannya sangat tipis. Hasil pengukuran bervariasi akurasi, tetapi ada indikasi bahwa ikatan yang serupa mempunyai panjang ikatan yang sangat wajar dianggap konstan dari satu molekul ke molekul berikutnya. Umumnya mempunyai variasi kurang dari 1%.

Panjang ikatan sejumlah ikatan penting diberikan dalam Tabel 1.6. Sebagaimana tampak dalam tabel tersebut, ikatan karbon memendek oleh meningkatnya karakter *s*. Fakta ini dapat dijelaskan bahwa meningkatnya karakter *s* orbital hibrida maka orbital hibrida menjadi lebih mirip dengan orbital *s*, dan oleh karenanya lebih dekat dengan inti atom daripada orbital yang kurang berkarakter *s*.

I.2.6 Sudut Ikatan

Sudut ikatan karbon sp^3 dapat diharapkan selalu sama dengan tetrahedral $109^{\circ}28'$, tetapi hal ini hanya bisa terjadi apabila empat gugus yang diikat adalah identik seperti dalam metana, neopentana, atau karbon tetraklorida. Kebanyakan kasus ditemukan dimana terjadi sedikit penyimpangan dari besarnya sudut tetrahedral murni. Sebagai contoh sudut C-C-Br dalam 2-bromopropana adalah $114,2^{\circ}$. Hal yang serupa juga ditemukan penyimpangan dari sudut 120° untuk sp^2 dan sudut 180° untuk sp . Penyimpangan ini terjadi karena adanya sedikit perbedaan hibridisasi. Karbon yang mengikat empat gugus dengan menggunakan orbital hibrida dari satu orbital *s* dan tiga orbital *p* tidak benar-benar mengandung sifat 25% *s* dan 75% *p* karena perbedaan elektronegativitas, masing-masing akan menarik elektron dari karbon ke dirinya sesuai dengan elektronegativitasnya. Atom karbon akan mensuplai karakter *p* apabila berikatan dengan atom yang lebih elektronegatif, seperti yang terjadi dalam klorometana. Ikatan karbon dengan klor melebihi 75% karakter *p*-nya, dan hal ini menyebabkan karakter *p* masing-masing dari tiga ikatan yang lain menjadi kurang dari 75%. Di dalam molekul yang tegang, sudut ikatan dimungkinkan lebih banyak menyimpang dari sudut idealnya.

Oksigen dan nitrogen yang diperkirakan membentuk ikatan dari *p* dengan sudut 90° , tapi kenyataannya sudut air dan amoniak jauh lebih besar dari 90° , bahkan lebih dekat ke sudut tetrahedral $109^{\circ}28'$. Hal ini mengindikasikan bahwa atom oksigen dan

nitrogen di dalam senyawa-senyawa tersebut menggunakan orbital sp^3 dalam membentuk ikatan. Oleh karena oksigen dalam air hanya membentuk dua ikatan dan nitrogen dalam amoniak membentuk tiga ikatan hidrogen maka orbital sp^3 yang lain ditempati oleh pasangan elektron tak berikatan yang disebut pasangan elektron bebas. Jika uraian ini benar, dan ternyata memang diterima oleh kebanyakan kimiawan maka menjadi penting untuk menjelaskan fakta sudut kedua senyawa tersebut yang bukan $109^\circ 28'$. Satu penjelasan yang telah diusulkan menyatakan bahwa pasangan elektron bebas sebenarnya mempunyai efek sterik yang lebih besar daripada pasangan elektron ikatan karena elektron bebas tidak ditarik oleh inti lain menjauh dari karbon sehingga kerapatan elektron di dekat karbon menjadi tinggi dan tolak menolak elektron ikatan dengan elektron bebas lebih besar daripada tolak menolaknya dengan pasangan elektron ikatan yang lain. Akan tetapi kebanyakan fakta memperlihatkan bahwa efek sterik yang ditimbulkan oleh pasangan elektron bebas lebih kecil daripada pasangan elektron ikatan. Penjelasan yang umumnya diterima oleh kimiawan adalah hibridisasi dalam air dan amoniak bukanlah sp^3 murni. Pasangan elektron bebas tidak ditarik oleh inti atom lain sehingga lebih dekat ke inti karbon sehingga karakter s -nya menjadi lebih besar daripada orbital sp^3 yang membentuk ikatan. Peningkatan karakter p mengarah kepada pengecilan sudut sedangkan peningkatan karakter s mengarah pada pembesaran sudut ikatan.

I.2.7 Energi Ikat

Ada dua jenis energi ikat. Energi yang diperlukan untuk memutuskan suatu ikatan menghasilkan bagian radikal disebut *energi peruraian D*. Sebagai contoh D untuk $H_2O \rightarrow HO + H$ adalah 118 kkal/mol. Akan tetapi nilai ini tidak dipilih sebagai energi ikat O-H dalam air karena D untuk $H-O \rightarrow H + O$ adalah 100 kkal/mol. Rataan kedua nilai tersebut (109 kkal/mol) dipilih sebagai energi ikat E . Untuk metana, total energi perubahan dari CH_4 menjadi $C + 4H$ (pada 0 K) adalah 393 kkal/mol. Hal ini berarti E untuk ikatan C-H dalam metana adalah 98 kkal/mol pada 0 K. Di dalam molekul diatom, tentu saja $D = E$.

Panas pembakaran yang dapat diketahui dengan tepat adalah panas pembakaran hidrokarbon. Untuk metana, nilai panas pembakarannya pada $25^\circ C$ adalah 212,8 kkal/mol, yang mana nilai mengarah kepada panas atomisasinya adalah 398,0 kkal/mol (pada $25^\circ C$), atau nilai E untuk ikatan C-H adalah 99,5 kkal/mol pada $25^\circ C$. Metode ini baik untuk molekul seperti metana di mana semua ikatannya ekuivalen, tetapi untuk

molekul yang rumit maka harus dibuatkan asumsi-asumsi. Jadi untuk etana dengan panas atomisasinya pada 25°C adalah 676,1 kkal/mol, maka perlukan penentuan lebih lanjut berapa besar energi untuk ikatan C-C dan berapa besar untuk enam ikatan C-H. Di dalam hal ini, asumsi menjadi penting karena tidak ada cara yang benar untuk memperoleh informasi tersebut, dan sesungguhnya pertanyaan tersebut tidak mempunyai pengertian yang nyata. Jika dibuat asumsi bahwa E untuk masing-masing ikatan C-H adalah sama dengan ikatan C-H dalam metana (99,5 kkal/mol), maka untuk enam ikatan C-H dalam etana adalah $6 \times 99,5 = 597,0$ kkal/mol, sisanya = 79,1 kkal/mol untuk ikatan C-C. Meskipun demikian, perhitungan yang sama untuk propanamenghasilkan 80,3 kkal/mol untuk ikatan C-C; untuk isobutana, nilai tersebut adalah 81,6 kkal/mol. Tinjauan dengan menggunakan panas atomisasi isomer-isomer juga sulit. Nilai E untuk ikatan C-C dalam pentana, isopentana, dan neopentana yang dihitung dari panas atomisasi pada 25°C dengan cara yang sama masing-masing adalah 81,1; 81,8; dan 82,4 kkal/mol, meskipun semua isomer tersebut mempunyai dua belas ikatan C-H dan empat ikatan C-C.

Tabel 1.7 Nilai energi ikat E untuk beberapa jenis ikatan penting

Ikatan	Nilai rata-rata E pada 25°C (kkal/mol)	Nilai	Terhitung dari	Ikatan	Nilai rata-rata E pada 25°C (kkal/mol)	Nilai	Terhitung dari
O-H	110-111	110,6	H ₂ O	C-S	66	64,0	C ₂ H ₅ SH
C-H	96-99	99,5	CH ₄	C-I	52	50,1	CH ₃ I
N-H	93	93,4	NH ₃	C≡C	199-200	194,4	C ₂ H ₂
S-H	82	83,0	H ₂ S	C=C	146-151	141,3	C ₂ H ₄
C-F	...	116	CF ₄	C-C	83-85	79,1	C ₂ H ₆
C-H	96-99	99,5	CH ₄	C≡N	204	206,1	HCN
C-O	85-91	76,8	CH ₃ OH	C=O	173-181	164,0	HCHO
		84,2	C ₂ H ₅ OH			192,0	CO ₂
C-C	83-85	79,1	C ₂ H ₆	C=N	143		
C-Cl	79	78,3	CCl ₄				
C-N	69-75	66,5	CH ₃ NH ₂				
C-Br	66	69,0	CBr ₄				
		65,0	CHBr ₃				

Sumber: March, 1985; halaman 23

Perbedaan nilai yang diperoleh disebabkan oleh berbagai faktor. Isopentana mempunyai karbon tersier yang mana karakter s dalam ikatan C-H-nya tidak sama dengan karakter s ikatan C-H dalam pentana, dan juga mengandung karbon sekunder dengan ikatan C-H yang karakter s -nya tidak sama dengan karakter s ikatan C-H dalam metana. Dengan demikian, tidak tidaklah benar jika nilai E 99,5 kkal/mol yang dari

metana digunakan untuk semua ikatan C-H. Beberapa persamaan empiris yang telah dipikirkan untuk menghitung faktor-faktor yang menyebabkan perbedaan nilai-nilai di atas, total energi tersebut dapat dihitung jika sejumlah parameter (satu untuk masing-masing struktur) dimasukkan. Tentu saja parameter-parameter tersebut dihitung dari energi total yang diketahui dari sejumlah molekul yang mengandung struktur yang digambarkan.

Tabel 1.7 memberikan nilai E untuk berbagai ikatan. Nilai rata-rata yang diberikan adalah rata-rata sederetan dari banyak senyawa. Generalisasi tertentu dapat diturunkan data dalam Tabel 1.7 sebagai berikut:

1. Ada korelasi kekuatan ikatan dengan jarak ikatan. Dengan membandingkan nilai dalam Tabel 1.6 dengan nilai dalam Tabel 1.7 maka disimpulkan bahwa umumnya *semakin pendek ikatan maka semakin kuat ikatan tersebut*. Oleh karena meningkatnya karakter s akan disertai dengan memendeknya ikatan maka kekuatan ikatan meningkat dengan meningkatnya karakter s .
2. Ikatan menjadi lemah untuk unsur dari atas ke bawah dalam tabel periodik. Bandingkan ikatan C-O dengan C-S atau empat ikatan C-halogen. Hal terjadi karena jarak atom-atom meningkat jika berjalan ke bawah dalam tabel periodik karena jumlah kulit-dalam meningkat.
3. Ikatan rangkap dua lebih pendek dan lebih kuat daripada ikatan tunggal yang sejenisnya, tetapi tidak dua kali lipat karena derajat overlap π lebih rendah daripada overlap σ . Hal ini berarti bahwa ikatan σ lebih kuat daripada ikatan π . Perbedaan energi antara ikatan tunggal C-C dengan C=C adalah energi yang diperlukan untuk menyebabkan terjadinya rotasi di sekitar ikatan rangkap dua.

I.2.8 Moment Dipole Permanen dan Terinduksi

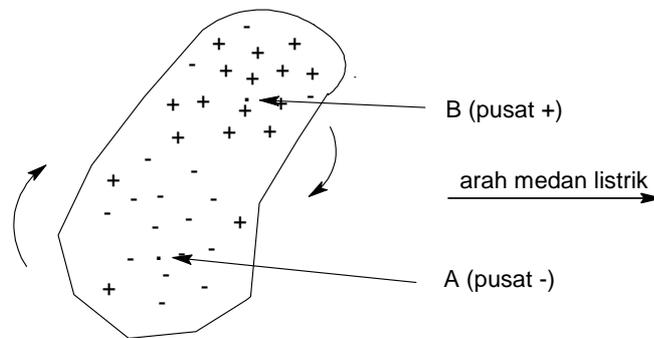
Jika suatu benda mengandung muatan positif dan negatif sehingga titik A dan B dapat dipandang sebagai pusat muatan negatif dan positif. Apabila benda tersebut ditempatkan dalam medan magnet maka benda tersebut cenderung berotasi ke kanan sampai garis persekutuan A dan B sejajar dengan arah medan, dan peristiwa ini akan menimbulkan momen dipole μ sebesar:

$$\mu = d \cdot q \quad \dots\dots\dots (1.12)$$

Di sini d adalah jarak antara A dan B, q adalah resultante muatan negatif.

Situasi yang dilukiskan di atas adalah untuk sebuah benda netral. Di sini dapat terlihat bahwa moment muncul bukan dari muatan netto tetapi dari pemisahan muatan. Selanjutnya, jika titik A dan B serupa maka di sini tidak akan muncul moment. Ion-ion terpolarisasi tetapi tidak dipikirkan sebagai dipol.

Sebuah ikatan dipole dalam sebuah molekul asimetris akan memberikan kepada molekul itu suatu dipole moment yang permanen. Apabila suatu molekul polar atau non polar ditempatkan dalam suatu medan listrik maka elektron-elektronnya akan tertarik dari posisi normal oleh kutub positif eksternal sehingga di dalam molekul muncul suatu dipole yang disebut dipole terinduksi. Kekuatan dipole terinduksi tergantung pada medan F dan kemampuan terpolarisasi α , yaitu kemampuan pemindahan pusat listrik oleh medan eksternal.



Gambar 1.5 Polarisasi molekul oleh medan listrik

Jika suatu molekul dengan sebuah dipole permanen μ dan suatu kemampuan terpolarisasi α ditempatkan dalam suatu medan listrik maka molekul-molekul tersebut akan berotasi sampai persekutuan dipole permanen sejajar dengan medan. Elektron-elektron molekul tersebut juga akan bergeser ke kutub positif. Total molar polarisasi adalah:

$$P = P_{induksi} + P_{permanen} = P_{\alpha} + P_{\mu} \dots\dots\dots (1.13)$$

Dari teori klasik ditemukan bahwa total polarisasi adalah:

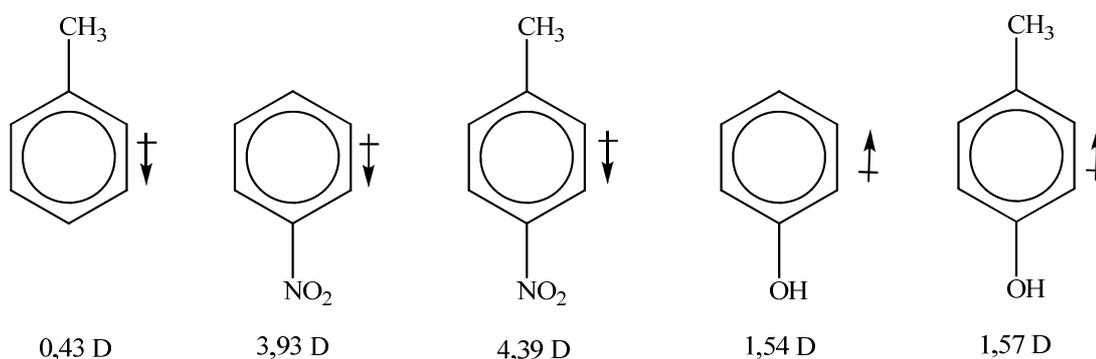
$$P = \frac{4\pi N\alpha}{3} + \frac{4\pi N}{3} \times \frac{\mu^2}{3kT} \dots\dots\dots (1.14)$$

Di sini N adalah bilangan Avogadro, k adalah konstanta Boltzmann, dan T adalah suhu mutlak. P_{α} tidak tergantung pada suhu, sedangkan P_{μ} berbanding terbalik dengan suhu.

Untuk menghitung α dan μ dari P dapat dilakukan dengan cara sebagai berikut:

P diukur pada sederetan suhu dan kemudian dibuat grafik P lawan kebalikan suhu absolut. Dari persamaan di atas dapat dilihat slope grafik P lawan $1/T$ akan memberikan harga $4\pi N\mu^2/9k$; dengan demikian dapat dihitung. Intersep pada $1/T = 0$ memberikan konstanta $4\pi N\alpha/3$; dengan demikian α dapat dihitung.

Suatu hal yang tidak mungkin mengukur moment dipole ikatan secara satu per satu yang ada dalam molekul; yang dapat diukur hanyalah momen dipole total molekul, yaitu jumlah vektor moment ikatan individu. Moment individu sepintas sama dari satu molekul ke molekul yang lain, tapi konsistensi ini tidak berarti bersifat universal. Berdasarkan moment dipole toluena dan *p*-nitrobenzena (Gambar 1.8) maka seharusnya dapat diharapkan bahwa moment dipole *p*-nitrotoluena adalah 4,36 D. Nilai nyata 4,39 D adalah nilai yang rational. Akan tetapi moment dipole *p*-kresol (1,57 D) cukup jauh dari yang diperkirakan (1,11 D). Dalam beberapa hal, molekul dapat mempunyai moment ikatan secara substansiil tapi tidak menjadi total moment secara keseluruhan karena moment individu dapat dihapus oleh simetri molekul secara keseluruhan. Beberapa contoh adalah CCl_4 , *trans*-1,2-dibromoetana, dan *p*-nitrotoluena.



Gambar 1.6 Beberapa nilai moment dipole dalam satuan debye, diukur dalam benzena

Oleh karena kecilnya perbedaan elektronegativitas antara karbon dengan hidrogen maka moment dipole alkana sangat kecil, sedemikian kecilnya sehingga sulit untuk diukur. Sebagai contoh, momen dipole isobutana dan propana masing-masing adalah 0,132 D dan 0,085 D. Tentu saja metana dan etana tidak mempunyai momen dipole karena simetri. Hanya sedikit molekul organik yang mempunyai moment dipole lebih besar dari 7 D.

BAB II

IKATAN KIMIA DELOKAL

Sasaran Pembelajaran: Menjelaskan tentang ikatan kimia delokal serta pengaruhnya terhadap panjang ikatan, energi ikat, dan reaktivitas gugus/senyawa.

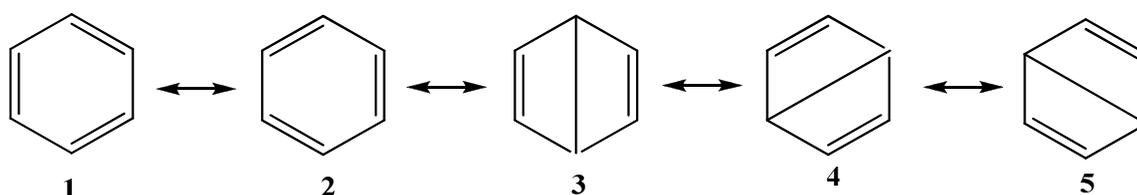
II.1 Ikatan Delokal dan Resonansi

Ikatan delokal ditemukan dalam senyawa-senyawa tidak jenuh yang mengandung satu atau lebih orbital ikatan yang tidak terbatas pada dua atom, tetapi menyebar sampai kepada tiga atom atau lebih. Ikatan yang demikian disebut ikatan *delokal*.

Dalam metode ikatan valensi, untuk melukiskan struktur yang sebenarnya dari molekul semacam ini, beberapa struktur Lewis (bentuk kanonik) dituliskan, kemudian diambil bobot rata-rata mereka. Bobot rata-rata dari dua bentuk atau lebih disebut *resonansi*. Fungsi gelombang dari bentuk ini adalah :

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B + \dots \dots \dots (2.1)$$

Sebagai contoh, bentuk kanonik benzena adalah :



Jika persamaan gelombangnya diselesaikan, maka dengan memperhitungkan partisipasi bentuk **1** dan bentuk **2** secara seimbang maka diperoleh suatu bentuk yang energinya lebih rendah dari pada energi bentuk **1** dan bentuk **2**. Perlu diperhatikan bahwa di dalam menjumlahkan fungsi gelombang pada persamaan di atas, yang boleh dijumlahkan adalah fungsi gelombang bentuk kanonik yang tingkat energinya sama atau paling tidak hampir sama. Perbedaan energi antara molekul yang sebenarnya dengan energi struktur Lewis yang terendah energinya disebut *energi resonansi*.

Secara kualitatif dapat dilihat bahwa setiap atom karbon di dalam benzene dihubungkan dengan tiga atom yang lain dengan menggunakan orbital sp^2 membentuk ikatan sigma, sehingga kedua belas atom yang ada terletak dalam satu bidang. Setiap atom karbon masih mempunyai orbital p yang tersisa, yang mana orbital p ini bersama-sama dengan dua orbital p atom karbon tetangganya saling overlap menghasilkan enam

orbital baru, tiga di antaranya adalah orbital ikatan (disebut orbital π) yang menempati ruang yang sama. Satu di antaranya mempunyai energi yang lebih rendah daripada dua orbital ikatan yang lain, walaupun mereka adalah orbital-orbital *degenerate*. Masing-masing orbital tersebut mempunyai bidang cincin sebagai suatu *node*, sehingga mereka masing-masing berada dalam dua bagian, satu bagian di atas bidang dan satu bagian di bawah bidang. Dua orbital berenergi tinggi yang lain juga mempunyai *node* lain. Keenam elektron yang menempati kabut elektron berbentuk torus disebut *seksket aromatik*. Orde ikatan karbon-karbon dalam benzena yang telah dihitung dengan metode orbital-molekul adalah 1,667.

II.2 Panjang Ikatan dan Energi Ikat dalam Senyawa yang mengandung Ikatan Delokalisasi

Jika energi ikat semua ikatan dalam benzena dijumlahkan dengan mengambil nilai yang terdapat di dalam Tabel 1.7 pada BAB I, maka jumlah nilai panas atomisasi untuk benzena akan lebih kecil daripada energi ikatan yang nyata. Energi yang sebenarnya adalah 1323 kkal/mol. Jika digunakan nilai E ikatan rangkap dua C=C sikloheksena (148,8 kkal/mol), ikatan tunggal C-C sikloheksana (81,8 kkal), dan ikatan C-H dalam metana (99,5 kkal/mol) maka diperoleh energi total 1289 kkal/mol untuk struktur **1** atau **2**. Dengan hitungan ini maka energi resonansi adalah 34 kkal/mol, dan fakta ini menggambarkan bahwa penulisan struktur **1** untuk benzena tidaklah berdasar pada realitas. Energi resonansi tidak pernah dapat diukur, melainkan hanya diperkirakan. Hal ini karena energi atomisasi diukur dari molekul nyata, sedangkan total energi ikat hanya dapat dihitung dari struktur Lewis yang paling rendah energinya.

Metode lain yang sering digunakan untuk memperkirakan energi resonansi adalah melibatkan pengukuran panas hidrogenasi. Panas hidrogenasi sikloheksena adalah 28,6 kkal/mol, sehingga dapat diharapkan struktur hipotetik **1** dan **2** dengan tiga ikatan rangkap mempunyai panas hidrogenasi 49,8 kkal/mol. Hasil hitungan ini memberikan energi resonansi sebesar 36 kkal/mol. Dengan demikian diketahui bahwa struktur molekul benzena yang sebenarnya adalah lebih stabil daripada struktur hipotetik **1** atau **2**.

Energi enam orbital benzena dapat dihitung dari teori HMO (*Hückel molecular-orbital*) dalam dua kuantitas α dan β . α adalah jumlah energi yang dimiliki satu orbital $2p$ terisolasi sebelum overlap, sedangkan β (disebut integral resonansi) adalah suatu satuan energi yang menyatakan derajat kestabilan yang dihasilkan dari overlap orbital π .

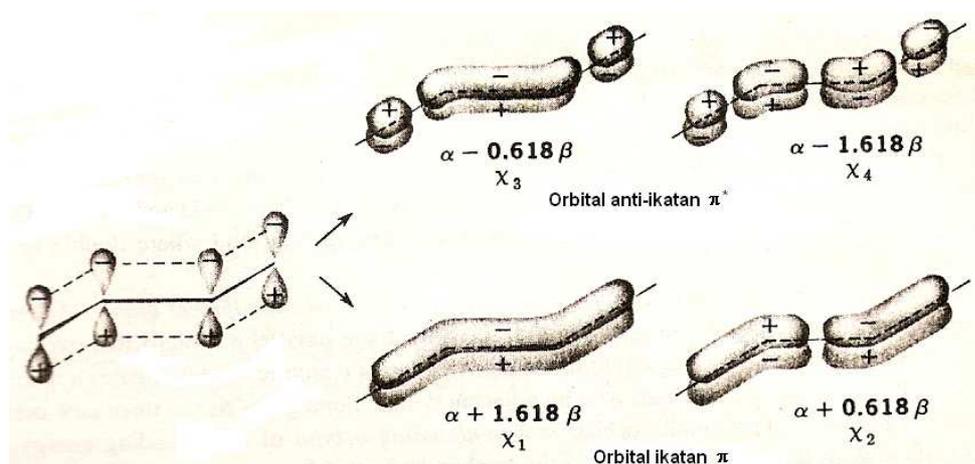
Nilai negatif β berkaitan dengan kestabilan, dan energi keenam orbital (paling rendah ke paling tinggi): $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$, $\alpha - \beta$, dan $\alpha - 2\beta$. Energi total tiga orbital yang terhuni adalah $6\alpha + 8\beta$, karena ada dua elektron di dalam masing-masing orbital. Energi ikatan rangkap asal adalah $\alpha + \beta$, dengan demikian struktur **1** atau **2** mempunyai energi $6\alpha + 6\beta$. Energi resonansi benzena selanjutnya adalah 2β . Sayangnya tidak ada cara yang mudah untuk menghitung nilai β dari teori orbital molekul. β untuk benzena sering kali diberi nilai kurang lebih 18 kkal/mol; nilai ini adalah setengah dari energi resonansi yang dihitung dari panas pembakaran atau hidrogenasi.

Dapat diharapkan bahwa panjang ikatan dalam senyawa yang memperlihatkan delokalisasi akan terletak di antara nilai yang diberikan dalam Tabel 1.6 pada BAB I. Ini adalah suatu hal yang pasti untuk benzena karena panjang ikatan karbon-karbon adalah 1,40 Å yang mana nilai ini ada di antara 1,48 Å untuk ikatan tunggal C-C sp^2-sp^2 dengan 1,34 Å untuk ikatan rangkap dua C=C sp^2-sp^2 .

II.3 Jenis Molekul yang Mempunyai Ikatan Delokal

Ada tiga jenis utama struktur delokalisasi yang akan diperlihatkan:

1. *Ikatan rangkap dua (atau rangkap tiga) dalam konjugasi.* Tentu saja benzena adalah salah satu contohnya, tapi yang paling sederhana adalah butadiena. Di dalam gambar orbital molekul (Gambar 2.1), overlap empat orbital menghasilkan dua orbital ikatan yang mengandung empat elektron dan dua orbital anti-ikatan yang kosong.

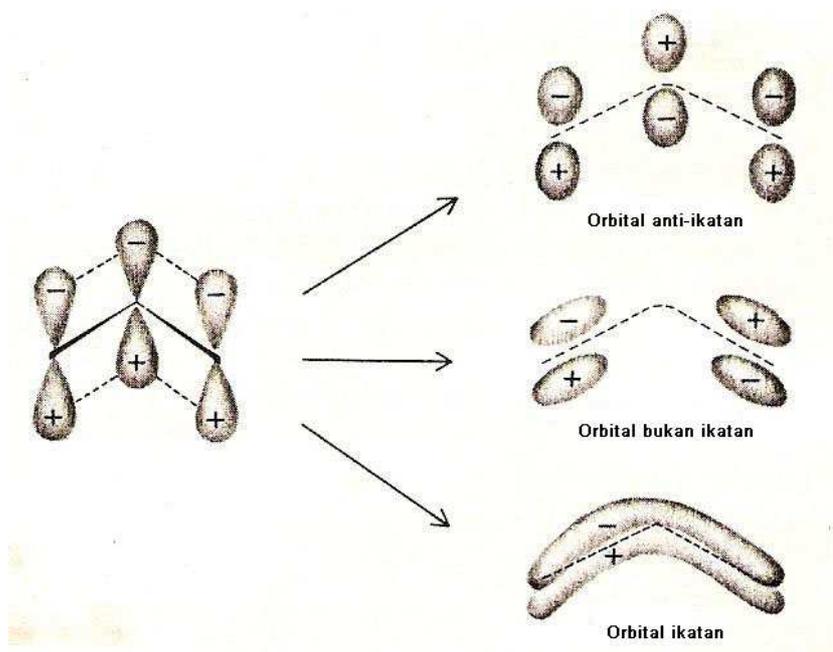


2. **Gambar 2.1** Empat orbital π butadiena, terbentuk oleh overlap empat orbital p

Pada Gambar 2.1 juga terlihat bahwa masing-masing orbital mempunyai lebih banyak node (satu atau lebih node) daripada orbital yang berenergi lebih rendah sebelumnya. Energi empat orbital (paling rendah ke paling tinggi): $\alpha + 1,618\beta$; $\alpha + 0,618\beta$; $\alpha -$

sistem konjugasi yang lain (contoh $C=C-C=O$ dan $C\equiv C-C=N$), di dalam sistem yang lebih panjang dengan tiga atau lebih ikatan rangkap dalam konjugasi, dan di mana ikatan rangkap dua atau rangkap tiga terkonjugasi dengan cincin aromatik.

3. *Ikatan rangkap dua (atau rangkap tiga) berkonjugasi dengan orbital p pada atom yang berdekatan.* Jika suatu orbital p berdampingan dengan ikatan rangkap maka di situ terdapat tiga orbital p yang paralel overlap. Overlap n orbital atom menghasilkan n orbital molekul sehingga overlap orbital p dengan ikatan rangkap didekatnya menghasilkan tiga orbital baru seperti terlihat dalam Gambar 2.2. Orbital yang ditengah adalah orbital non-ikatan dengan energi ikatan 0. Atom pusat tidak berpartisipasi dalam orbital non-ikatan.



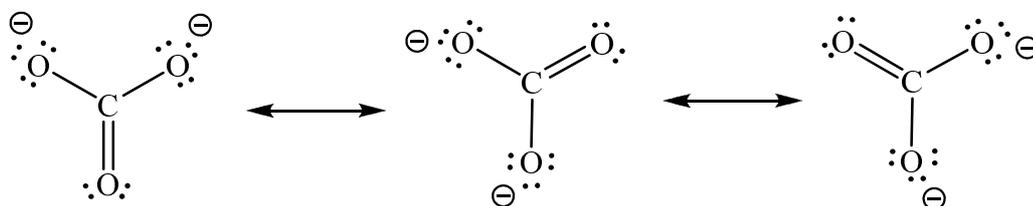
Gambar 2.2 Tiga orbital sistem alilik, terbentuk oleh overlap tiga orbital p

Ada tiga hal penting: orbital p -asal dapat mengandung dua, satu, atau tidak mengandung elektron. Oleh karena orbital p berkontribusi dengan dua elektron maka jumlah total elektron yang menempati orbital baru adalah empat, tiga, atau dua. Contoh yang khas untuk situasi pertama adalah vinil klorida $CH_2=CH-Cl$. Orbital p atom klor overlap dengan ikatan rangkap. Keempat elektron tersebut menempati dua orbital-molekul yang energinya paling rendah. Bentuk kanonik vinil klorida adalah:



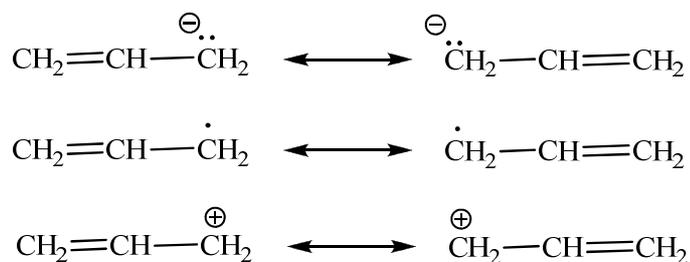
Suatu sistem yang mengandung atom yang mempunyai pasangan elektron bebas dan terikat langsung pada atom ikatan rangkap dapat memperlihatkan jenis delokalisasi ini.

Contoh yang lain adalah ion karbonat:

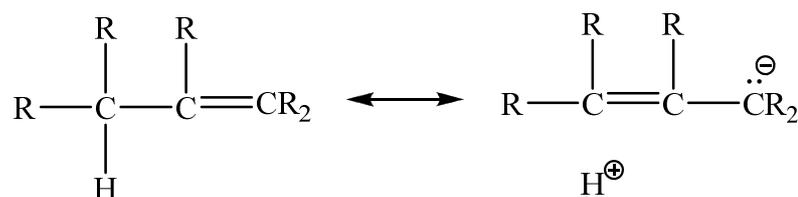


Dua hal yang lain, orbital p -asal hanya mengandung satu elektron atau tidak mengandung elektron, umumnya hanya ditemukan dalam radikal bebas atau kation. Struktur orbital karbanion, radikal bebas, kation alilik berbeda satu sama lain hanya dalam hal orbital non-ikatan yang berisi, terisi setengah, atau kosong. Oleh karena orbital ini adalah orbital nol energi ikatan, energi ikatan π ketiga spesies tersebut (relatif terhadap energi elektron di dalam orbital $2p$ atom bebas) adalah sama. Elektron dalam non-ikatan tidak berkontribusi ke energi ikatan, muatan positif atau negatif.

Dengan gambar resonansi, ketiga spesies dapat digambarkan sebagai spesies yang mempunyai ikatan rangkap dua yang berkonjugasi dengan pasangan elektron bebas, dan orbital kosong.



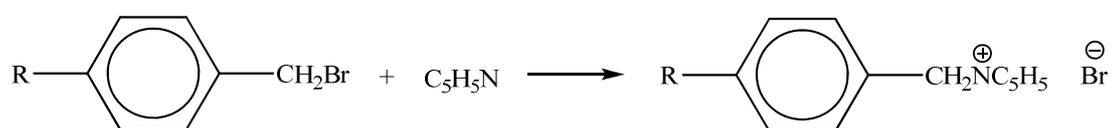
4. *Hiperkonjugasi*. Jenis delokalisasi ketiga adalah yang melibatkan elektron σ , dan disebut hiperkonjugasi. Jika suatu karbon yang mengikat atom hidrogen dan terikat pada atom tak jenuh atau pada satu atom yang mempunyai orbital bukan ikatan maka untuknya dapat dituliskan bentuk kanonik seperti **9**.



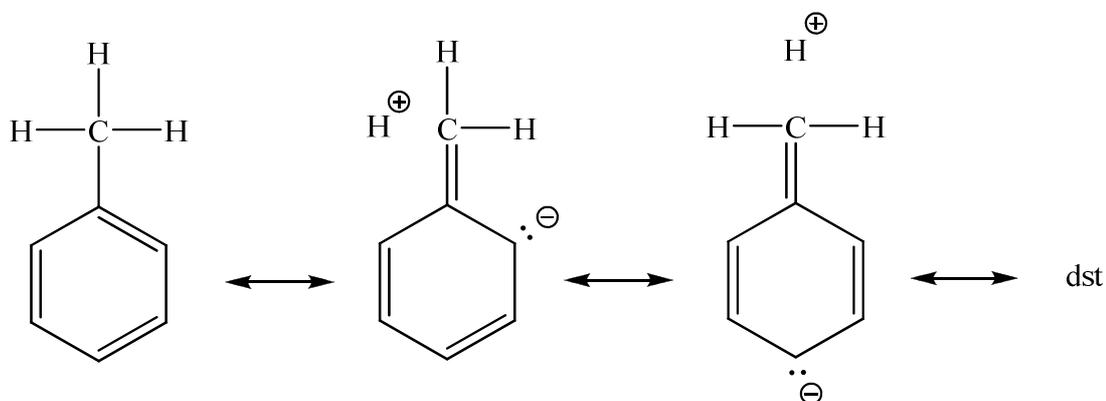
Di dalam bentuk kanonik seperti itu sama sekali tidak ada ikatan antara karbon dengan hidrogen, dan resonansi seperti itu disebut *resonansi tanpa ikatan*. Hidrogen tidak pergi (karena resonansi tersebut bukanlah suatu hal yang nyata melainkan hanya bentuk kanonik yang berkontribusi ke struktur molekul nyata). Efek struktur **9** pada molekul nyata adalah elektron dalam C-H lebih dekat ke karbon daripada jika struktur **9** tidak berkontribusi.

Hiperkonjugasi di atas dapat dipandang sebagai overlap antara orbital σ ikatan C-H dengan orbital π ikatan C=C, analog dengan overlap π - π . Konsep hiperkonjugasi muncul dari penemuan penyimpangan pola pengusiran elektron gugus alkil. Dengan efek medan sendiri, urutan kemampuan mengusir elektron untuk alkil sederhana yang terikat pada sistem tak jenuh adalah *t*-butil > isobutil > etil > metil. Kemudian, moment dipole dalam fase gas PhCH₃, PhC₂H₅, PhCH(CH₃)₂, dan PhC(CH₃)₃ berturut-turut adalah 0,37; 0,58; 0,65; dan 0,70 D.

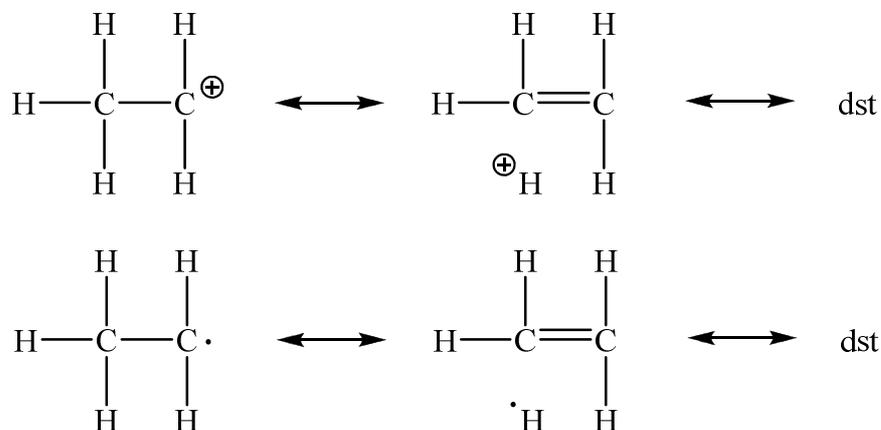
Akan tetapi, Baker dan Nathan mengamati bahwa kecepatan reaksi piridin dengan *p*-substitusi benzilbromida berlawanan dengan yang diharapkan dari akibat pengusiran elektron oleh efek medan. Senyawa tersubstitusi metil bereaksi paling cepat, dan senyawa tersubstitusi *t*-butil bereaksi paling lambat.



Peristiwa ini disebut efek Baker-Nathan dan telah ditemukan di dalam banyak proses. Baker dan Nathan menjelaskan hal tersebut dengan meninjau keterlibatan bentuk hiperkonjugasi berkontribusi ke struktur nyata toluena:



Bagi gugus alkil yang lain, hiperkonjugasi menurun karena jumlah ikatan C-H berkurang dan di dalam *t*-butil ikatan ini tidak ada; oleh karenanya, gugus metil adalah donor elektron yang paling kuat dan *t*-butil yang paling lemah.



Ada fakta yang menunjukkan bahwa hiperkonjugasi adalah penting bagi karbokation, radikal bebas, dan molekul keadaan tereksitasi. Hiperkonjugasi molekul netral dalam keadaan dasar (Muller dan Mullikan menyebut *hiperkonjugasi pengorbanan*), bentuk kanonik tidak hanya melibatkan resonansi tanpa ikatan tapi juga pemisahan muatan yang tidak dimiliki oleh bentuk utama. Di dalam radikal dan karbokation, bentuk kanonik tidak lagi memperlihatkan adanya pemisahan muatan. Muller dan Mullikan menyebut *hiperkonjugasi isovalen*. Bahkan di sini bentuk utama lebih berkontribusi ke hibrida resonansi daripada bentuk yang lain.

II.4 Aturan-Aturan Resonansi

Ada beberapa petunjuk penting untuk menuliskan struktur resonansi (biasa disebut struktur kanonik) dan untuk prakiraan secara kualitatif tentang pentingnya.

- i. ***Struktur resonansi adalah perubahan bolak-balik oleh satu atau sederet pergeseran elektron.***

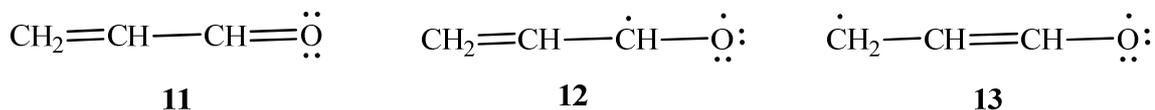
Biasanya satu senyawa dapat dituliskan dengan satu struktur yang baik untuknya, dan beberapa struktur yang lain diturunkan dari struktur pertama tersebut untuk keperluan konsistensi dengan semua sifat-sifatnya yang teramati. Sebagai ilustrasi, kovalensi unsur-unsur di dalam vinil klorida, rumus molekul dan prinsip-prinsip kimia organik klasik mengarah pada struktur **10a** sebagai rumus struktur yang baik untuk senyawa tersebut. Akan tetapi bila dikaitkan dengan hasil penghitungan panjang ikatan C-Cl, ikatan tersebut jauh lebih pendek daripada ikatan C-Cl dalam alkil klorida

sederhana (1,78 Å), momen dipole-nya lebih kecil (1,44 D) daripada etil klorida (2,05 D), dan lebih inert terhadap nukleofil; maka bentuk struktur **10b** dipandang memberi kontribusi yang penting kepada struktur hibrida resonansi vinil klorida. Struktur **10b** diturunkan dari struktur **10a** melalui dua pergeseran elektron yang melibatkan pasangan elektron bebas dan elektron π .



ii. Struktur-struktur resonansi harus mempunyai elektron tak berpasangan dalam jumlah yang sama.

Apabila kedua struktur mempunyai total elektron yang berbeda maka struktur-struktur tersebut menyatakan spesies molekuler yang berbeda dan tidak dapat menjadi kontributor resonansi kepada hidrida resonansi yang sama. Akan tetapi ada kemungkinan struktur-struktur mempunyai elektron yang sama tapi berbeda jumlah elektron tak berpasangannya.

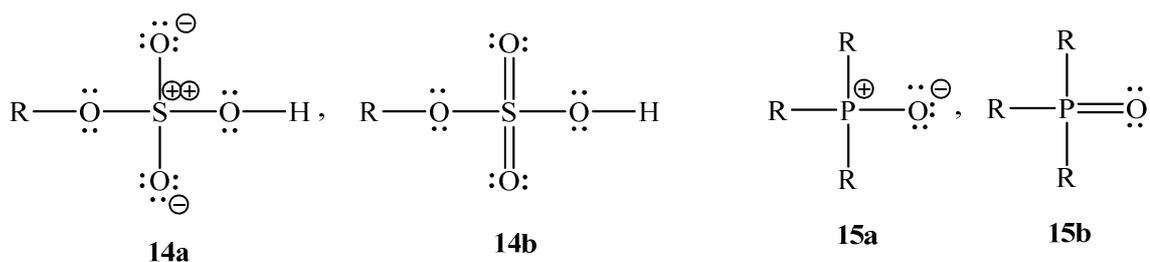


Jika elektron tak berpasangan dalam **12** mempunyai spin antiparalel maka elektron-elektron tersebut akan bergabung membentuk ikatan dan akan ekuivalen dengan **11**. Jika spin antiparalel dalam **13** kemudian bergeser lagi sampai membentuk pasangan elektron menghasilkan **11** maka pastilah **13** ekuivalen dengan **11**. Akan tetapi jika elektron tak berpasangan dalam **12** dan **13** mempunyai spin yang paralel maka struktur-struktur tersebut mempunyai multiplisitas yang berbeda, maka struktur-struktur tersebut bukan kontributor kepada spesies molekuler yang sama seperti struktur **11**.

iii. Struktur resonansi yang mengikuti aturan (ii) adalah struktur yang paling stabil.

Sistem ikatan kovalen dengan dua, empat, atau enam elektron adalah lebih stabil daripada sistem ikatan satu atau tiga elektron. Panjang ikatan C-C dan kekuatan ikatan

dalam benzena semuanya sama, dan berada di antara nilai ikatan dalam etana dan etilena. Hal yang perlu dipikirkan adalah ikatan dalam benzena adalah sistem ikatan tiga elektron. Meskipun demikian, sistem ikatan tiga elektron jauh lebih lemah (± 60 kkal/mol) dibanding dengan ikatan yang ada dalam benzena. Struktur di mana hidrogen mempunyai lebih dari dua elektron dalam kulit valensinya ($1s$) atau atom unsur-unsur periode kedua mempunyai lebih dari delapan elektron dalam kulit valensinya adalah jauh lebih tidak stabil untuk menjadi kontributor dalam resonansi suatu molekul dalam kondisi normal. Telah menjadi kenyataan bahwa unsur-unsur berusaha untuk mempunyai delapan elektron valensi, dan prinsip ini disebut *aturan oktet Lewis*. Unsur-unsur dalam periode ketiga dapat menggunakan orbital $3s$, $3p$, atau $3d$ dan bukanlah hal yang tidak umum bagi unsur-unsur periode tersebut untuk menampung lebih dari delapan elektron dalam kulit valensinya. Sebagai contoh adalah senyawa belerang dan fosfor.

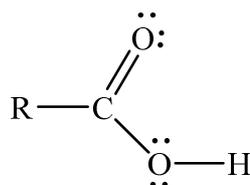
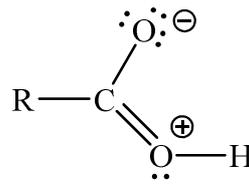


iv. Semakin kovalen ikatan-ikatan yang ada dalam suatu struktur ikatan kovalen, semakin tinggi kestabilannya.

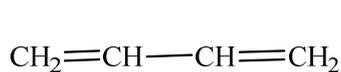
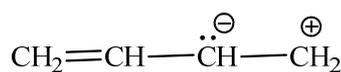
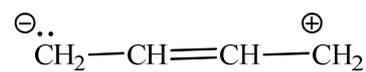
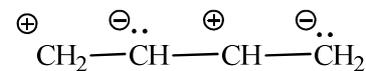
Ketika atom-atom saling mendekati satu sama lain di dalam jarak ikatan kovalen, masing-masing orbital valensinya akan bergabung membentuk orbital molekul ikatan atau atom-atom tersebut saling tolak-menolak dengan kuat sampai berpisah. Setiap ikatan akan menambah sekitar 50-100 kkal/mol kepada kestabilan sistem, sedangkan perbedaan kestabilan bentuk resonansi hanyalah satu bagian dari jumlah tersebut, struktur resonansi dengan jumlah ikatan yang lebih besar biasanya akan lebih stabil.

v. Struktur ikatan kovalen dipolar umumnya lebih kurang stabil daripada struktur nonpolar.

Dua struktur resonansi asam karboksilat (**16a** dan **16b**) mempunyai jumlah ikatan yang sama tetapi **16b** kurang stabil karena adanya pemisahan muatan.

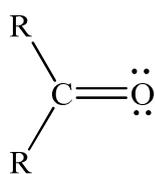
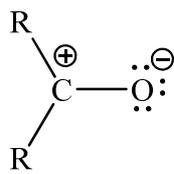
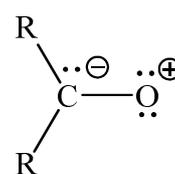
**16a****16b**

Semakin jauh terpisah muatan yang tak sejenis, semakin tidak stabil bentuk resonansi tersebut. Oleh karena itu, bentuk resonansi ionik butadiena **17d** ialah yang paling tidak stabil, dan **17b** yang paling stabil. Tentu saja bentuk non polar **17a** yang paling stabil di antara semuanya dan memberikan kontribusi yang paling tinggi kepada hibrida resonansi. Dapat dikatakan bahwa struktur molekul normal adalah yang paling menyerupai **17a**.

**17a****17b****17c****17d**

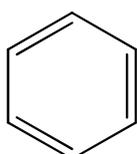
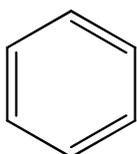
- vi. *Struktur yang melibatkan muatan formal akan lebih stabil apabila muatan negatif berada pada atom yang paling elektronegatif dan muatan positif pada atom yang paling kurang elektronegatif.*

Aturan ini menunjukkan bahwa bagi keton, bentuk ionik **18b** lebih stabil daripada **18c**, dan hal ini diperkuat secara eksperimen dengan momen dipole dan sifat-sifat kimia keton. Jadi jika pereaksi karbonil mengadisi ke ikatan rangkap dua suatu keton, bagian positif pengadisi selalu masuk kepada atom oksigen.

**18a****18b****18c**

vii. Semakin berdekatan derajat kestabilan struktur-struktur resonansi semakin tinggi derajat resonansinya.

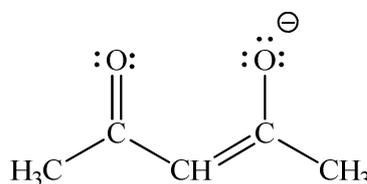
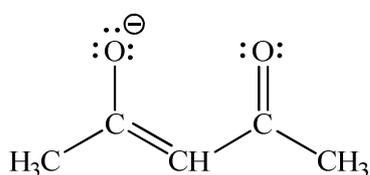
Sistem yang melibatkan struktur-struktur ikatan valensi yang ekuivalen mempunyai derajat resonansi yang tinggi. Spesies-spesies tersebut boleh bermuatan atau tidak bermuatan. Beberapa contoh sebagai berikut:



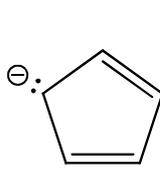
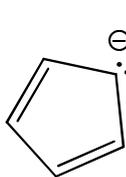
Benzena



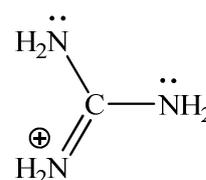
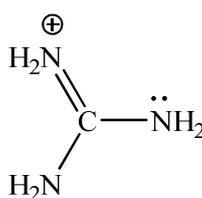
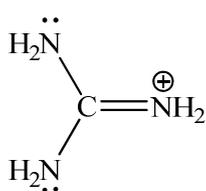
Radikal alil



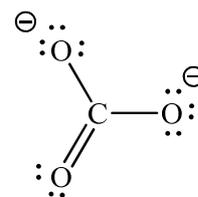
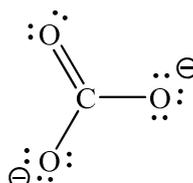
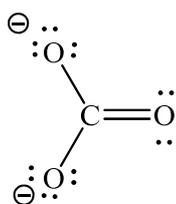
Ion enolat



Anion siklopentadiena



kation guanidinium



Anion karboksilat

Di dalam hal tersebut di atas, muatan berpindah-pindah sehingga memberikan efek penyebaran muatan dan menghindari akumulasi muatan berlebih pada satu atom. Prinsip elektronetralitas Pauling ini diketahui mempunyai efek penstabil.

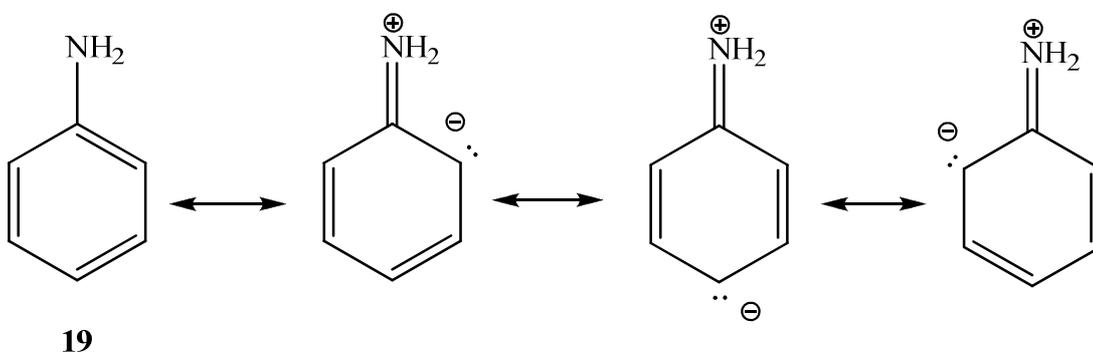
Resonansi struktur-struktur yang mempunyai jumlah ikatan yang sama (disebut resonansi isovalen) memberikan kontribusi beberapa kali lipat daripada jika struktur kontributor mempunyai jumlah ikatan yang berbeda.

viii. Resonansi hanya dapat terjadi antara struktur yang hubungannya sangat dekat di mana posisi semua inti atom relatif sama.

Hal ini harus karena berguna untuk membatasi antara resonansi dengan isomer-isomer. Isomer adalah kenyataan sedangkan struktur resonansi adalah hipotetik dan hanya pendekatan kepada struktur nyata.

II.5 Efek Resonansi

Resonansi selalu menghasilkan perbedaan distribusi kerapatan elektron bila dibandingkan dengan tidak adanya resonansi dalam suatu molekul. Sebagai contoh, jika **19** adalah struktur nyata anilin, kedua pasangan elektron bebas pada nitrogen akan sepenuhnya terletak pada atom tersebut. Tetapi karena struktur nyata anilin bukanlah **19**, tapi hibrida yang merupakan sumbangan dari bentuk-bentuk kanonik seperti yang diperlihatkan maka kerapatan elektron bebas tidak hanya terpusat pada nitrogen namun tersebar merata ke dalam cincin. Penurunan kerapatan elektron pada satu posisi ini disebut *efek resonansi* atau *mesomeri*. Dapat dikatakan bahwa NH_2 berkontribusi atau mendonorkan elektronnya ke cincin melalui efek resonansi, meskipun tidak ada kontribusi yang benar-benar terjadi. Efek ini muncul dari fakta berubahnya posisi elektron dari posisi yang diharapkan di mana resonansi tidak ada.

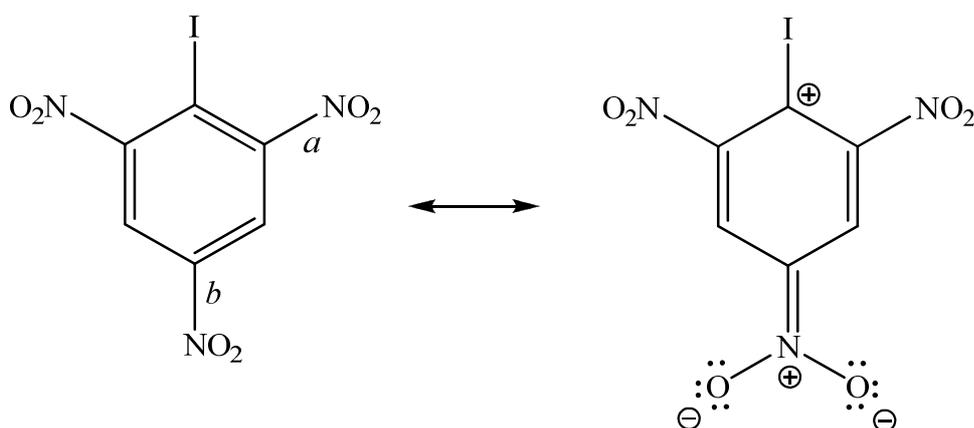


Di dalam amoniak di mana resonansi tidak ada, pasangan elektron bebas berlokasi pada nitrogen. Jika satu atom hidrogen pada amoniak diganti dengan cincin benzena maka

elektron akan tertarik oleh efek resonansi, persis sama dengan jika satu gugus metil menggantikan satu hidrogen benzena, elektron akan disumbangkan dari metil oleh efek medan. Ide pemberian atau penarikan elektron hanya muncul dari proses membandingkan suatu senyawa dengan senyawa yang sangat mirip, atau senyawa nyata dengan bentuk kanonik.

II.6 Rintangan Sterik Resonansi

Salah satu aturan resonansi adalah semua atom yang terliputi oleh elektron terdelokalisasi harus terletak dalam satu bidang, atau paling tidak hampir dalam satu bidang. Banyak contoh yang diketahui di mana resonansi tercegah karena atom-atom dipaksa secara strik keluar dari bidang planar.

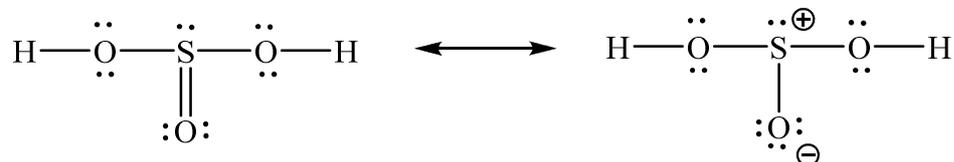


Panjang ikatan gugus *o*-nitro dan *p*-nitro dalam pikril iodida keduanya cukup berbeda. Panjang *a* adalah 1,45 Å sedangkan *b* adalah 1,35 Å. Penjelasan untuk kenyataan ini adalah oksigen pada gugus *p*-nitro sebidang dengan cincin sehingga dapat beresonansi dengannya dan *b* berkaraktaer ikatan rangkap, sedangkan oksigen pada gugus *o*-nitro dipaksa keluar bidang planar oleh atom iod.

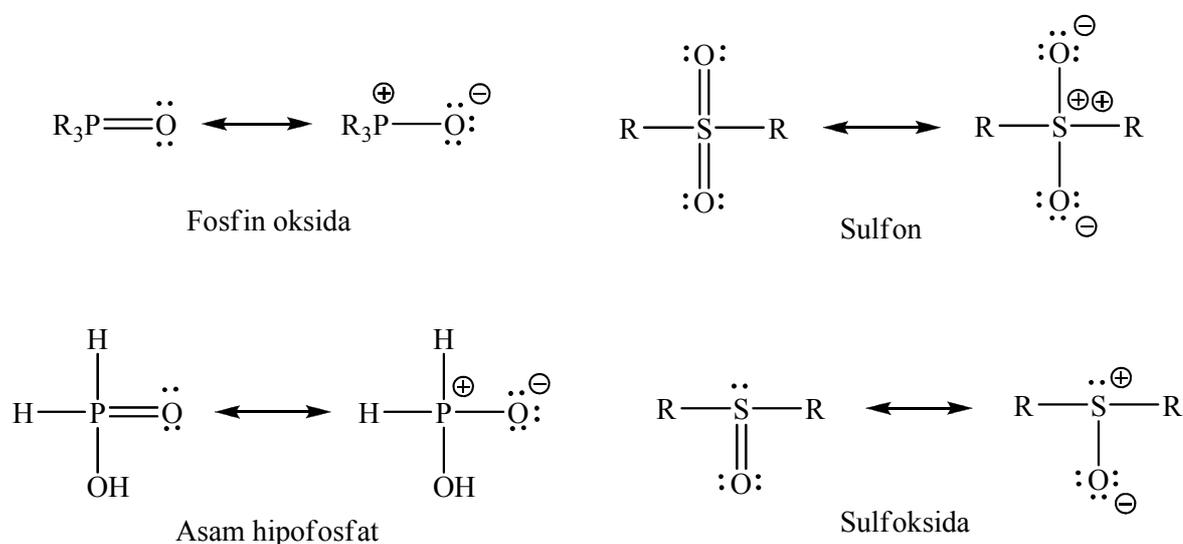
II.7 Ikatan $p\pi-d\pi$, *Ylides*

Umumnya atom-atom periode ketiga tabel periodik tidak membentuk ikatan rangkap yang stabil karena orbital-orbital *p* yang paralel cukup jauh untuk dapat overlap. Meskipun demikian, ada ikatan rangkap jenis lain yang umum terbentuk dari atom-atom periode ketiga yakni sulfur dan fosfor. Sebagai contoh, ikatan rangkap yang terdapat dalam senyawa H_2SO_3 . Seperti halnya ikatan rangkap biasa, ikatan rangkap tersebut mengandung satu orbital σ , tetapi orbital kedua bukan orbital yang terbentuk

orbital-orbital p yang setengah terisi melainkan terbentuk dari overlap orbital p dari atom oksigen dengan orbital d dari atom sulfur. Orbital ini disebut orbital ikatan $p\pi-d\pi$. Molekul H_2SO_3 dapat dinyatakan dengan dua bentuk kanonik, meskipun lebih banyak terlokalisasi daripada beresonansi.



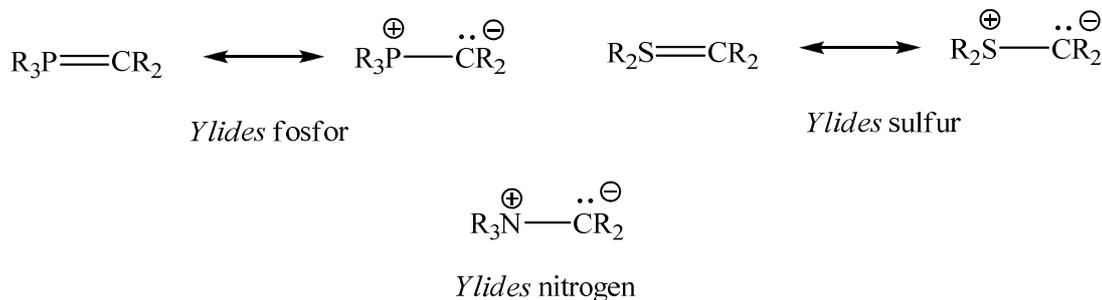
Beberapa contoh lain ikatan $p\pi-d\pi$ adalah sebagai berikut:



Senyawa nitrogen yang analog dengan senyawa di atas juga dikenal, tapi kurang stabil karena resonansinya tidak memadai. Sebagai contoh, amina oksida yang analog dengan fosfin oksida hanya dapat ditulis $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$. Bentuk kanonik $p\pi-d\pi$ amina oksida tidaklah mungkin terbentuk karena elektron pada kulit terluar nitrogen hanya dapat menampung delapan elektron.

Di dalam semua contoh di atas, atom yang memberikan pasangan elektron adalah oksigen, dan hal seperti itu adalah biasa bagi atom oksigen; tapi dalam golongan senyawa *ylides*, atom yang memberikan pasangan elektron adalah karbon. Ada tiga jenis *ylides* yaitu *ylides* fosfor, nitrogen, dan sulfur; meskipun arsen juga dikenal sebagai *ylides*. *Ylides* dapat didefinisikan sebagai senyawa dalam mana atom unsur golongan V dan VI yang bermuatan positif berikatan dengan karbon yang membawa pasangan elektron bebas. Oleh karena ikatan $p\pi-d\pi$ maka ada dua bentuk kanonik yang dapat dituliskan bagi *ylides* fosfor dan sulfur, tetapi hanya ada satu bentuk kanonik untuk

ylides nitrogen. Kendati ada resonansi, *ylides* sulfur juga mempunyai kestabilan yang rendah.



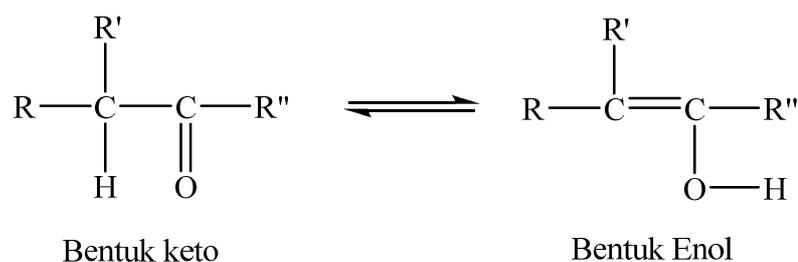
Hampir semua senyawa yang mempunyai *ylides* mempunyai atom pusat yang mengikat empat atau tiga atom dan sepasang elektron bebas, dan ikatan tersebut mendekati tetrahedral. Ikatan $p\pi-d\pi$ tidak banyak merubah geometri molekul; berbeda dengan ikatan π normal yang merubah atom dari tetrahedral menjadi trigonal.

II.8 Tautomeri

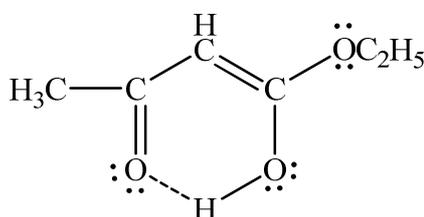
Bagi kebanyakan senyawa, semua molekul mempunyai struktur yang sama, apakah struktur tersebut dapat memuaskan atau tidak dinyatakan dengan struktur Lewis. Tetapi ada juga senyawa lain yang ada dalam satu campuran dari dua atau lebih senyawa yang secara struktural berbeda, dan campuran berada dalam kesetimbangan yang cepat. Jika fenomena ini (disebut tautomeri) ada maka ada pergeseran bolak-balik yang cepat antara molekul-molekul yang kesetimbangan tersebut. Di dalam peristiwa ini ada proton yang berpindah dari satu atom dalam satu molekul ke atom yang lain menjadi molekul lain.

II.8.1 Tautomeri keto-enol

Bentuk tautomeri yang paling umum adalah tautomeri antara senyawa karbonil yang mengandung hidrogen- α dengan bentuk enolnya.



Di dalam hal yang sederhana ($R'' = H$, alkil, OR, dst), kesetimbangan terletak di sebelah kiri. Alasan untuk itu dapat diuji melalui energi ikat. Bentuk keto berbeda dari bentuk enol dalam hal pemilikan ikatan C-H, C-C, dan C=O, di mana enol mempunyai ikatan C=C, C-O, dan O-H. Jumlah energi ikat untuk deret tiga ikatan yang pertama di atas adalah 360 kkal/mol dan untuk deret yang kedua adalah 345 kkal/mol. Bentuk keto lebih stabil sekitar 15 kkal/mol. Jika R mengandung ikatan rangkap yang dapat berkonjugasi dengan ikatan rangkap enol, jumlah enol menjadi besar dan bahkan bisa menjadi dominan. Ester mempunyai enol yang lebih banyak daripada keton. Di dalam molekul seperti asetoasetat, enol juga distabilkan oleh ikatan hidrogen internal, yang mana ikatan ini tidak tersedia dalam bentuk keto:

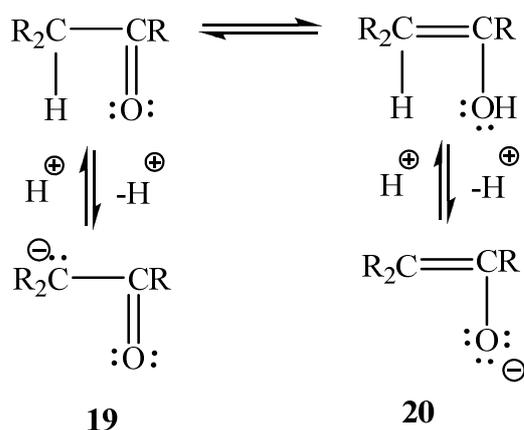


Sering kali jika kandungan enolnya tinggi maka kedua bentuk dapat diisolasi. Bentuk keto ester asetoasetat murni meleleh pada -39°C sedangkan bentuk enolnya adalah cairan dengan titik leleh -78°C . masing-masing dapat disimpan selama beberapa hari jika katalisator seperti asam atau basa benar-benar telah dikeluarkan. Bahkan enol paling sederhana yakni vinil alkohol $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ telah dibuat dalam fase gas pada suhu kamar, dan enol ini mempunyai waktu paruh sekitar 30 menit.

Tabel 2.1 Kandungan enol beberapa senyawa karbonil

Senyawa	Kandungan enol, %	Senyawa	Kandungan enol, %
Aseton	6×10^{-7}	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	76,4
Asetaldehida	1×10^{-3}	$\text{PhCOCH}_2\text{COCH}_3$	89,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$\text{EtOOCCH}_2\text{COOEt}$	$7,7 \times 10^{-3}$
CH_3COOEt	Tidak ditemukan	$\text{NCCH}_2\text{COOEt}$	$2,5 \times 10^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$	8,0		

Keberadaan enol sangat dipengaruhi oleh pelarut, konsentrasi, dan suhu. Ester asetoasetat mempunyai kandungan enol 0,4% dalam air dan 19,8% dalam toluena. Dalam hal ini, air mengurangi konsentrasi enol melalui pembentukan ikatan hidrogen dengan karbonil sehingga gugus tersebut kurang bersedia membentuk ikatan hidrogen internal.

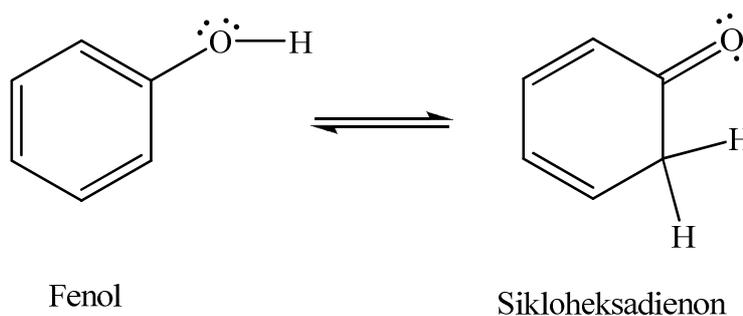


Jika ada basa kuat, kedua bentuk enol dan keto dapat kehilangan proton. Anion yang dihasilkan keduanya adalah sama. Oleh karena **19** dan **20** hanya berbeda dalam hal penempatan elektron maka keduanya bukanlah tautomer, tapi bentuk kanonik. Struktur ion enolat yang sebenarnya adalah hibrida dari **19** dan **20**, meskipun **20** lebih banyak berkontribusi karena di dalam bentuk ini muatan negatif ada pada atom yang lebih elektronegatif.

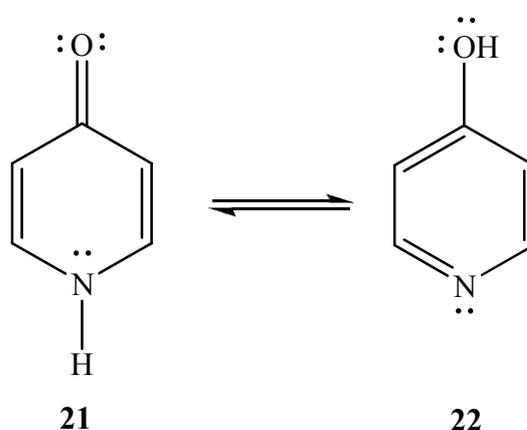
II.8.2 Tautomeri pergeseran proton yang lain

Di dalam semua hal, anion hasil dari pelepasan sebuah proton dari masing-masing tautomer adalah sama karena resonansi. Beberapa contoh adalah:

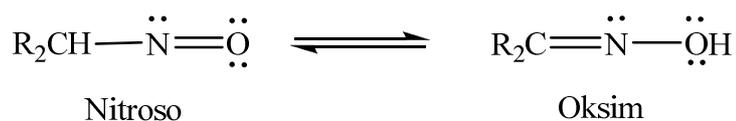
1. Tautomeri fenol-keto.



Bagi fenol yang paling sederhana, di dalam keseimbangan ini terletak pada sisi fenol karena hanya pada sisi ini terdapat kearomatikan. Bagi fenol sendiri, tidak ada fakta untuk keberadaan bentuk keto. Meskipun demikian, bentuk keto menjadi penting dan mungkin dominan apabila: (1) adanya gugus tertentu, seperti gugus OH kedua atau gugus N=O, (2) dalam sistem aromatik yang dipadukan, dan (3) di dalam sistem heterosiklik. Bagi kebanyakan senyawa heterosiklik dalam fase cair atau dalam larutan, bentuk keto adalah bentuk yang lebih stabil; meskipun di dalam fase uap, posisi kesetimbangan menjadi berbalik. Sebagai contoh, di dalam kesetimbangan antara 4-pidone **21** dengan 4-hidroksipiridin **22**, hanya bentuk **21** yang terdeteksi jika dalam larutan etanol, sedangkan **22** dominan dalam fase uap.

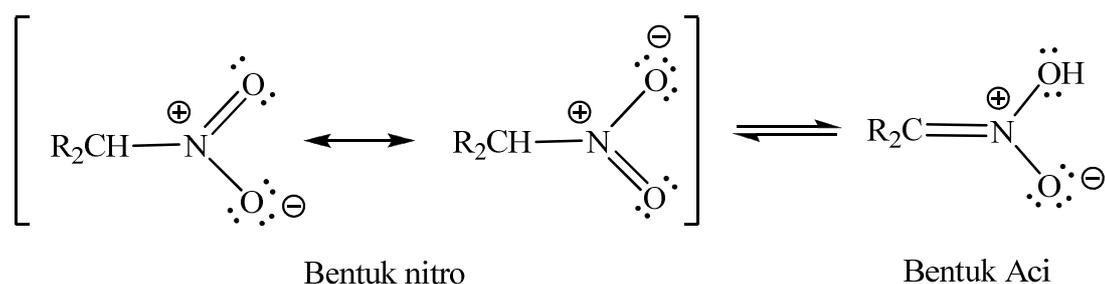


2. *Tautomeri nitroso-oksim.*



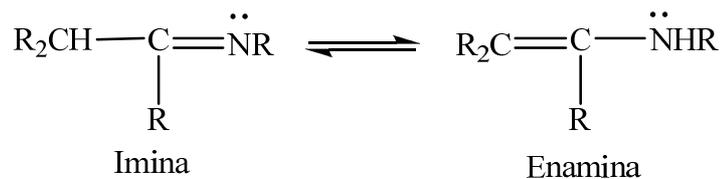
Letak kesetimbangan ini jauh ke kanan; dan sebagai aturan, senyawa nitroso stabil hanya jika ada ikatan hidrogen- α .

3. *Senyawa nitro alifatik berada dalam kesetimbangan dengan bentuk aci.*



Bentuk nitro jauh lebih stabil daripada bentuk aci, hal ini sangat bertentangan dengan tautomeri nitroso-oksime karena tidak disangsikan lagi bentuk nitro mempunyai resonansi yang tidak ditemukan dalam tautomeri nitroso.

4. *Tautomeri imina-enamina.*



Enamina secara normal stabil hanya jika tidak ada hidrogen pada nitrogen ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{NR}_2$). Kalau tidak demikian maka bentuk imina yang dominan.

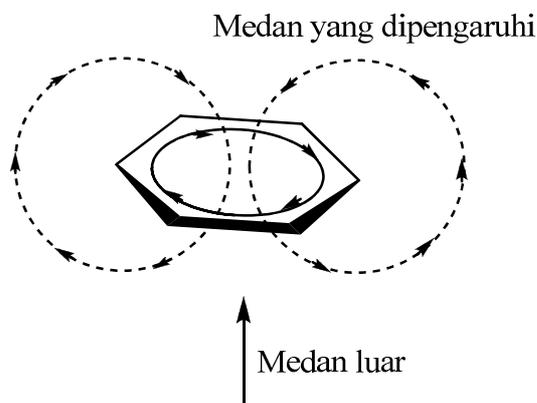
BAB III

AROMATISITAS

Sasaran Pembelajaran: Menjelaskan tentang pengertian dan persyaratan aromatisitas, serta kegunaan persamaan Hammett dan Taft-Ingold

III.1 Diatropik dan Aromatisitas

Pada awalnya definisi aromatisitas diambil dari sifat senyawa aromatik tentang kestabilannya yang khas, dan lebih mudah mengalami reaksi substitusi daripada reaksi adisi. Melalui pengamatan dengan nmr maka sekarang ini aromatisitas dapat didefinisikan sebagai kemampuan untuk mempertahankan arus elektron dalam cincin yang dipengaruhi oleh medan luar. Senyawa-senyawa yang mempunyai kemampuan seperti itu disebut diatropik.



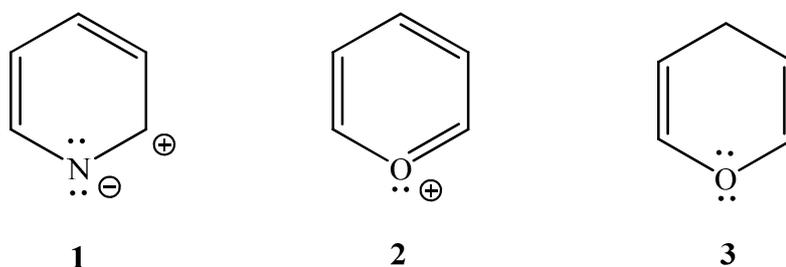
Gambar 3.1 Medan arus elektron dalam diatropik

Perlu ditekankan di sini bahwa definisi lama dan baru tidak harus paralel. Jika suatu senyawa adalah diatropik dan oleh karenanya aromatik menurut definisi baru, maka akan lebih stabil daripada bentuk kanonik yang berenergi paling rendah. Hal ini tidak berarti bahwa senyawa tersebut akan stabil terhadap udara, sinar, atau pereaksi-pereaksi yang umum karena kestabilan di sini tidak ditentukan oleh resonansi tapi oleh perbedaan energi bebas antara molekul nyata dengan keadaan transisi yang terlibat; dan perbedaan ini kemungkinan cukup kecil, meskipun energi resonansi cukup besar. Suatu teori telah dikembangkan yang menghubungkan arus cincin, energi resonansi, dan karakter aromatik.

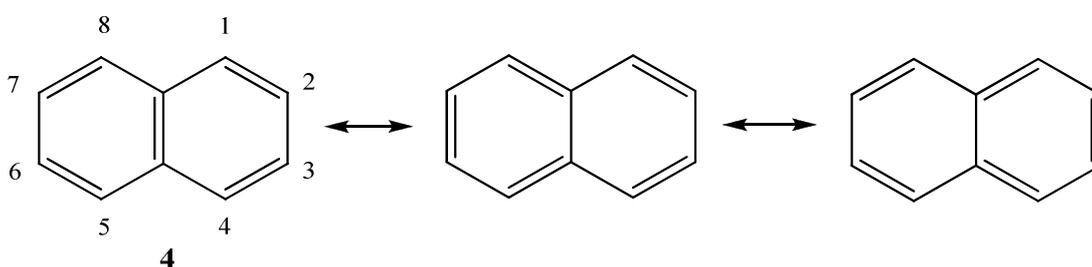
Kebanyakan senyawa aromatik mempunyai satu pusaran enam elektron yang tertutup dalam sebuah cincin (*sextet aromatic*), dan selanjutnya akan menjadi bahasan pertama dalam bab ini.

III.1 Cincin Anggota Enam

Bukan hanya benzena yang aromatik tapi banyak senyawa heterosiklik yang analog dengannya dalam mana satu atau lebih heteroatom menggantikan karbon dalam cincin. Jika nitrogen adalah heteroatomnya maka terjadi sedikit perbedaan dalam sekstet, dan pasangan elektron bebas nitrogen tidak berpartisipasi dalam aromatisitas. Oleh karenanya, turunan *N*-oksida atau ion piridium adalah spesies yang masih aromatik. Meskipun demikian, bagi heterosiklik nitrogen terdapat lebih banyak bentuk kanonik yang penting (contoh **1**) daripada benzena. Jika oksigen atau sulfur adalah heteroatom maka akan ada bentuk ionik (**2**) di mana oksigen atau sulfur bervalensi tiga. Dengan demikian piran (**3**) bukan aromatik, tapi ion pirilum (**2**) adalah aromatik.



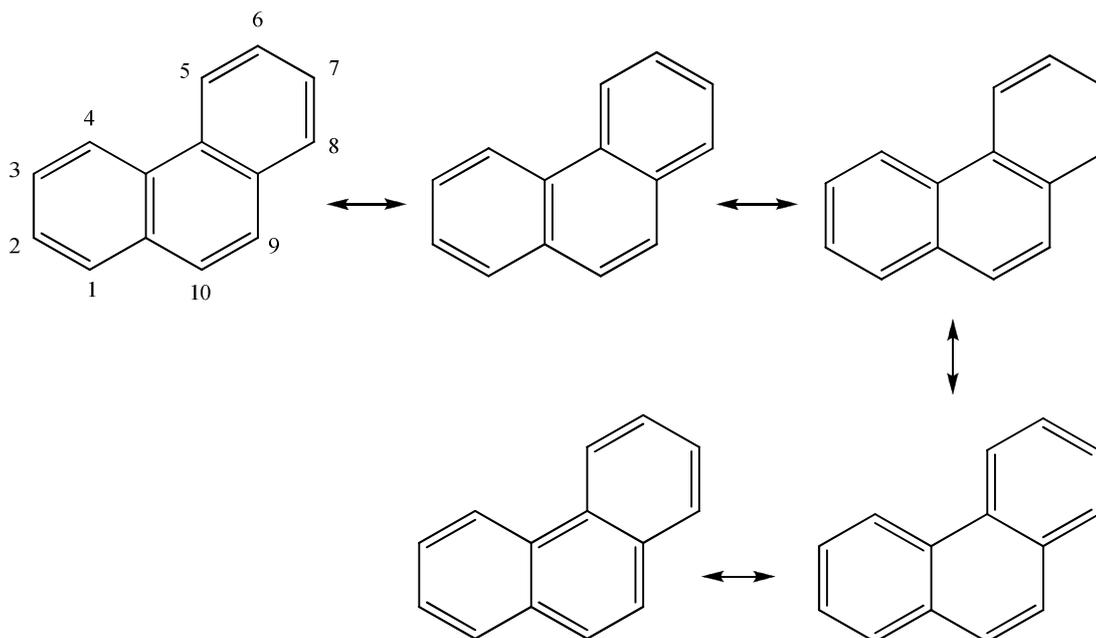
Di dalam sistem cincin beranggota enam yang bergabung (*fused*), bentuk kanonik utama biasanya tidak ekuivalen semuanya. Senyawa **4** mempunyai satu ikatan rangkap pusat, dan bentuk ini berbeda dengan dua bentuk kanonik ekuivalen naftalen yang lain. Bagi naftalen, hanya bentuk-bentuk kanonik tersebut yang dapat dituliskan bila tanpa menghiraukan bentuk Dewar atau bentuk-bentuk pemisahan muatan.



Jika diasumsikan bahwa ketiga bentuk di atas berkontribusi kepada senyawa yang sama maka ikatan 1,2 mempunyai karakter ikatan rangkap yang lebih besar daripada ikatan 2,3. Perhitungan orbital-molekul memperlihatkan orde ikatan 1,724 dan 1,603 untuk masing-masing ikatan tersebut (bandingkan dengan 1,667 dalam benzena). Hal yang bersesuaian dengan perkiraan tersebut, panjang ikatan 1,2 dan 2,3 masing-masing

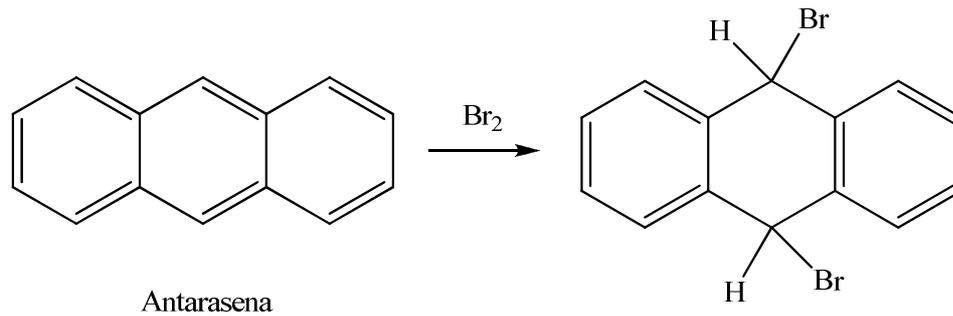
adalah 1,36 dan 1,415 Å dan ozon lebih menyukai menyerang ikatan 1,2. Ketidakekuivalenan ikatan ini disebut *fiksasi ikatan parsial*, dijumpai dalam hampir semua sistem aromatik bergabung.

Di dalam fenantren, ikatan 9,10 sebagai ikatan tunggal hanya sekali dalam kelima bentuk kanonik utamanya, fiksasi ikatan menjadi ekstrim dan ikatan ini sangat mudah diserang berbagai pereaksi.

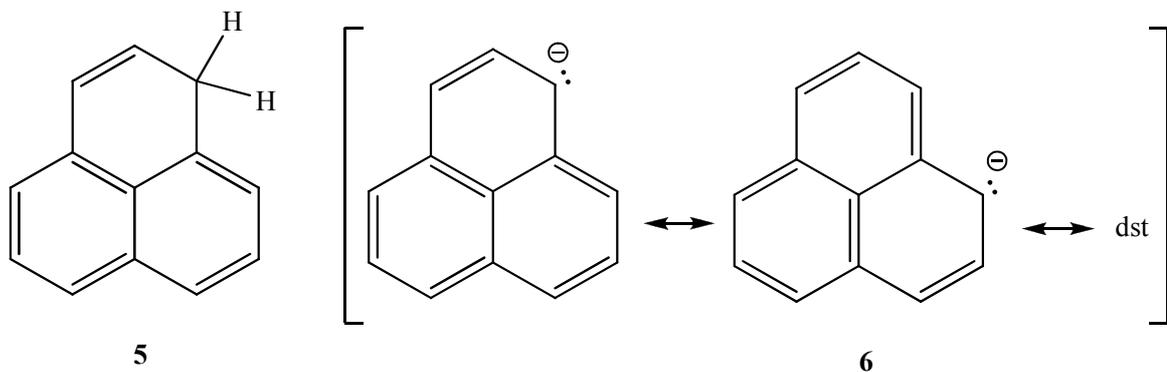


Umumnya terdapat hubungan yang baik antara panjang ikatan dalam sistem senyawa aromatik-bergabung dengan orde ikatan.

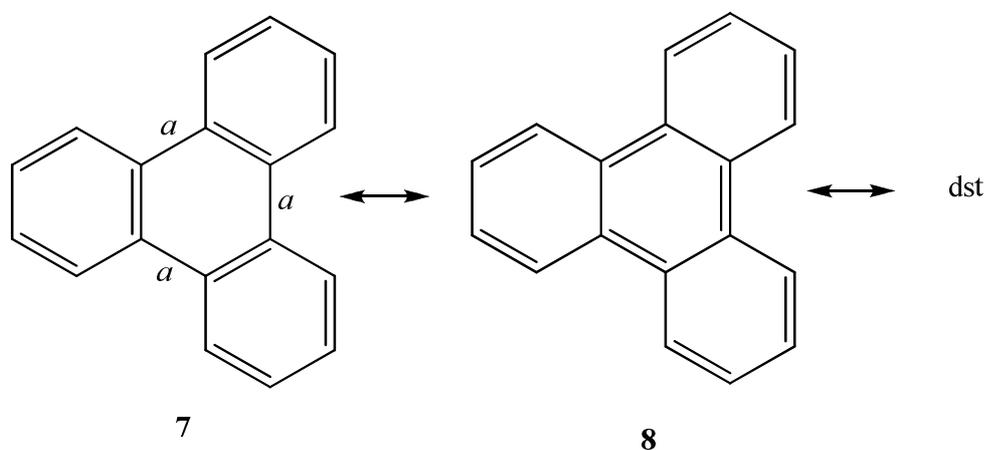
Energi resonansi sistem bergabung meningkat dengan meningkatnya bentuk kanonik utama. Jadi benzena, naftalena, antrasena, dan fenantrena yang masing-masing digambarkan dengan bentuk kanonik utama sebanyak dua, tiga, empat, dan lima mempunyai energi resonansi masing-masing 36, 61, 84, dan 92 kkal/mol (dihitung dari data energi pembakaran). Fenantrena dengan total energi resonansi 92 kkal/mol, jika kehilangan ikatan 9,10 oleh serangan pereaksi seperti ozon atau brom, maka masih ada dua sistem benzena yang tersisa dengan energi resonansi masing-masing 36 kkal/mol. Jadi dengan peristiwa tersebut, fenantrena kehilangan 20 kkal/mol yang mana jumlah ini lebih kecil daripada 36 kkal/mol sebagaimana yang dilepaskan jika benzena diserang oleh pereaksi yang sama. Fakta bahwa antrasena mengalami berbagai reaksi pada posisi 9,10 dapat dijelaskan dengan cara yang sama.



Tidak semua sistem bergabung dapat bersifat aromatik secara penuh. Bagi fenalena (**5**), tidak ada cara yang dapat mendistribusikan ikatan rangkap sehingga dengan demikian masing-masing karbon mempunyai satu ikatan tunggal dan satu ikatan rangkap dua. Fenalena adalah asam dan bereaksi dengan kalium metoksida menghasilkan anion **6** yang aromatik sempurna.



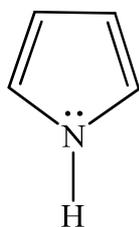
Tidak semua cincin di dalam sistem bergabung mempunyai enam elektron. Di dalam naftalena, jika satu cincin mempunyai enam elektron maka cincin yang lain hanya mempunyai empat elektron. Hal ini dapat menjadi alasan terhadap kenyataan lebih reaktifnya naftalena daripada benzena. Jika salah satu cincin dalam naftalena dipandang sebagai sistem aromatik maka cincin yang lain adalah sistem butadiena.



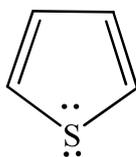
Efek ini menjadi ekstrim di dalam trifenilena. Untuk senyawa ini, ada delapan bentuk kanonik yang mirip dengan **7** di mana tidak ada satupun dari tiga ikatan bertanda *a* yang rangkap dua, dan hanya bentuk **8** satu-satunya di mana ketiga ikatan tersebut adalah rangkap dua. Jadi kedelapan belas elektron yang ada dalam senyawa tersebut akan terdistribusi kepada tiga cincin terluar dan membuatnya *seksitet*, sedangkan cincin tengah kosong.

III.2 Cincin Beranggota Lima, Tujuh, dan Delapan

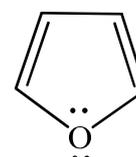
Seksitet aromatik dapat juga ada dalam cincin beranggota lima dan tujuh. Jika suatu cincin beranggota lima mempunyai dua ikatan rangkap dan atom yang kelima mempunyai pasangan elektron bebas maka cincin tersebut mempunyai lima orbital *p* yang dapat overlap menghasilkan lima orbital baru, tiga orbital ikatan dan dua orbital anti ikatan. Ada enam elektron yang akan menempati orbital tersebut: empat dari orbital *p* ikatan rangkap-dua (masing-masing orbital *p* menyumbangkan satu elektron), dan orbital yang terisi penuh menyumbangkan dua elektron. Keenam elektron menempati orbital ikatan dan menyusun *seksitet* aromatik. Beberapa contoh penting untuk sistem ini adalah senyawa heterosiklik pirol, tiofen, dan furan; meskipun di sini furan mempunyai derajat aromatisitas lebih rendah daripada dua senyawa yang lain.



Pirrol

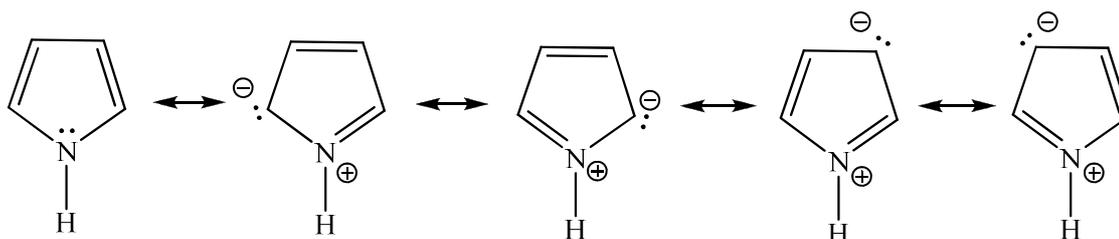


Tiofen



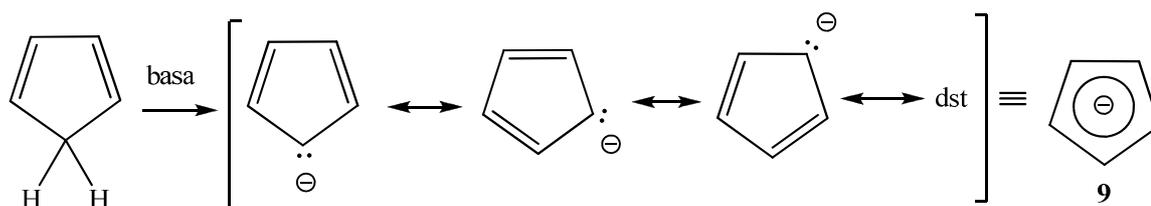
Furan

Energi resonansi ketiga senyawa tersebut masing-masing adalah 21, 29, dan 16 kkal/mol. Aromatisitas dapat pula diperlihatkan dengan bentuk-bentuk kanonik, sebagai contoh adalah pirol:

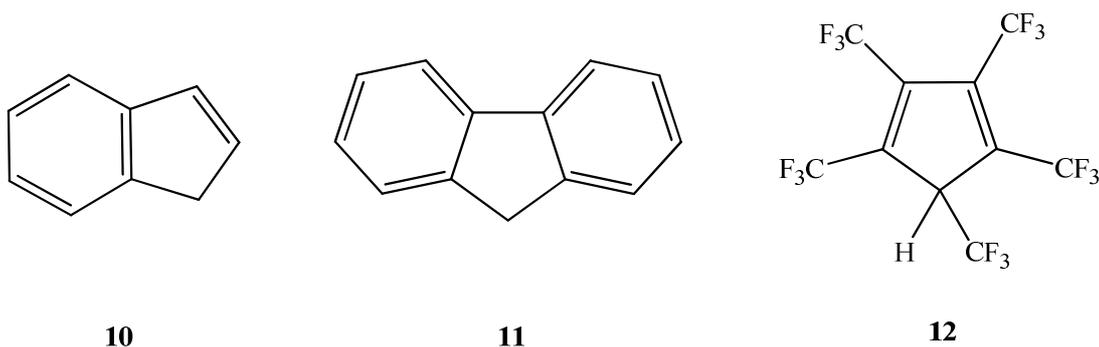


Pirrol

Hal ini sangat berbeda dengan piridin, pasangan elektron bebas di dalam pirol diperlukan untuk *seksket* aromatik sehingga pirol adalah basa yang jauh lebih lemah daripada piridin. Atom yang kelima dapat pula karbon yang mempunyai pasangan elektron bebas. Siklopentadiena mempunyai sifat keasaman yang tidak diharapkan ($pK_a \approx 16$) karena karbanion yang dihasilkan pada pelepasan proton adalah karbanion yang distabilkan oleh resonansi, meskipun spesies ini masih cukup reaktif. Ion siklopentadiena biasanya dinyatakan seperti struktur **9**.

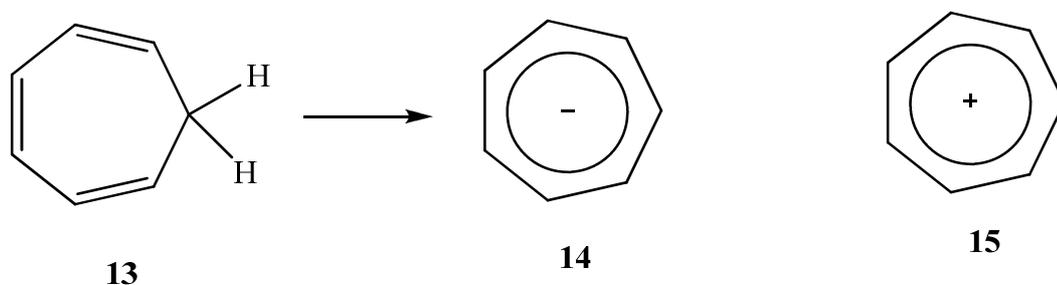


Resonansi dalam ion ini lebih besar dari yang ada dalam pirol, tiofen, dan furan karena semuanya ekuivalen. Energi resonansi **9** diperkirakan antara 24-27 kkal/mol. Sebagaimana yang diharapkan, ion siklopentadiena adalah diatropik dan substitusi aromatik pada ion ini telah berhasil dijalankan. Indin (**10**) dan fluoren (**11**) juga adalah asam (pK_a masing-masing ≈ 20 dan 23) tetapi kurang asam daripada siklopentadiena. Pada sisi lain, keasaman 1,2,3,4,5-pentakis(trifluorometil)siklopentadiena (**12**) lebih tinggi daripada asam nitrit karena efek penarikan elektron gugus trifluorometil.

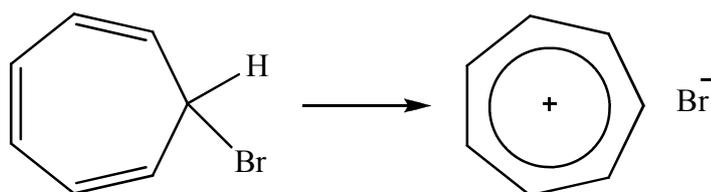


Hal yang yang sangat bertentangan dengan siklopentatriena adalah sikloheptatriena (**13**) yang tidak mempunyai sifat keasaman. Hal ini akan sulit dijelaskan tanpa teori aromatik *seksket* karena berdasarkan bentuk resonansi atau pertimbangan overlap orbital sederhana, **14** seharusnya stabil seperti anion siklopentadienil (**9**). Meskipun **14** telah dibuat dalam larutan tapi spesies ini kurang

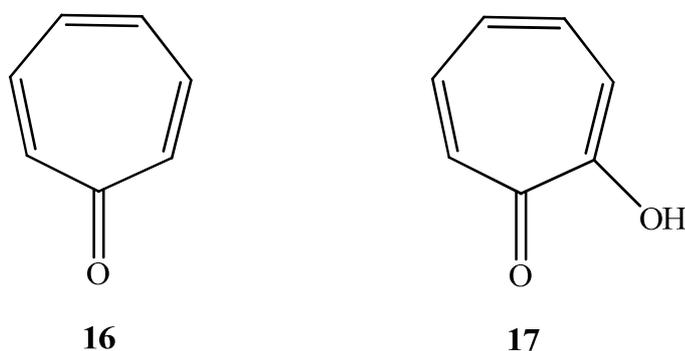
stabil daripada **9** dan jauh kurang stabil daripada **15** dalam mana **13** tidak kehilangan satu proton melainkan satu ion hidrida. Keenam elektron dalam **15** overlap dengan orbital kosong pada karbon ketujuh dan ada enam elektron yang menyelimuti tujuh atom karbon. Spesies **15** yang dikenal dengan ion tropilium adalah cukup stabil.



Tropilium bromida yang sebenarnya dapat kovalen sempurna jika elektron bromida cukup tertarik ke cincin, tapi nyatanya spesies ini adalah suatu senyawa ionik.



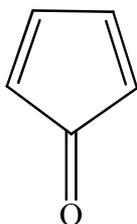
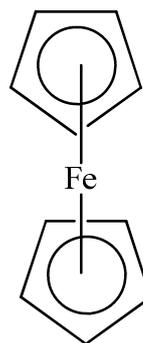
Cincin anggota tujuh lain yang memperlihatkan karakter aromatik adalah tropon (**16**). Molekul ini akan aromatik apabila dua elektron $\text{C}=\text{O}$ terletak jauh dari cincin dan berada dekat atom oksigen yang elektronegatif. Kenyataannya tropon adalah senyawa stabil, dan tropolon (**17**) ditemukan di alam.



Tropolon mudah mengalami reaksi substitusi aromatik. Suatu hal yang sangat bertentangan dengan **16** ditemukan pada siklopentadienon (**18**). Seperti halnya dalam

16, atom oksigen yang elektronegatif menarik elektron ke dirinya sendiri sehingga meninggalkan empat elektron pada cincin membuat molekul **18** tidak stabil.

Jenis lain dari senyawa aromatik anggota lima adalah metallosen (disebut senyawa *sandwich*), dalam mana dua cincin siklopentadienilida membentuk *sandwich* mengitari satu ion logam. Salah senyawa dari golongan ini yang paling dikenal adalah ferrosen (**19**), meskipun yang lain sudah dibuat dengan Co, Ni, Cr, Ti, V, dan sejumlah logam lain.

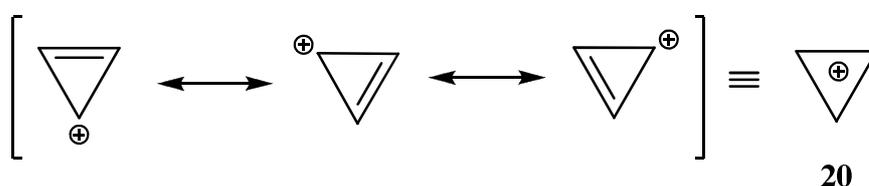
**18****19**

Ferrosen cukup stabil, menyublim di atas 100°C, dan tidak berubah pada 400°C. Kedua cincin bebas berotasi. Banyak substitusi aromatik yang telah dilakukan pada metallosen. Metallosen yang mengandung dua atom logam dan tiga sikloopenadienil juga telah dibuat dan dikenal sebagai *triple-decker sandwich*. Bahkan *tetradeccker* dan *pentadecker* telah dilaporkan.

Ikatan dalam ferrosen dapat dijelaskan dengan model orbital-molekul sederhana. Masing-masing cincin siklopentadienida mempunyai lima orbital molekul, tiga orbital-ikatan terisi elektron dan dua orbital anti-ikatan kosong. Kulit terluar atom Fe memiliki sembilan orbital atom, yakni satu *4s*, tiga *4p*, dan lima orbital *3d*. Keenam orbital dari dua cincin siklopentadienida overlap dengan orbital *s*, tiga orbital *p*, dan dua orbital *d* membentuk dua belas orbital baru, enam dari orbital baru tersebut adalah orbital ikatan. Keenam orbital baru tersebut membuat ikatan rangkap tiga cincin ke logam. Selanjutnya ikatan hasil overlap orbital anti-ikatan kosong dari cincin dengan orbital *d* berisi dari besi. Jumlah keseluruhan, ada delapan belas elektron (sepuluh datang cincin dan delapan dari besi tingkat oksidasi nol) di dalam sembilan orbital; enam di antaranya adalah ikatan kuat dan tiga ikatan lemah atau bukan-ikatan.

III.3 Sistem Aromatik dengan Jumlah Elektron Selain Enam

Analog dengan ion tropilium, cincin beranggota tiga dengan satu ikatan rangkap dan satu muatan positif pada atom ketiga (kation siklopropenil) adalah suatu sistem $4n + 2$ dan oleh karenanya diharap memperlihatkan aromatisitas. Senyawa **20** tersubstitusi telah dibuat, demikian pula beberapa turunannya; di antaranya turunan trikloro, dipenil, dan dipropil-nya, dan spesies-spesies kimia tersebut adalah stabil meskipun bersudut 60°C . Di dalam kenyataan, kation tripropilsiklopropenil dan trisiklopropilsiklopropenil adalah termasuk dalam karbokation yang dikenal paling stabil, bahkan stabil dalam larutan air. Kation tri-*t*-butilsiklopropenil juga sangat stabil.



Lebih lanjut, siklopropenon (**21**) dan beberapa turunannya adalah stabil, bersesuaian dengan stabilitas tropon.



III.4 Persamaan Hammett

Suatu reaksi polar terjadi karena interaksi antara sebuah nukleofil dengan sebuah elektrofil. Kekuatan interaksi dan affinitas reaksi tersebut umumnya dikuasai oleh kekuatan nukleofil dan elektrofil pereaksi. Gugus substituen yang tidak mengalami reaksi namun berlokasi di dekat pusat reaksi mengganggu kekuatan tersebut melalui penarikan elektron atau penyumbangan elektron. Substituen pemberi elektron meningkatkan kekuatan nukleofil (kebasaan) dan menurunkan kekuatan elektrofil (keasaman); hal yang sebaliknya terjadi pada substituen penarik elektron yang akan meningkatkan kekuatan elektrofil dan menurunkan kekuatan nukleofil pereaksi.

Pada tahun 1937 Hammett mengusulkan suatu hubungan kuantitatif untuk menghitung pengaruh substituen terhadap reaktivitas molekul, hubungan ini disebut persamaan Hammett.

$$\log k/k_0 = \sigma\rho \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

dengan k = tetapan hidrolisis ester tersubstitusi meta atau para,

k_o = tetapan hidrolisis yang berkaitan dengan senyawa tak tersubstitusi,

σ = tetapan substituen,

ρ = tetapan reaksi.

Persamaan ini menggambarkan pengaruh substituen polar posisi meta atau para terhadap sisi reaksi turunan benzena. Persamaan Hammett tidak berlaku untuk substituen pada posisi orto karena adanya efek sterik, dan juga terhadap turunan alifatik karena pelintiran rantai karbon dapat menimbulkan aksi sterik. Suatu alur $\log k/k_o$ lawan σ adalah linier, dan kemiringannya adalah ρ . Tetapan substituen σ ditetapkan dengan Persamaan 3.2.

$$\sigma \equiv \log K/K_o \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

dengan K_o menyatakan tetapan ionisasi asam benzoat, dan K adalah tetapan ionisasi turunan asam benzoat.

Tabel 3.1 Nilai tetapan substituen bagi substituen yang terpilih

Gugus	σ_m	σ_p	σ_m^+	σ_p^+	σ_I
O ⁻	-0,708	-0,519			
NMe ₂	-0,211	-0,600			0,10
NH ₂	-0,161	-0,660			0,10
SiMe ₃	-0,121	-0,072	0,011	0,021	
CMe ₃	-0,120	-0,197	-0,059	0,256	
OMe	-0,115	-0,268	0,047	-0,778	0,25
CH ₃	-0,069	-0,170	-0,066	-0,311	
C ₆ H ₅	-0,06	-0,01	-0,109	-0,179	0,10
C ₂ H ₅	-0,043	-0,151	-0,064	-0,295	
OH	-0,002	-0,357			0,25
H	0	0	0	0	0
N ₂ ⁺	1,7	1,8			
C(CN) ₃	1,00	1,01			
NMe ₃ ⁺	0,904	0,859	0,359	0,408	0,92
NO ₂	0,710	0,778	0,674	0,790	0,63
CN	0,678	0,628	0,562	0,659	0,56
SO ₂ Me	0,647	0,728			
SONH ₂	0,46	0,57			
CF ₃	0,42	0,54			
Br	0,39	0,232	0,405	0,150	0,45
Cl	0,373	0,227	0,399	0,114	0,47
COOH	0,355	0,265		0,421	
CHO	0,355	0,261			
I	0,352	0,276	0,359	0,135	0,38
F	0,337	0,062	0,352	-0,073	0,52
COOMe	0,315			0,489	
COCH ₃	0,306	0,516			0,28

$C\equiv CH$	0,205	0,233	0,334	0,179
$C\equiv C-C_6H_5$	0,140	0,165		
$C(NO_2)_3$		0,82		

Sumber: Bansal, 1980; halaman 19

Persamaan 3.2 mengukur efek polar substituen relatif terhadap hidrogen, efek ini tidak tergantung pada sifat reaksi. Efek induksi dan efek mesomeri keduanya terkandung dalam Persamaan 3.2. Tetapan reaksi ρ mengukur kerentanan reaksi terhadap efek polar, tetapan ini tergantung pada reaksi. Nilai tetapan beberapa substituen telah dikumpulkan dalam Tabel 3.1. Nilai tersebut didasarkan pada data ionisasi asam benzoat.

Pada Tabel 3.1 telah jelas bahwa nilai σ bagi beberapa gugus adalah negatif sedangkan yang lain adalah positif. Nilai negatif bagi gugus amino menunjukkan peningkatan kerapatan elektron pada pusat reaksi sedangkan nilai positif bagi nitril menunjukkan penurunan kerapatan elektron. Nilai-nilai tersebut dapat digunakan sebagai ukuran derajat pengusiran atau penarikan elektron oleh gugus terhadap cincin benzena.

Nilai angka bagi ρ (Tabel 3.2) dapat diinterpretasikan dengan yang sama. Suatu reaksi yang melibatkan muatan positif dalam keadaan transisi akan dibantu oleh substituen pemberi elektron dan nilai ρ akan negatif. Di pihak lain bagi reaksi yang melibatkan penurunan muatan positif atau peningkatan muatan negatif akan dipermudah oleh substituen penarik elektron dan nilai ρ akan positif. Besarnya nilai ρ menunjukkan kepekaan pusat reaksi terhadap efek polar dari substituen dan juga memberikan informasi tentang sifat keadaan transisi yang terlibat dalam reaksi. Kecepatan sejumlah reaksi telah dihubungkan dengan persamaan Hammett, dan beberapa yang lain dapat diperkirakan dengan menggunakan persamaan Hammett. Sangat sulit memperkirakan ρ dari kondisi percobaan karena ρ tergantung pada banyak faktor seperti pelarut, sifat gugus pergi, dan sebagainya. Penempatan gugus metilen di antara pusat reaksi dengan cincin aromatik akan menurunkan nilai ρ karena efek polar diteruskan melalui ikatan yang telah bertambah.

Persamaan Hammett yang telah mengalami perluasan tertentu telah diusulkan. Jaffe menyelidiki sifat penambahan lebih daripada satu gugus kepada cincin aromatik. Jaffe menemukan bahwa nilai σ untuk berbagai gugus dapat dijumlahkan dan hubungan berikut memberikan hasil yang baik.

$$\log k/k_0 = \rho \Sigma \sigma \dots\dots\dots (3.3)$$

dengan $\Sigma\sigma$ berarti jumlah nilai-nilai σ dari semua gugus.

Bagi senyawa yang mengandung lebih dari satu cincin benzena, Persamaan 3.4 berikut ini dapat digunakan untuk menghubungkan hasil-hasil tersebut.

$$\log k/k_0 = n\rho\sigma \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

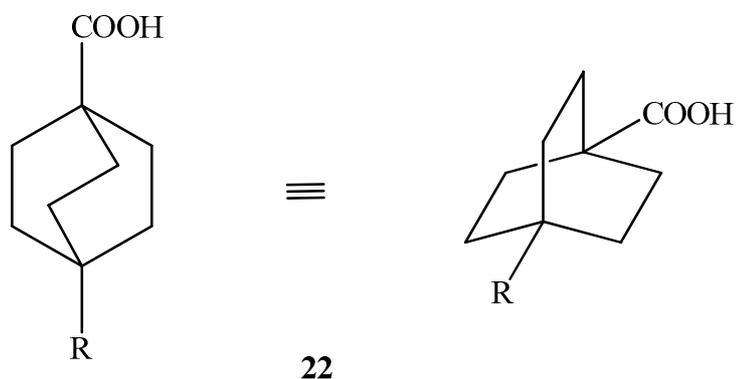
Di dalam sistem alifatik kaku seperti asam 4-substituen bisiklo[2,2,2]oktan-1-karboksilat (**22**), substituen-substituen juga mengikuti persamaan Hammett meskipun dengan kumpulan nilai σ yang berbeda, digambarkan dengan σ_1 . Nilai σ_1 menyatakan efek elektrik substituen yang terikat pada atom karbon hibrida sp^3 karena efek ini diteruskan elektron σ . Nilai σ_1 sejumlah gugus diberikan dalam Tabel 3.1.

Tabel 3.2 Hubungan kecepatan reaksi dengan tetapan substituen

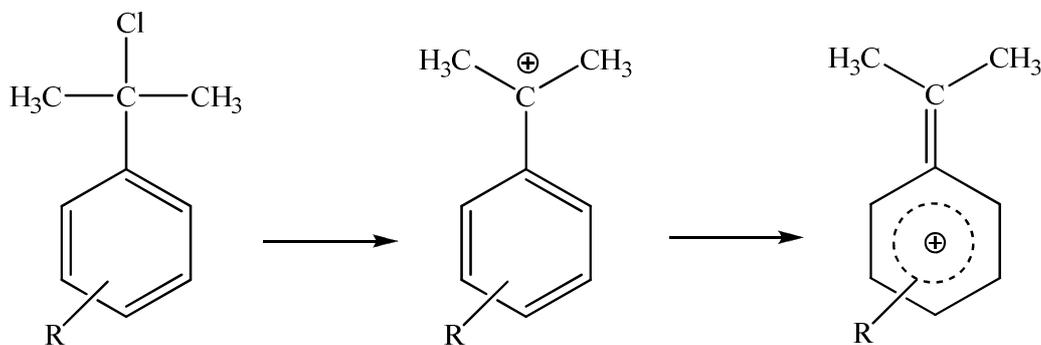
Reaksi	Hubungan dengan	ρ	Interpretasi
Hidrolisis metil benzoat tersubstitusi- <i>p</i> , H ₂ SO ₄ 95%, 25°C	σ	-3,6	Gugus pemberi elektron mempercepat reaksi, pemutusan asil-oksigen
Hidrolisis 2,6-dimetilbenzoat tersubstitusi-4, 60% dioksama, 40% air, pada 82°-174°C	σ	+1,26	Gugus penarik elektron mempercepat reaksi, pemutusan asil-oksigen
Hidrolisis 2,6-dimetilbenzoat tersubstitusi-4, H ₂ SO ₄ , pada 25°C	σ^+	-3,22	Gugus pemberi elektron mempercepat reaksi
Hidrasi stirena, HClO ₄ , pada 25°C	σ^+	-3,44	Keadaan transisi menyerupai intermediate ion karbonium
Penataan ulang secara termal eter arilpropargil	σ^+	-0,43	Pengusiran elektron membantu reaksi
Penataan ulang Claisen sinnamoil tersubstitusi <i>p</i> -tolileter, pada 180°C	σ^+	-0,40	Keadaan transisi melibatkan penghabisan elektron
Abstraksi hidrogen benziklik dari toluena tersubstitusi, benzena, pada 39,6°C	σ	-0,75	Keadaan transisi distabilkan oleh efek resonansi
Abstraksi hidrogen benziklik dari toluena tersubstitusi oleh radikal triklorometil, pada 150°C	σ^+	-1,46	Keadaan transisi bermuatan positif
Penataan ulang Schmidt benzhidrilazida, H ₃ O ⁺ , pada 25°C	σ	-4,3	Kekurangan elektron yang banyak dalam keadaan transisi
Isomerisasi asam cis-sinamat, H ₂ SO ₄ , pada 25°C	σ^+	-4,3	Kekurangan elektron yang banyak dalam keadaan transisi

Oksidasi permanganat furfural, H ₂ O, pada 25°C	σ	+1,30	Oksidasi lebih cepat dengan gugus pengusir elektron
Brominasi asetanilida, Br ₂ , HOAc-H ₂ O, pada 25°C	σ^+	-12,1	Substituen-substituen mampu berinteraksi resonansi dengan cincin
Reaksi eliminasi 2,2,2-trifluoroetana sulfonat, etanol 80%, pada 25°C	σ	+10,3	Muatan negatif diemban oleh atom sulfur dalam keadaan transisi
Peruraian asam konjugasi benzilfenil keton, etanol, pada 25°C	σ	+0,59	<i>p</i> -substituen tidak memperlihatkan keutamaan resonansi.

Sumber: Bansal, 1980; halaman 21



Persamaan Hammett terbukti paling sukses digunakan untuk hubungan kuantitatif antara struktur-struktur senyawa dengan kesetimbangan atau kecepatan reaksi. Akan tetapi teramati pula adanya penyimpangan dari persamaan tersebut. Telah ditemukan adanya grafik antara logaritme tetapan kecepatan reaksi lawan σ yang non-linear, diperoleh dari reaksi klorinasi dengan nitrasi benzena tersubstitusi, dan reaksi benzilhalida dengan amina. Tetapan kecepatan reaksi solvolisis meta-substitusi fenildimetilkarbinil klorida memberikan grafik linier terhadap tetapan σ , tetapi para-substituen menyimpang dari linearitas. Alasan yang paling penting untuk deviasi ini adalah interaksi resonansi antara substituen dengan pusat reaksi.



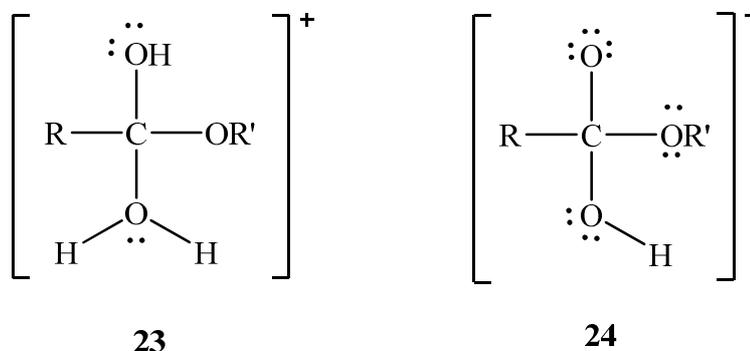
Nilai σ yang berbeda diperlukan untuk menghubungkan reaktivitas substituen dalam reaksi. Brown dkk. mengusulkan tetapan substituen baru (disimbol σ^+) yang berdasarkan pada solvolisis fenilmetilkarbinil klorida sebagai reaksi pembanding. Persamaan Hammett termodifikasi tersebut dinyatakan sebagai berikut:

$$\log k/k_0 = \rho\sigma^+ \dots\dots\dots (3.5)$$

Nilai σ^+ bagi beberapa substituen didaftar dalam Tabel 3.1. Pada tabel tersebut tampak jelas bahwa σ_p^+ berbeda dari σ_p untuk substituen yang bersifat sangat pemberi elektron. Hal ini menggambarkan derajat resonansi yang lebih tinggi antara substituen dengan pusat reaksi bermuatan positif. Hubungan data kecepatan reaksi dengan nilai σ^+ juga telah diperoleh dalam sejumlah hal (Tabel 3.2). Hal yang dapat dicatat dari Tabel 3.2 bahwa reaksi ion karbonium biasanya menghasilkan nilai negatif ρ yang besar dan dipermudah oleh pengusiran elektron.

III.4 Persamaan Taft-Ingold

Persamaan Hammett gagal bila diterapkan untuk alifatik dan turunan benzena tersubstitusi orto. Kegagalan ini sebagian disebabkan oleh sterik. Taft mengembangkan suatu cara untuk memisahkan efek polar dengan efek sterik substituen. Cara ini didasarkan pada usulan Ingold bahwa di dalam hidrolisis ester terkatalis asam atau basa, perbandingan tetapan kecepatan hidrolisis terkatalis basa (k_B) dengan tetapan kecepatan hidrolisis terkatalis asam (k_A) adalah fungsi efek polar semata. Dua jenis reaksi ini berjalan melalui mekanisme yang serupa dan melibatkan pembentukan intermediate tetrahedral yang identik (**23** dan **24**) sebagai berikut:



Kedua struktur ini hanya dibedakan oleh satu pasang elektron, karena **23** mempunyai kelebihan dua proton daripada **24**. Efek sterik dalam intermediate ini tampaknya identik

oleh karena kecilnya ukuran proton. Efek resonansi juga minimum karena pusat reaksi tidak membentuk bagian sistem konjugasi. Perbedaan kecepatan reaksi hanya disebabkan oleh efek induksi R dan R' dalam RCOOR', dan efek induksi X dapat ditentukan melalui pengukuran kecepatan reaksi hidrolisis terkatalis asam atau basa sederetan XCH₂COOR' dengan R' harus dijaga tetap. Dari tetapan kecepatan ini maka suatu tetapan reaksi baru σ^* dapat dievaluasi menurut persamaan berikut:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\log(k/k_0)_B - \log(k/k_0)_A] \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

dengan k = tetapan kecepatan reaksi hidrolisis XCH₂COOR',

k_0 = tetapan kecepatan reaksi hidrolisis ester pembanding CH₃COOR',

σ^* = tetapan substituen dan karakteristik bagi substituen X, dan

Indeks B dan A menandai hidrolisis terkatalis basa dan asam pada suhu yang sama.

Faktor 2,48 dalam Persamaan 3,6 adalah suatu tetapan yang dimasukkan untuk memberikan nilai σ^* pada skala yang mendekati nilai σ Hammett, dan data reaksi dapat lebih lanjut dihubungkan dengan persamaan yang mirip dengan persamaan Hammett:

$$\log k/k_0 = \rho^* \sigma^* \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

dengan ρ^* adalah tetapan reaksi. Nilai σ^* sejumlah gugus diberikan dalam Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Nilai tetapan substituen Taft (σ^*) dan substituen sterik (E_s) untuk senyawa alifatik

Substituen	σ^*	E_s
Cl ₃ C	2,65	-2,06
F ₂ CH	2,05	-0,67
CH ₃ CO	1,65	
CNCH ₂	1,30	
C ₆ H ₅	0,60	
H	0,49	1,24
(C ₆ H ₅) ₂ CH	0,41	-1,76
CH ₃	0,00	0,00
C ₂ H ₅	-0,10	-0,07
n-C ₃ H ₇	-0,12	-0,36
i-C ₄ H ₉	-0,13	-0,93
i-C ₃ H ₇	-0,19	-0,47
i-C ₄ H ₉	-0,30	-1,54

Sumber: Bansal, 1980, halaman 23

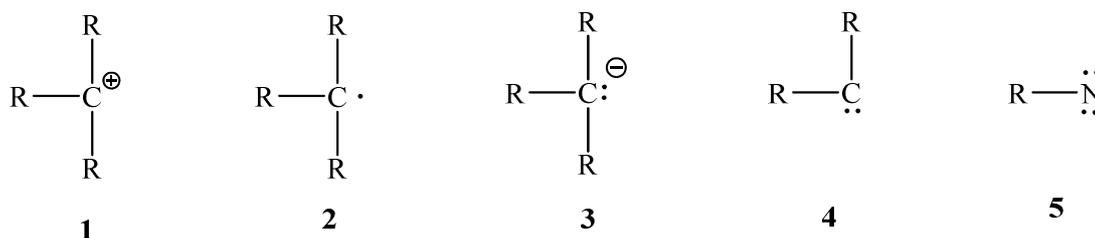
BAB IV

KARBOKATION, KARBANION, RADIKAL BEBAS, KARBEN, DAN NITREN

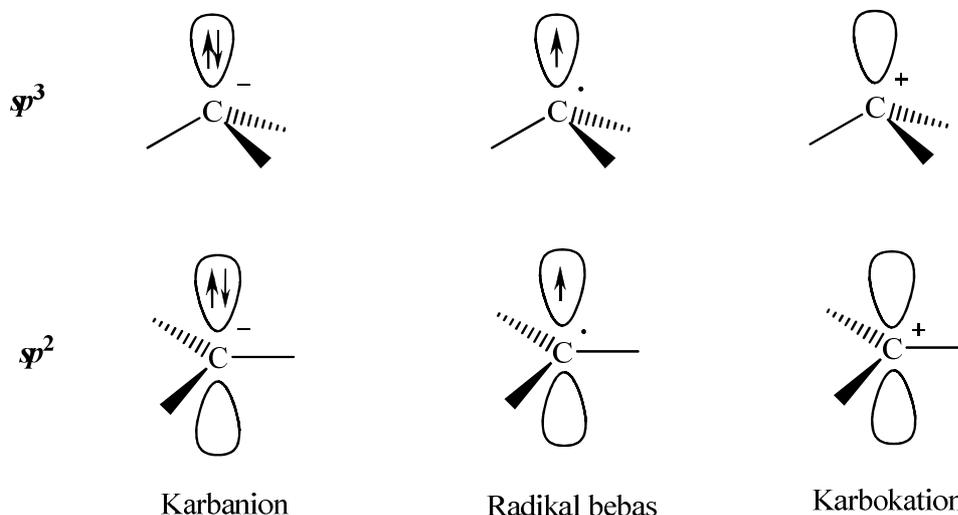
Sasaran Pembelajaran: Menjelaskan pembentukan, struktur, kestabilan, konformasi, dan reaksi karbokation, karbanion, radikal-bebas, karben, dan nitren.

IV.1 Spesies Karbon Bervalensi Dua atau Tiga

Ada empat jenis spesies organik yang dikenal dalam mana sebuah atom karbon hanya bervalensi dua atau tiga. Spesies-spesies tersebut biasanya mempunyai waktu hidup yang pendek, dan kebanyakan hanya ada (paling tidak dalam larutan) sebagai spesies-antara yang dengan cepat berubah ke molekul yang lebih stabil. Meskipun demikian, ada beberapa di antaranya yang lebih stabil daripada yang lain; dan dari empat jenis spesies, ada tiga jenis contoh stabil yang telah dibuat. Keempat jenis spesies yang dimaksud adalah karbokation (**1**), radikal bebas (**2**), karbanion (**3**), dan karben (**4**). Dari empat jenis spesies tersebut, hanya karbanion yang mempunyai oktet sempurna.



Ada banyak ion organik lain dan radikal dengan muatan dan pasangan elektron bebas pada atom selain karbon, tapi yang akan dibicarakan dalam buku ini hanyalah nitren (**5**) yang analog dengan karben.



Geometri karbon trivalen telah ditetapkan. Jika tiga ligan terikat pada suatu karbon pusat dengan dua elektron σ , orbital yang tersisa dapat berisi dua, satu, atau tidak ada elektron. Spesies-spesies tersebut dapat menggunakan orbital hibrida sp^3 atau sp^2 .

IV.2 Karbokation

IV.2.1 Tatanama

Selama beberapa tahun spesies **1** di atas disebut *ion karbonium*, karena *-onium* biasanya digunakan untuk menyatakan kovalensi yang lebih tinggi daripada atom netral. Sayangnya, nama ion karbonium yang telah ditetapkan menimbulkan sedikit masalah sejak beberapa tahun yang lalu ketika George Olah dkk. menemukan fakta adanya spesies-antara bermuatan positif pada karbon, tapi atom karbon yang tersebut mengemban valensi formal lima, bukannya tiga. Contoh yang paling sederhana adalah ion metanonium CH_5^+ . Olah mengusulkan bahwa nama ion karbonium agar digunakan untuk menyatakan ion karbon bermuatan positif pentakoordinat, dan spesies **1** di atas dinyatakan dengan *ion karbenium*. Olah juga mengusulkan istilah *karbokation* untuk mencakup kedua jenis kation tersebut. IUPAC telah menerima definisi ini, meskipun beberapa penulis masih menyatakan spesies **1** sebagai ion karbonium dan yang lain menyebutnya ion karbenium. Akan tetapi ada kecenderungan umum untuk menyatakan keduanya sebagai *karbokation*, dan tampaknya cara ini lebih praktis. Spesies pentavalensi jauh lebih langka daripada spesies **1**, dan penggunaan istilah *karbokation* untuk spesies **1** tidak menyebabkan keingungan.

IV.2.2 Kestabilan dan struktur

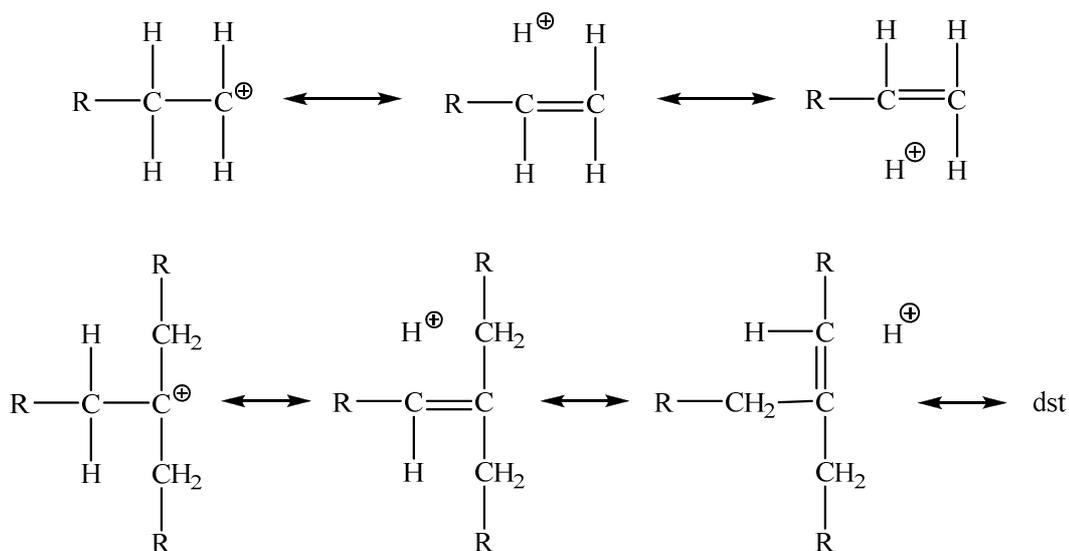
Karbokation adalah spesies-antara dalam beberapa reaksi. karbokation yang lebih stabil telah dibuat dalam larutan dan bahkan sebagai garam padat. Di dalam larutan, karbokation dapat bebas (hal ini lebih disukai dalam pelarut polar di mana karbokation dapat tersolvasi) atau ada sebagai pasangan ion, hal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

Urutan kestabilan karbokation alkil sederhana adalah tersier > sekunder > primair. Banyak contoh yang diketahui di mana terjadi penataan ulang karbokation primair atau sekunder menjadi karkation tersier. Karbokation sederhana tidak stabil di dalam larutan asam kuat biasa, sebagai contoh H_2SO_4 . Keberadaan yang lebih lama (larutan yang

sangat stabil) dapat terjadi dalam SO_2 atau SO_2ClF , atau ada di antara larutan asam yang paling kuat yang sering disebut *asam super*.



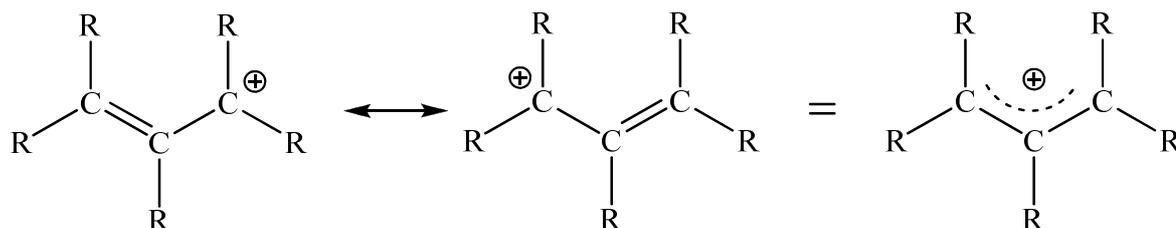
Urutan kestabilan karbokation dapat dijelaskan dengan hiperkonjugasi dan efek medan. Di dalam penjelasan hiperkonjugasi, tampak bahwa hiperkonjugasi lebih banyak ditemukan di dalam karbokation tersier dibanding dengan dalam karbokation primair.



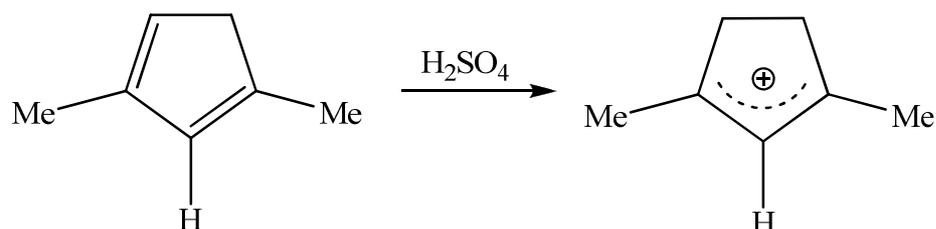
Di dalam contoh yang diperlihatkan di atas, karbokation primair hanya ditemukan dua hiperkonjugasi sedangkan dalam karbokation tersier ditemukan enam. Semakin banyak bentuk ekuivalen semakin besar kestabilan resonansinya.

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

Bilamana karbon positif berkonjugasi dengan ikatan rangkap dua maka kestabilannya semakin tinggi karena adanya peningkatan delokalisasi oleh resonansi, dan oleh karenanya muatan tersebar ke dua atom. Masing-masing tersebut mempunyai muatan sekitar $\frac{1}{2}$.

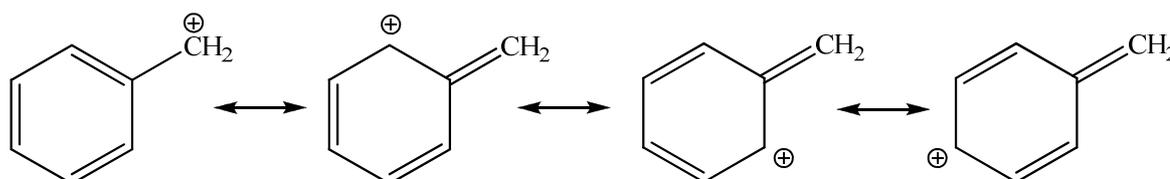


Kation jenis alilik stabil telah dibuat dengan melarutkan diena terkonjugasi dalam asam sulfat pekat. Sebagai contoh:



Spektrum nmr ion ini memperlihatkan bahwa kedua bentuk kanonik berkontribusi seimbang. Hanya ada tiga puncak, satu disebabkan oleh enam hidrogen metil, satu untuk empat hidrogen metilen, dan satu untuk hidrogen tunggal C-H dengan perbandingan luasan puncak seperti yang diharapkan, yakni 6:4:1.

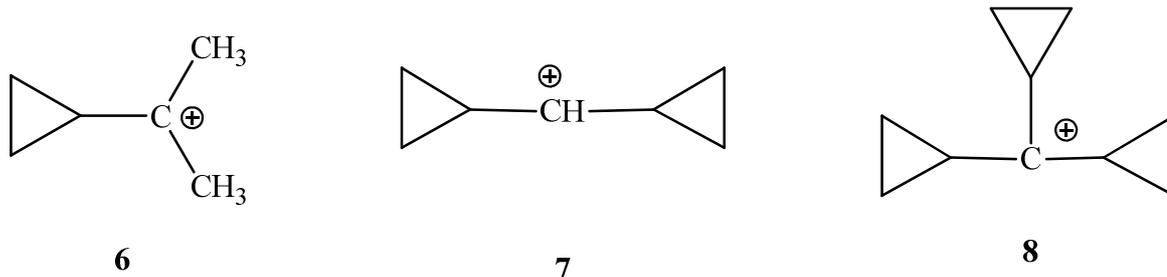
Bentuk kanonik untuk kation benzilik dapat dituliskan mirip dengan kation alilik, sebagai contoh:



Sejumlah kation benzilik telah diperoleh dalam larutan sebagai garam SbF_6^- . Kation diaril metil dan triarilmetil masih jauh lebih stabil. Trifenilklorometana terionisasi di dalam pelarut polar yang bukan air. Di dalam SO_2 , kesetimbangan

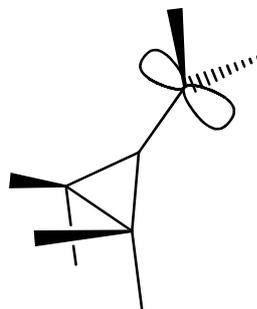


telah diketahui beberapa tahun yang lalu. Kation trifenilmetil dan difenilmetil telah diisolasi sebagai garam padat, dan dalam kenyataan, $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{BF}_4^-$ dan garam-garam yang serupa telah tersedia di pasaran. Kation arilmetil jauh lebih stabil jika kation tersebut mempunyai gugus pemberi elektron pada posisi *orto* atau *para*.

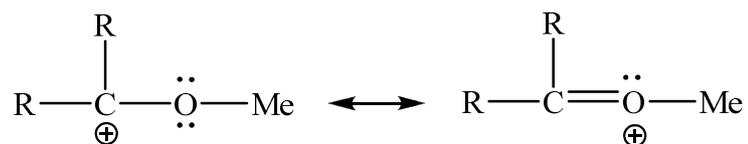


Kation siklopropilmetil jauh lebih stabil daripada kation benzil. Spesies **8** telah dibuat melalui pelarutan senyawa alkoholnya dalam larutan asam sulfat 96%, dan ion **6**, **7**, dan yang serupa dibuat melalui pelarutan senyawa alkoholnya dalam $\text{FSO}_3\text{H-SO}_2\text{-SbF}_5$.

Kestabilan yang istimewa ini, yang mana meningkat pada setiap penambahan gugus siklopropil adalah suatu hasil konjugasi antara orbital cincin siklopropil dengan orbital p kosong karbon kation. Studi nmr dan studi lain memperlihatkan bahwa orbital p kosong terletak paralel dengan ikatan $\text{C}_2\text{—C}_3$ cincin siklopropana. Geometri ini mirip dengan apabila ciklopropana berkonjugasi dengan ikatan rangkap.



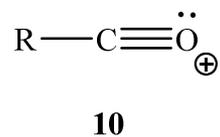
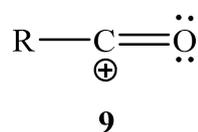
Ciri-ciri lain bagian struktur yang kestabilan karbokationnya bisa meningkat dengan keberadaannya di dekat pusat kation adalah adanya heteroatom yang mengemban pasangan elektron bebas, seperti oksigen, nitrogen, atau halogen. Ion-ion semacam itu distabilkan oleh resonansi.



Kation metoksimetil dapat diperoleh sebagai padatan yang stabil, $\text{MeOCH}_2^+ \text{SbF}_6^-$.

Kation asil sederhana RCO^+ telah dibuat dalam larutan dan dalam keadaan padat. Kation asetil CH_3CO^+ kira-kira sama kestabilannya dengan kation t -butil. Kation

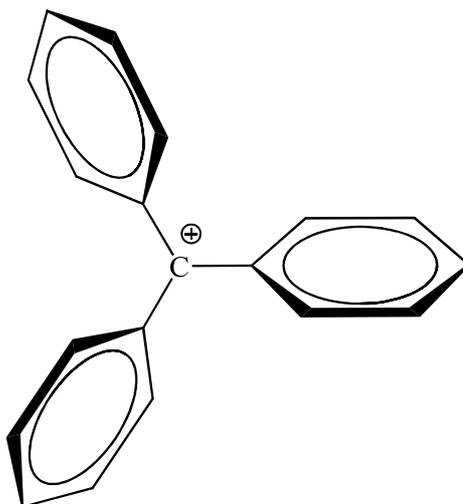
2,4,6-trimetilbenzoil dan 2,3,4,5,6-pentametilbenzoil adalah sangat stabil (alasan sterik) dan mudah terbentuk dalam H_2SO_4 96%. Ion-ion tersebut distabilkan oleh bentuk kanonik yang mengandung ikatan rangkap tiga (**9**), meskipun lokasi utama muatan positif adalah pada karbon. Dengan demikian **9** lebih lebih berkontribusi daripada **10**.



Kestabilan dari kebanyakan karbokation yang stabil dapat juga ditunjukkan ke resonansi. Di antaranya adalah kation tropilium, siklopropenium, dan kation aromatik yang lain. Apabila kestabilan resonansi hilang sama sekali, seperti dalam fenil (C_6H_5^+) atau kation vinil, jika ion-ion itu terbentuk; maka biasanya waktu hidup karbokation seperti itu adalah sangat singkat. Kation vinil dan fenil belum pernah dibuat dalam larutan. Kation vinil kemungkinan lebih stabil daripada kation alkil primair.



Kation triarilmetil berbentuk baling-baling (**11**), meskipun karbon pusat dan tiga karbon cincin berikatan dalam satu bidang. Ketiga cincin benzena tidak dapat semuanya berada dalam satu bidang karena rintangan sterik, meskipun energi resonansi meningkat jika hal itu terjadi.



11

Salah satu alat penting untuk penyelidikan struktur karbokation adalah pengukuran pergeseran kimia ^{13}C atom karbon yang memuat muatan positif. Pergeseran ini berkorelasi dengan kerapatan elektron pada karbon. Pergeseran kimia ^{13}C -NMR untuk sejumlah ion diberikan dalam Tabel 4.1. Seperti tampak dalam tabel tersebut, substitusi satu etil untuk satu metil atau satu metil untuk satu hidrogen menyebabkan pergeseran ke arah medan rendah. Hal ini menunjukkan bahwa karbon pusat menjadi sedikit lebih positif. Pada sisi lain, keberadaan gugus hidroksi atau fenil akan menurunkan karakter muatan positif karbon pusat.

Tabel 4.1 Nilai pergeseran kimia ^{13}C dalam ppm dari $^{13}\text{CS}_2$ untuk

Ion	Pergeseran Kimia	Suhu, °C	Ion	Pergeseran Kimia	Suhu, °C
Et_2MeC^+	-139,4	-20	$\text{C}(\text{OH})_3^+$	+28,0	-50
Me_2EtC^+	-139,2	-60	PhMe_2C^+	-61,1	-60
Me_3C^+	-135,4	-20	PhMeCH^+	-40	
Me_2CH^+	-125,0	-20	Ph_2CH^+	-5,6	-60
Me_2COH^+	-55,7	-50	Ph_3C^+	-18,1	-60
$\text{MeC}(\text{OH})_2^+$	-1,6	-30	$\text{Me}_2(\text{siklopropil})\text{C}^+$	-86,8	-60
$\text{HC}(\text{OH})_2$	+17,0	-30			

Pergeseran kimia ^{13}C tidak selalu persis sama dengan urutan kestabilan karbokation yang ditentukan dengan cara ini. Jadi pergeseran kimia memperlihatkan bahwa kation trifenilmetil mempunyai atom karbon pusat yang lebih positif daripada kation difenilmetil, meskipun bentuk tersebut lebih stabil. Demikian pula, kation 2-siklopropilpropil dan 2-fenilpropil masing-masing mempunyai pergeseran -86,8 dan -61,1; meskipun menurut kriteria yang lain, gugus siklopropil lebih baik daripada gugus fenil di dalam hal penstabilan karbokation.

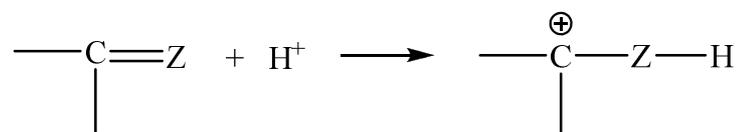
4.1.3 Pembentukan dan reaksi karbokation

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

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



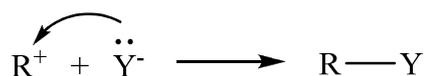
2. Suatu proton atau spesies positif lain menambah ke suatu atom sistem tak jenuh, meninggalkan atom karbon dekatnya dengan satu muatan positif.



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

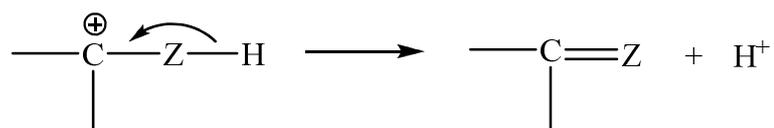
Dua cara utama karbokation bereaksi untuk membenrikan produk stabil adalah merupakan kebalikan dari cara yang dikemukakan di atas.

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



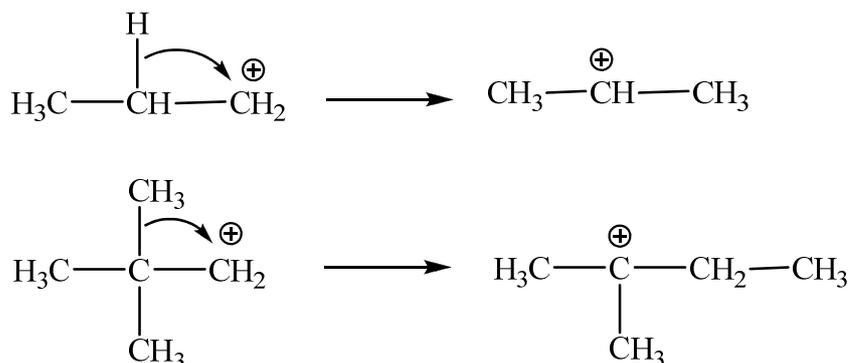
Spesies ini boleh OH⁻, ion halida, atau ion negatif lain. Dapat pula spesies netral dengan pasangan elektron untuk didonorkan; dan untuk spesies semacam ini akan memberikan produk yang muatan positif.

2. Karbokation dapat kehilangan sebuah proton dari atom di dekatnya.

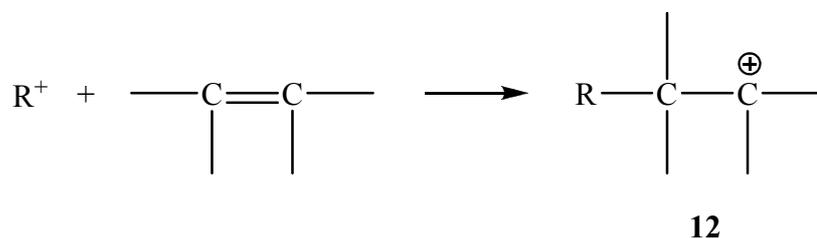


Dua cara yang mengarah kepada karbokation yang lain adalah:

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



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



Karbokation yang terbentuk melalui cara 3 atau 4 akan bereaksi lebih lanjut untuk mendapat kestabilannya, biasanya melalui cara 1 dan 2. Akan tetapi, karbokation **12** dapat mengadisi ke molekul olefin yang lain, dan produk ini dapat mengadisi lagi ke olefin yang lain, demikian seterusnya. Cara ini adalah salah satu mekanisme polimerisasi vinil.

IV.3 Karbanion

IV.3.1 Kestabilan dan Struktur

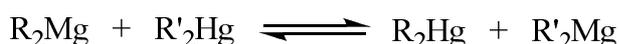
Suatu senyawa organologam adalah senyawa yang mengandung ikatan antara atom karbon dengan atom logam. Banyak ikatan karbon-logam (sebagai contoh ikatan karbon-raksa) adalah kovalen; tapi di dalam ikatan antara karbon dengan logam yang lebih aktif, elektron ikatan lebih dekat ke karbon. Derajat kedekatan elektron ikatan ke karbon tergantung pada logamnya. Semakin dekat elektron ikatan ke karbon maka karakter ikatan semakin ionik, dan karbonnya semakin berkarakter karbanion.

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

Applequist dan O'Brien mempelajari posisi kesetimbangan untuk reaksi



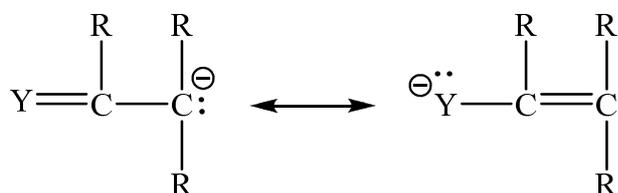
di dalam eter dan eter-pentana. Alasan dalam percobaan ini adalah gugus R yang membentuk karbanion yang lebih stabil akan menyukai berikatan dengan litium daripada dengan iodida. Kestabilan karbanion yang ditemukan adalah sesuai dengan urutan: vinil > fenil > siklopropil > etil > *n*-propil > isobutil > neopentil > siklobutil > siklopentil. Melalui pendekatan yang serupa, Dessy dkk menperlakukan sejumlah senyawa alkilmagnesium dengan sejumlah alkilraksa di dalam tetrahidrofur.



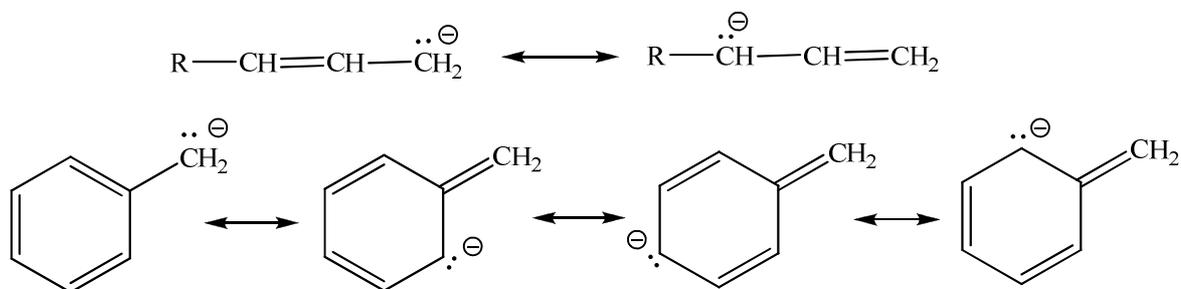
di mana yang kestabilan karbonionnya stabil akan berikatan dengan magnesium. Urutan kestabilan karbanion yang diperoleh menurut cara ini adalah fenil > vinil > siklopropil > metil > etil > isopropil. Kedua urutan kestabilan ini tampak bersesuaian, dan keduanya juga memperlihatkan urutan kestabilan karbanion sederhana: metil > primer > sekunder.

Banyak karbanion yang jauh lebih stabil daripada karbokation sederhana yang telah disebutkan di atas. Kestabilan meningkat karena keistimewaan struktur tertentu.

1. Konjugasi pasangan elektron bebas dengan suatu ikatan tak jenuh:

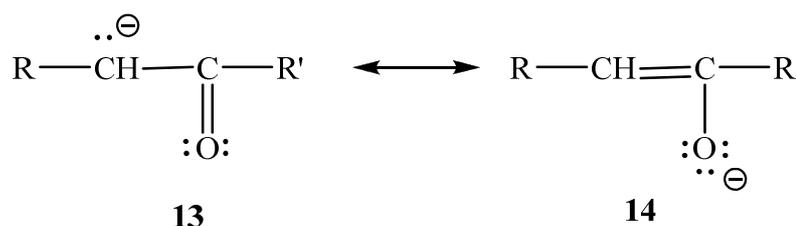


Dalam hal di mana ikatan rangkap dua atau rangkap tiga terletak pada posisi α terhadap karbon karbanion maka ion akan distabilkan melalui resonansi dalam mana pasangan elektron bebas overlap dengan elektron π ikatan rangkap. Faktor ini bertanggung jawab terhadap kestabilan karbanion jenis alilik dan benzenik:



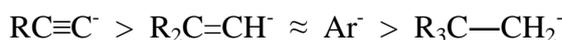
Anion difenilmetil dan trifenilmetil masih lebih stabil dan dapat dijaga tetap dalam larutan bilamana air benar-benar tidak ada.

Bilamana karbon karbanion berkonjugasi dengan ikatan rangkap karbon-oksigen atau karbon nitrogen (Y=O atau Y=N) maka kestabilan ion tersebut akan lebih besar daripada anion alkilmetil. Hal ini terjadi karena atom elektronegatif lebih mampu membawa muatan negatif daripada karbon. Akan tetapi perlu dipertanyakan apakah ion jenis ini masih layak disebut karbanion karena ion seperti ini adalah enolat. Sebagai contoh bentuk **14** lebih berkontribusi kepada hibridanya daripada bentuk **13** meskipun yang sering bereaksi adalah karbonnya.



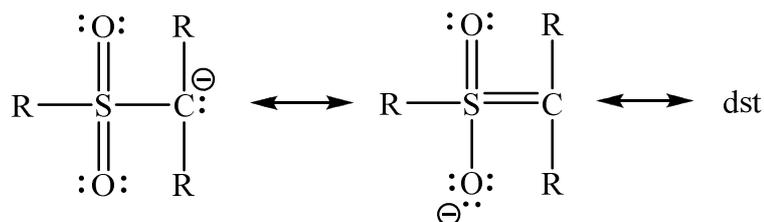
Gugus nitro sangat efektif menstabilkan muatan negatif pada atom karbon yang didekatnya, dan anion alkana nitro dapat ada dalam air. pK_a nitrometana adalah 10,2; dan hal ini berarti bahwa larutan berair nitrometana pH 10,2 mengandung nitrometana dan basa konjugasinya dalam jumlah sama, dan pada pH yang lebih tinggi malah lebih banyak karbanion. Nitrometana lebih banyak pada yang lebih asam ($pK = 3,6$).

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

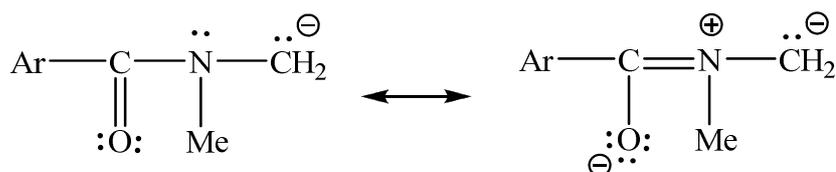


Asetilena di mana karbon berhibrida sp dengan karakter s 50% adalah jauh lebih asam daripada etilena (sp^2 , 33% s), etilena lebih asam daripada etana (karakter s 25%). Karakter s meningkat berarti elektron lebih dekat ke inti dan oleh karena itu energinya lebih rendah. Alasan ini dapat diterapkan pada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

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

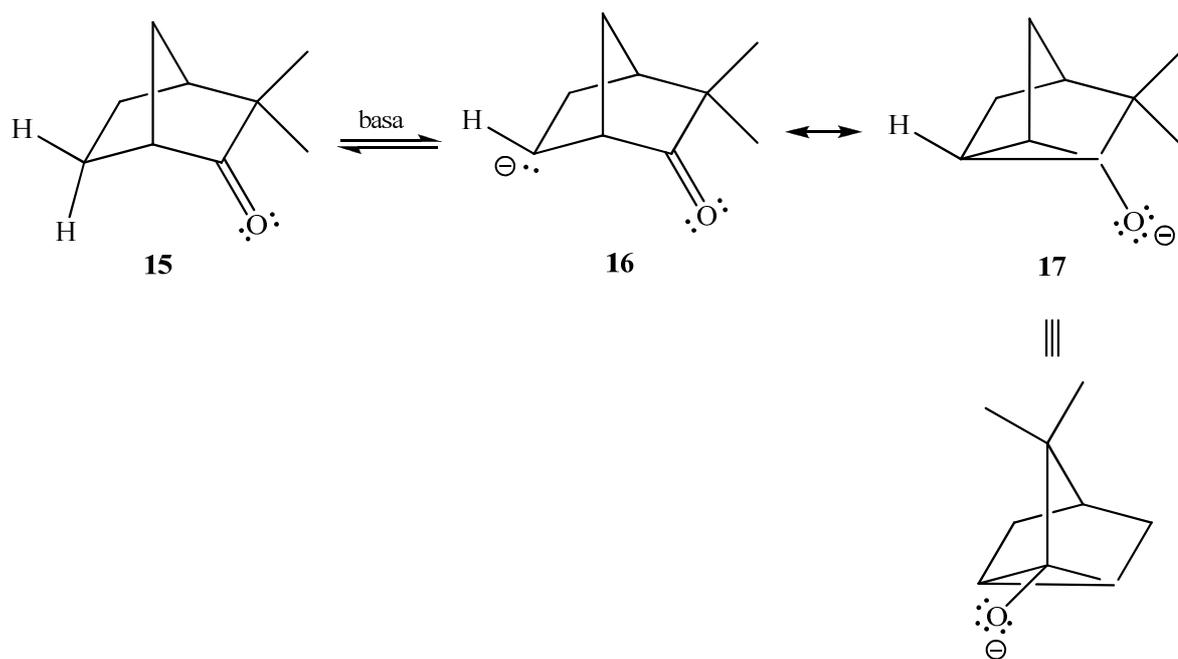


4. *Efek medan.* Kebanyakan gugus yang menstabilkan karbanion dengan efek resonansi mempunyai efek medan penarik elektron, dan dengan cara demikian maka gugus seperti itu menstabilkan karbanion melalui penyebaran muatan negatif, meskipun sulit untuk memisahkan efek medan dari efek resonansi. Akan tetapi di dalam *ylide* nitrogen $\text{R}_3\text{N}^+-\text{CR}_2^-$ di mana muatan positif nitrogen berdampingan dengan karbon bermuatan negatif, hanya efek medan yang bekerja. *Ylide* jauh lebih stabil daripada karbanion sederhana. Karbanion dapat distabilkan oleh efek medan bilamana ada atom hetero (O, N, atau S) yang terikat pada karbon karbanion asalkan atom hetero yang memuat muatan positif ada dalam bentuk kanonik yang utama. Sebagai contoh:

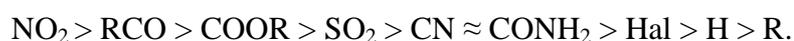


5. *Karbanion tertentu stabil karena aromatik.*

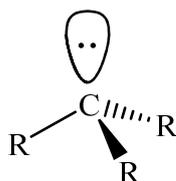
6. *Stabilisasi oleh ikatan π yang tidak berdekatan dengannya.* Bertentangan dengan situasi karbokation, jarang sekali laporan tentang karbanion yang distabilkan oleh ikatan π yang tidak berdekatan dengannya. Satu yang dapat disebutkan adalah spesies **17**, terbentuk ketika kamfenilon aktif optis (**15**) diolah dengan basa kuat (kalium *t*-butoksida). Bahwa **17** benar-benar terbentuk diperlihatkan melalui fakta sebagai berikut: (1) sebuah proton diabstraksi: gugus CH_2 yang biasa tidak cukup asam untuk basa seperti itu; (2) **15** yang diperoleh kembali adalah rasemik: **17** adalah spesies simetri dan dapat diserang dengan peluang yang sama dari setiap sisi; (3) jika percobaan dilakukan dalam pelarut deuterium, kecepatan pengambilan deuterium sama dengan kecepatan rasimisasi; dan (4) perolehan kembali **16** mengandung tiga atom deuterium per molekul, andaikan jika **16** adalah satu-satunya ion maka tidak akan lebih dari dua deuterium yang diambil.



Secara keseluruhan, gugus fungsi yang ada dalam posisi α akan menstabilkan karbanion dengan urutan kekuatan penstabilan sebagai berikut:



Struktur karbanion menyerupai struktur piramidal (**18**), mirip dengan struktur amina.



Jika struktur ini benar, dan jika ketiga gugus R adalah berbeda satu sama lain maka karbanion akan kiral, dan reaksi dalam mana spesies ini sebagai spesies-antara akan menghasilkan pertahanan konfigurasi. Sudah banyak usaha yang dilakukan untuk memperlihatkan hal tersebut tapi tidak berhasil. Penjelasan yang mungkin untuk kenyataan tersebut adalah adanya efek payung di sini seperti dalam amina, sehingga pasang an elektron dan pusat karbon dengan cepat berpaling dari satu sisi bidang ke sisi yang lain. Akan tetapi ada fakta lain untuk karbon pusat yang sp^3 dan untuk struktur tetrahedralnya. Karbon pada *bridgehead* sangat malas bereaksi jika karbon tersebut harus dikonversi ke karbokation, tapi mudah mengalami reaksi jika karbon tersebut akan dikonversi menjadi karbanion, dan karbanion *bridgehead* telah dikenal sekarang.

Demikian pula reaksi pada karbon vinil berlangsung dengan mempertahankan konfigurasi. Hal ini menunjukkan bahwa spesies-antara **19** mempunyai hibridisasi sp^2 dan bukan sp . Ada fakta bahwa anion siklopropil (**20**) dapat juga mempunyai konfigurasi seperti itu.



Karbanion dalam mana muatan negatif distabilkan oleh resonansi dengan melibatkan orbital pasangan elektron bebas dengan elektron π ikatan rangkap adalah planar sebagaimana keplanaran yang diharapkan dalam resonansi, walaupun solavasi tak simetris atau efek persangan ion dapat menyebabkan sedikit penyimpangan dari keplanaran yang sesungguhnya.

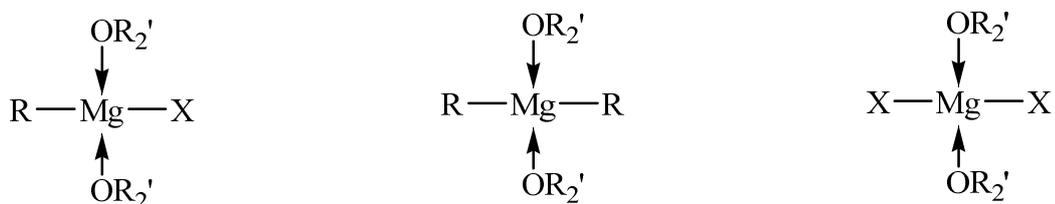
IV.3.2 Struktur senyawa organologam

Kebanyakan ikatan organologam adalah kovalen-polar. Hanya logam-logam alkali yang mempunyai elektronegativitas yang cukup rendah untuk membentuk ikatan ionik dengan karbon, dan bahkan dalam hal ini alkil-alkil litium lebih berkelakuan sebagai kovalen daripada ionik. Natrium, kalium, rubidium, dan sesium alkil sederhana adalah padatan yang tidak larut dalam benzena dan pelarut organik lain, sedangkan alkil litium larut. Alkil litium tidak hadir sebagai monomer di dalam pelarut hidrokarbon atau eter. Di dalam benzena dan sikloheksana, studi penurunan titik beku memperlihatkan bahwa alkil litium adalah heksamer normal, tapi akan lebih menyukai tetramer bilamana ada interaksi sterik.

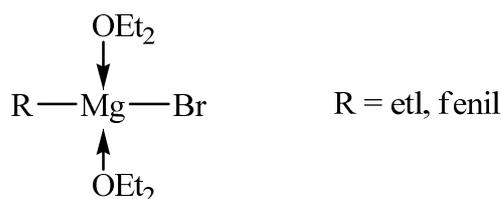
Sudah dipastikan bahwa ikatan C-Mg dalam pereaksi Grignard adalah kovalen. Struktur nyata pereaksi Grignard di dalam larutan telah menjadi masalah yang diperdebatkan selama beberapa tahun. Pada tahun 1929 ditemukan bahwa penambahan dioksan ke dalam larutan eter pereaksi Grignard mengendapkan semua magnesium dan meninggalkan R_2Mg dalam eter, berarti tidak ada $RMgX$ dalam larutan karena tidak ada halida. Kesetimbangan berikut ini (disebut persamaan Sclenk) menggambarkan komposisi larutan Grignard dengan spesies **21** adalah suatu kompleks.



Banyak peneliti telah memperlihatkan bahwa kesetimbangan Sclenk benar-benar ada dan posisi kesetimbangan tergantung pada jenis R, X, pelarut, konsentrasi, dan suhu. Magnesium dalam larutan Grignard dapat berkoordinasi dengan dua molekul eter sebagai tambahan ikatan kovalen, tidak peduli apakah sebagai spesies RMgX, R₂Mg, atau MgX₂.



Rundel dkk melakukan studi difraksi sinar-x terhadap padatan fenilmagnesium bromida dieterat yang diperoleh melalui pendinginan larutan Grignard eterial sederhana sampai padatan mengkristal. Rundel dkk menemukan bahwa struktur senyawa tersebut adalah monomer.



Hasil yang serupa juga diemukan untuk fenilmagnesium bromida yang dikristalkan dari larutan yang dibuat dalam tetrahidrofuran (THF). Padatan ini masing-masing mengandung THF. Jika larutan Grignard eterial sederhana yang dibuat dari metil bromida, metil klorida, etil bromida, dan etil klorida dievaporasi pada suhu sekitar 100°C di bawah vakum sampai padatan yang tersisa tidak mengandung eter lagi, difraksi sinar-x memperlihatkan tidaknya lagi RMgX melainkan campuran R₂Mg dan MgX₂. Hasil ini menunjukkan bahwa dalam adanya eter, RMgX.2Et₂O adalah struktur yang lebih disukai, sedangkan hilangnya eter mengarahkan kesetimbangan Sclenk kepada R₂Mg + MgX₂. Dengan demikian, kesimpulan yang dibuat dari studi bahan padatan tidak selalu diterapkan untuk struktur dalam larutan.

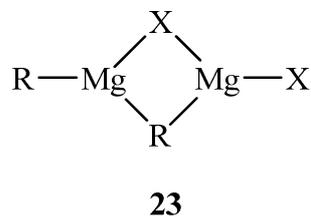
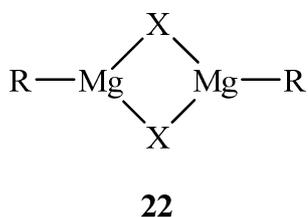
Pengukuran kenaikan titik didih dan penurunan titik beku telah memperlihatkan bahwa di dalam THF pada semua konsentrasi, dan di dalam eter pada konsentrasi rendah (sekitar 0,1 M) pereaksi Grignard yang dibuat dari alkil bromida dan alkil iodida adalah monomer, artinya hanya sedikit atau tidak ada molekul yang mengandung dua

magnesium. Jadi hanya satu bagian kesetimbangan Selenk yang bekerja tapi bagian lain tidak di mana **21** tidak hadir dalam jumlah yang dapat diukur.



Bahwa kesetimbangan antara RMgX dan R_2Mg terletak jauh ke kiri bagi etilmagnesium bromida dalam eter telah diperlihatkan oleh Smith dan Becker. Smith dan Becker mencampur larutan eterial Et_2Mg dan MgBr_2 0,1 M dan menemukan bahwa suatu reaksi terjadi dengan melepaskan panas 3,6 kkal/mol Et_2Mg , dan produk tersebut adalah monomer. Jika masing-masing larutan ditambahkan sedikit demi sedikit ke larutan yang lain, maka ada pengeluaran panas yang linier sampai rasio molar 1:1 tercapai. Penambahan pereaksi berlebih selanjutnya tidak mengeluarkan panas lagi. Di dalam THF juga demikian, pencampuran larutan Et_2Mg dan MgBr_2 memberikan EtMgBr , meskipun di dalam hal ini panas diserap pada pencampuran karena THF berkoordinasi lebih kuat dengan MgBr_2 daripada EtMgBr . Hasil ini memperlihatkan bahwa pereaksi Grignard pada semua kondisi RMgX yang lebih banyak, tapi kesetimbangan ini dapat mengarah ke R_2Mg oleh evaporasi semua eter atau oleh penambahan dioksan.

Pereaksi Grignard yang dibuat dari alkil bromida atau iodida dalam eter pada konsentrasi yang lebih tinggi (0,5 – 1 M) mengandung dimer, trimer, dan polimer yang lebih tinggi; dan yang dibuat dari alkil klorida dalam eter pada semua konsentrasi adalah dimer, dengan demikian **21** ada dalam larutan. Struktur **21** kemungkinan adalah **22**, meskipun **23** dimungkinkan juga ada. Analisis sinar-x terhadap padatan EtMgBr berkoordinasi dengan diisopropil eter atau trietilamina memperlihatkan adanya spesies **22**.



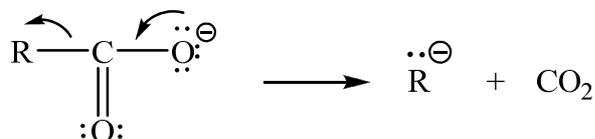
IV.3.3 Pembentukan dan reaksi karbanion

Ada dua cara dalam mana karbanion dibentuk:

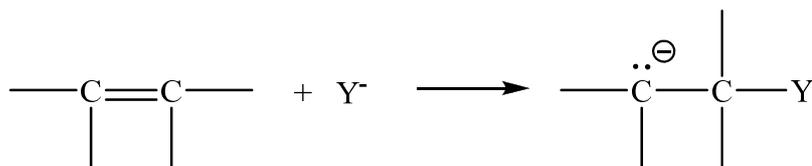
1. Gugus yang terikat pada suatu karbon pergi tanpa pasangan elektronnya. Gugus pergi biasanya adalah proton.



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

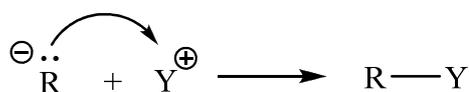


2. Ion negatif mengadisi ke ikatan rangkap dua atau ikatan rangkap tiga.

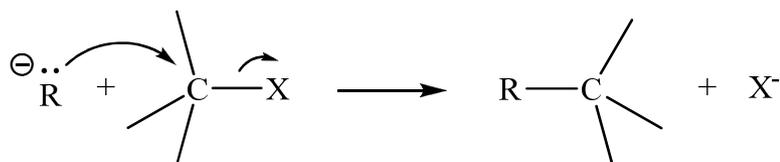


Penambahan ion negatif ke ikatan rangkap dua karbon oksigen tidak menghasilkan karbanion karena muatan negatif ada pada sisi oksigen.

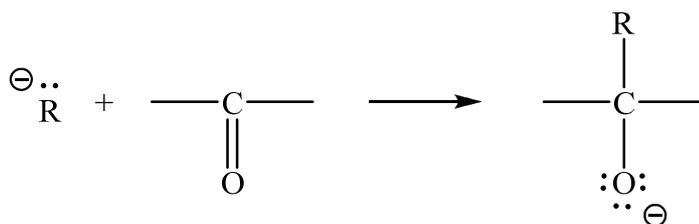
Reaksi karbanion yang paling umum adalah kombinasi dengan spesies positif, biasanya proton, atau spesies lain yang mempunyai orbital kosong di dalam kulit terluarnya (reaksi asam-basa Lewis).



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



Seperti halnya karbokation, karbanion juga dapat bereaksi dengan cara mengkonversi spesies netral menjadi spesies yang tidak netral. Karbanion dapat mengadisi ke dalam ikatan rangkap dua, biasanya ikatan rangkap C=O;



atau penataan ulang, meskipun hal ini jarang terjadi; atau teroksidasi menjadi radikal bebas.



Sangat banyak senyawa organologam yang bukan ionik tapi berkelakuan seperti kovalen-polar, dan kedua jenis senyawa tersebut memberikan reaksi yang serupa.

IV.4 Radikal Bebas

IV.4.1 Kestabilan dan struktur

Radikal bebas (sering secara sederhana disebut radikal) didefinisikan sebagai spesies yang mengandung satu atau lebih elektron tak berpasangan. Elektron tersebut disertai dengan moment magnetik Radikal bebas dapat dideteksi melalui pengukuran kepekaan magnetik, tetapi teknik ini memerlukan radikal dengan konsentrasi tinggi. Teknik yang jauh lebih penting adalah resonansi spin elektron (*electron spin resonance, esr*), disebut pula resonansi paramagnetik elektron (*electron paramagnetic resonance, epr*). Prinsip esr mirip dengan nmr. Spektra esr telah teramati untuk radikal yang waktu hidup kurang dari 1 detik. Apabila konsentrasi cukup rendah maka ada kemungkinan spektrum esr tidak teramati. Dalam hal seperti itu maka dapat digunakan teknik trapping spin. Di dalam teknik ini, senyawa yang dapat bergabung dengan radikal yang sangat reaktif ditambahkan untuk menghasilkan radikal yang relatif stabil sehingga radikal baru tersebut dapat diamati dengan esr. Senyawa yang paling penting dalam trapping-spin adalah senyawa nitroso, senyawa ini bereaksi dengan radikal menghasilkan radikal nitrosida yang stabil.



Oleh karena adanya kemungkinan yang sama diberikan kepada elektron tak-berpasangan untuk memiliki bilangan kuantum $+\frac{1}{2}$ atau $-\frac{1}{2}$ maka radikal bebas memberikan dua garis atau kelompok garis pada spektrum elektron, dan spektrum tersebut sering dinyatakan sebagai *doublet*.

Teknik magnetik lain untuk mendeteksi radikal bebas adalah menggunakan instrumen nmr biasa. Telah ditemukan bahwa jika spektrum nmr diambil selama reaksi berlangsung, sinyal-sinyal tertentu bisa meningkat ke arah negatif atau positif; dan

Energi disosiasi (nilai D) ikatan R-H memberikan ukuran kestabilan relatif radikal bebas R. Tabel 4.2 memuat nilai-nilai tersebut. Semakin tinggi nilai D semakin kurang stabil radikalnya.

Tabel 4.2 Nilai D_{298} untuk beberapa ikatan R-H (kestabilan radikal adalah kebalikan dari urutan tersebut)

R	D , kkal/mol	R	D , kkal/mol	R	D , kkal/mol
Ph·	110	Me ₃ CCH ₂ ·	100	Me ₂ CH·	95
CH ₂ =CH·	≥ 108	Et·	98	Me ₃ C·	92
CF ₃ ·	106	Pr·	98	CH ₂ =CHCH ₂ ·	89
Me·	104	CCl ₃ ·	96	HCO·	87
siklopropil	102	sikloheksil	95,5	PhCH ₂ ·	85

Ada dua struktur yang mungkin untuk radikal alkil sederhana. Radikal-radikal dapat mempunyai ikatan sp^2 dalam hal ini struktur adalah planar dengan elektron ganjil dalam orbital p, atau mempunyai ikatan sp^3 dengan struktur piramidal dan elektron ganjil berada dalam orbital sp^3 . Spektrum esr CH₃· dan radikal alkil sederhana yang lain menunjukkan bahwa radikal-radikal tersebut mempunyai struktur planar.

Fakta dari studi terhadap senyawa *bridgehead* memperlihatkan bahwa meskipun konfigurasi planar stabil, tapi struktur piramidal juga bukan tidak dimungkinkan. Berbeda dengan situasi karbokation, radikal bebas sudah sering dibangkitkan dari *bridgehead*; meskipun demikian, hasil studi memperlihatkan bahwa radikal *bridgehead* kurang cepat terbentuk daripada radikal rantai terbuka yang sepadan. Perbedaan energi radikal bebas planar dengan piramidal tidaklah besar. Akan tetapi radikal bebas yang karbonnya mengikat atom berelektonegativitas tinggi (sebagai contoh CF₃·) lebih menyukai struktur piramidal, peningkatan elektronegativitas meningkatkan pula penyimpangan dari keplanaran.

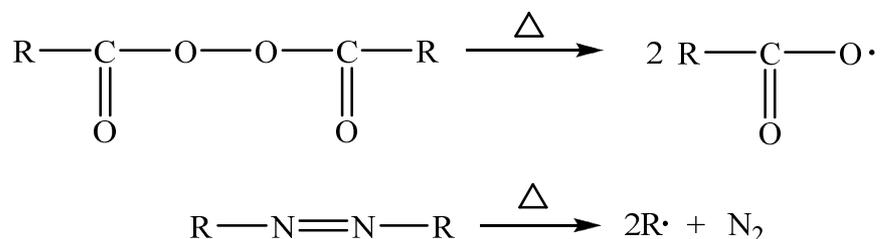
Sejumlah biradikal juga telah dikenal, stabil ataupun hanya sebagai spesies-antara. Apabila elektron tak-berpasangan berpisah jauh seperti dalam ·CH₂CH₂CH₂CH₂·, spektra spesies seperti itu berkelakuan seperti *doublet*. Jika elektron-elektron tak-berpasangan tersebut cukup dekat untuk saling berinteraksi atau dapat berinteraksi melalui sistem tak jenuh maka elektron-elektron tersebut akan memiliki total spin +1, 0, atau -1 karena masing-masing elektron mempunyai + ½ atau - ½. Secara spektroskopi

disebut *triplet*. Di dalam molekul *triplet*, kedua elektron tak berpasangan mempunyai spin yang sama.

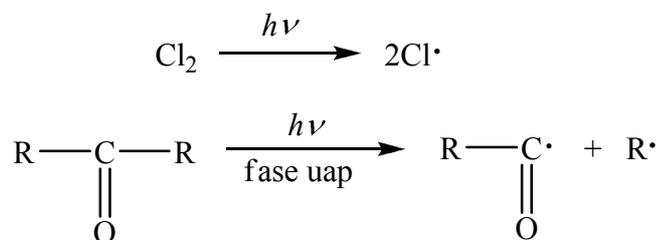
IV.4.2 Pembentukan dan reaksi radikal bebas

Radikal bebas dapat terbentuk dari molekul melalui pemutusan ikatan sehingga masing-masing bagian membawa satu elektron. Energi yang diperlukan untuk memutuskan ikatan disuplai melalui dua cara:

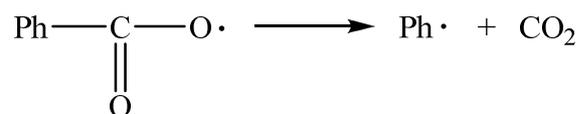
1. Pemecahan termal. Pemanasan suatu molekul organik sampai suhu yang cukup tinggi di dalam fasa gas menyebabkan pembentukan radikal bebas. Jika molekul tersebut mengandung ikatan dengan D bernilai 20 sampai 40 kkal/mol maka pemutusan dapat berlangsung dalam fase cair. Contoh yang umum adalah pemecahan senyawa peroksida asil dan azo.



2. Pemecahan fotokimia. Energi sinar 600 sampai 300 nm adalah 48 sampai 96 kkal/mol. Energi ini sama dengan energi ikatan kovalen.

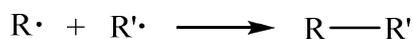


Radikal bebas terbentuk dari radikal bebas yang lain, salah satu melalui reaksi antara radikal dengan molekul atau melalui pemecahan radikal menghasilkan radikal lain. Sebagai contoh:



Radikal bebas dapat juga dibentuk melalui reaksi oksidasi atau reduksi.

Reaksi dua radikal bebas memberikan produk yang stabil (reaksi terminasi) atau mengarah ke radikal lain (propagasi). Reaksi terminasi yang paling umum adalah kombinasi sederhana radikal yang sama atau dengan radikal yang berbeda.



Proses terminasi yang lain adalah disproporsionasi.

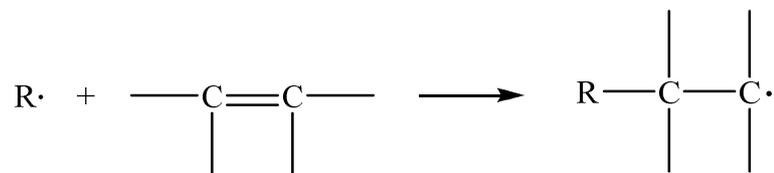


Ada empat reaksi propagasi yang utama, di antaranya ada dua yang paling umum:

1. Absraksi atom atau gugus lain, biasanya adalah atom hidrogen.

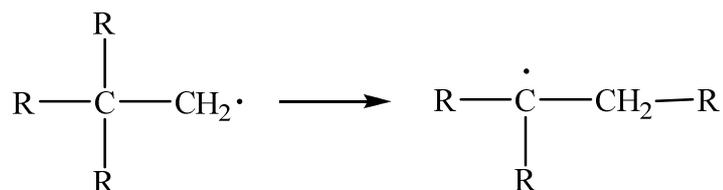


2. Adisi ke suatu ikatan rangkap.



Radikal yang terbentuk di sisni dapat mengadisi ke ikatan trngkap yang lain, dst. Ini adalah mekanisme utama untuk polimerisasi vinil.

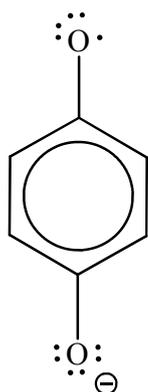
3. Dekomposisi. Hal ini digambarkan oleh dekomposisi radikal benzoksi.
4. Penataan ulang.



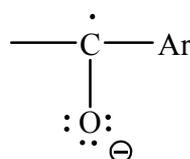
Penataan ini kurang umum daripada pentaan ulang karbokation, tetapi hal ini terjadi. Di samping reaksi-reaksi di atas, radikal bebas juga dapat dioksidasi karbokation atau direduksi menjadi kabanion.

4.5 Ion radikal

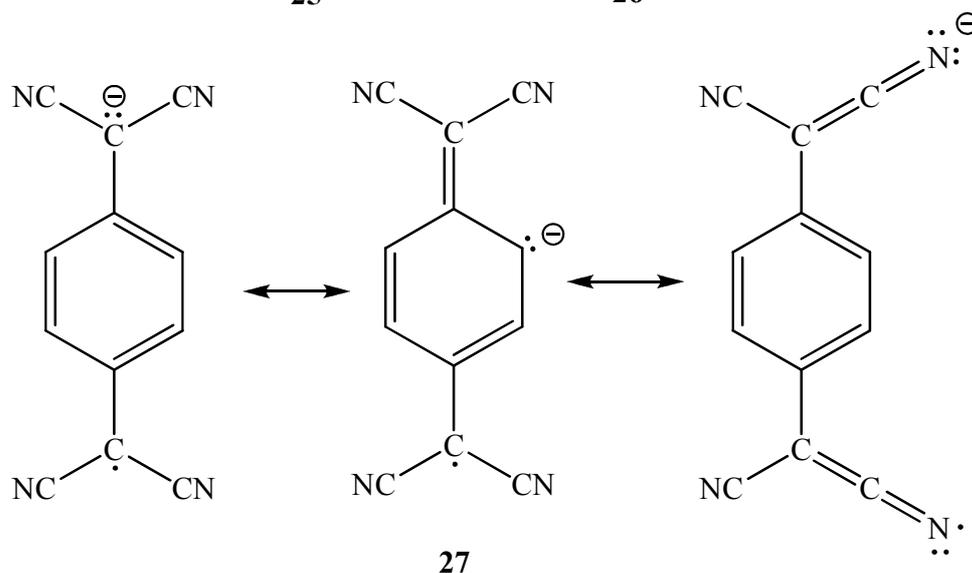
Ada beberapa jenis ion radikal yang dikenal dengan elektron tak berpasangan atau muatan atau keduanya pada atom selain karbon. Contoh yang penting dari jenis radikal ini adalah semikuinon (**25**) an ketil (**26**). Hanya sedikit ion radikal yang dikenal di mana kedua elektron tak berpasangan dan muatan ada pada karbon. contoh yang satabil adalah **27**.



25



26



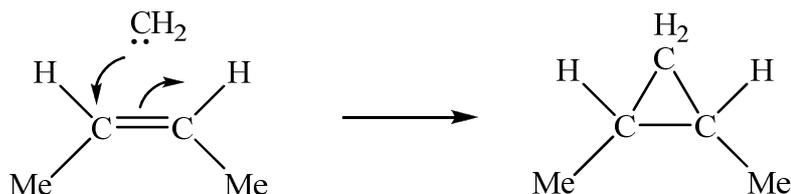
27

IV.6 Karben

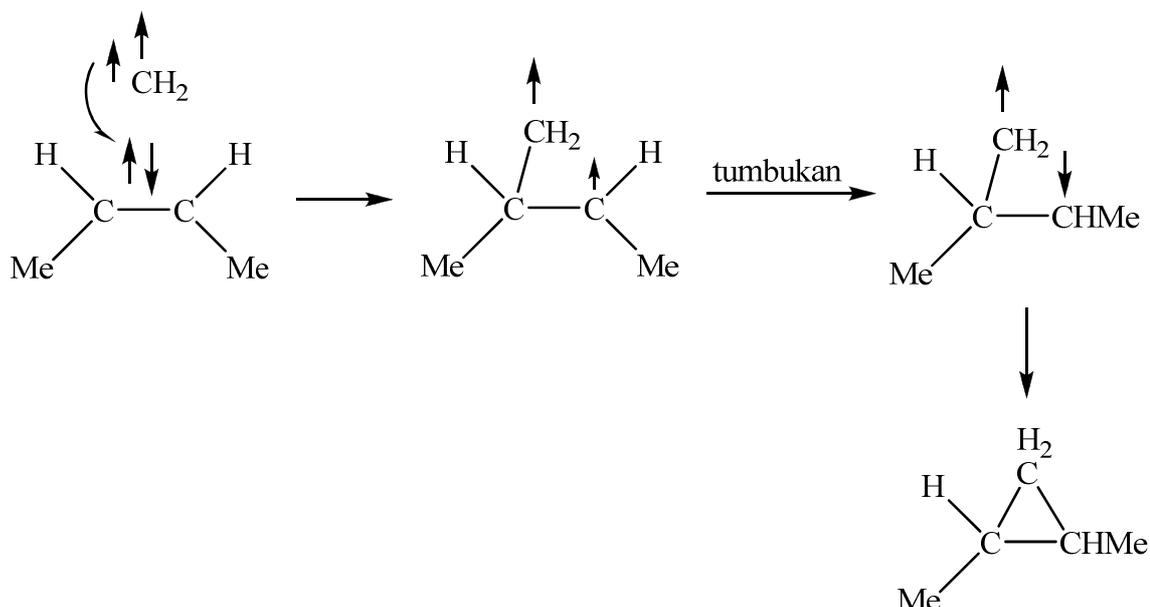
IV.6.1 Kestabilan dan Struktur

Karben adalah spesies yang reaktivitasnya tinggi, praktis semuanya mempunyai waktu hidup di bawah 1 detik. Karben hanya dapat diisolasi dengan cara menjebak dalam matriks pada suhu rendah (77 K atau kurang). Spesies induk CH_2 biasanya disebut metilen atau sering disebut karben, dan CCl_2 dikenal sebagai diklorokarben atau dapat pula disebut diklorometilen.

Dua elektron bukan-ikatan karben dapat berpasangan atau tidak. Jika kedua elektron tersebut berpasangan maka spektranya *singlet*, sedangkan jika tidak berpasangan akan tampak sebagai *triplet*. Berdasarkan reaksi yang umum adisi karben ke ikatan rangkap membentuk turunan siklopropana. Jika spesies *singlet* mengadisi ke *cis*-2-butena maka siklopropana yang dihasilkan adalah isomer *cis* karena perpindahan kedua elektron tersebut untuk berpasangan terjadi secara simultan.



Akan tetapi, jika serangan oleh spesies triplet maka dua elektron tak-berpasangan tersebut tidak dapat keduanya membentuk ikatan kovalen baru karena keduanya mempunyai spin yang paralel.

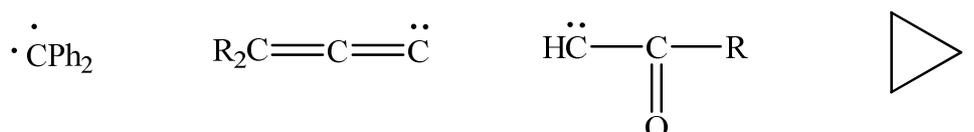


Dengan demikian, satu elektron tak-berpasangan akan membentuk ikatan elektron dari ikatan rangkap yang mempunyai spin yang berlawanan, dan meninggalkan dua elektron tak-berpasangan yang mempunyai spin yang sama; dan oleh karenanya tidak dapat membentuk ikatan sekaligus, tetapi menunggu sampai terjadi tumbukan yang dapat membalik spin salah satu elektron tak-berpasangan tersebut. Selama proses pembalikan spin, ada rotasi bebas disekitar ikatan C—C sehingga dihasilkan campuran *cis*- dan *trans*-1,2-dimetilsiklopropana.

Beberapa eksperimen memperlihatkan bahwa karben yang terbentuk sebagai *singlet* yang kemudian meluruh menjadi *triplet*. Perbedaan energi antara *singlet* dengan *triplet* adalah sekitar 9 - 11 kkal/mol. Akan tetapi dimungkinkan untuk membuat langsung CH_2 *triplet* melalui dekomposisi fotosensitif diazometana. CH_2 sangat reaktif, umumnya bereaksi sebagai *singlet* sebelum meluruh menjadi *triplet*. Seperti karben

yang lain, beberapa bereaksi sebagai *triplet*, beberapa sebagai *singlet*, dan lain sebagai *singlet* atau *triplet*; tergantung pada bagaimana karben tersebut dibentuk. Untuk reaksi gas, dimungkinkan terjadinya peningkatan jumlah karben yang bereaksi sebagai triplet dalam gas lembam karena tumbukan dengan molekul gas tersebut menyebabkan karben *singlet* menjadi *triplet*.

Karben yang paling umum adalah CH_2 dan CCl_2 , tapi masih banyak yang lain telah dilaporkan, sebagai contoh:



Struktur geometri metilen *triplet* adalah molekul bengkok dengan sudut sekitar 136° , sedangkan CH_2 yang terbentuk dari fotolisis diazometan adalah *singlet* dan bengkok dengan sudut sekitar 103° .

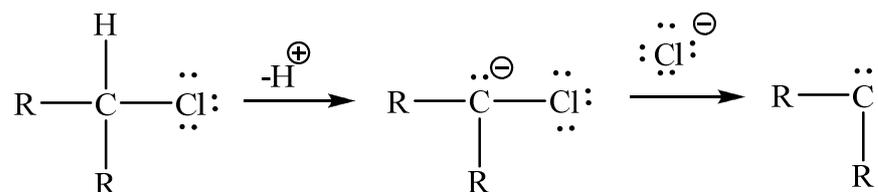


Singlet CCl_2 dan CBr_2 juga bengkok dengan sudut masing-masing sekitar 100° dan 114° . Sudah lama juga diketahui bahwa karben aril triplet adalah bengkok.

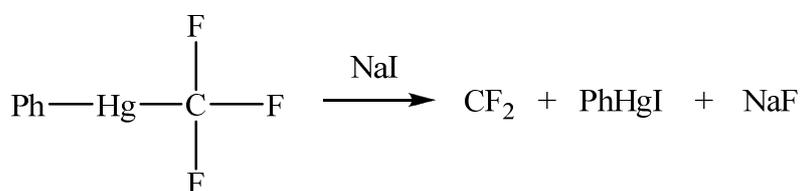
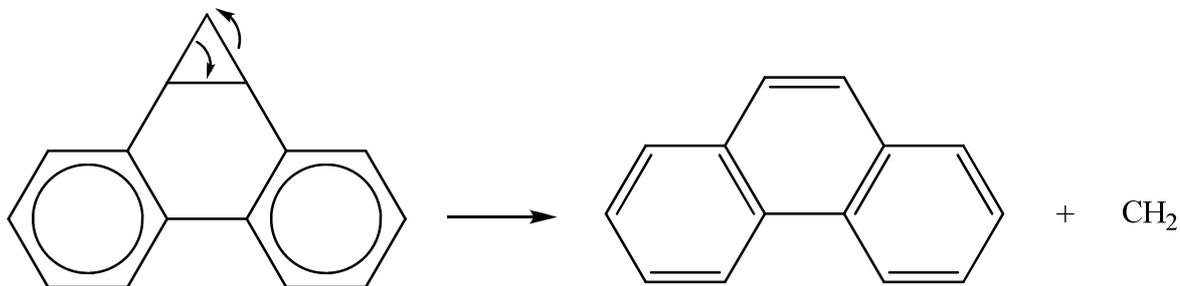
IV.6.2 Pembentukan dan reaksi karben

Karben terbentuk terutama melalui dua cara meskipun cara lain juga dikenal.

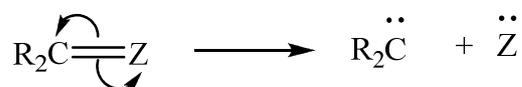
1. Di dalam α -eliminasi, suatu karbon kehilangan satu gugus tanpa pasangan elektronnya, biasanya sebuah proton; dan kemudian satu gugus dengan pasangan elektronnya, biasanya adalah ion halida.



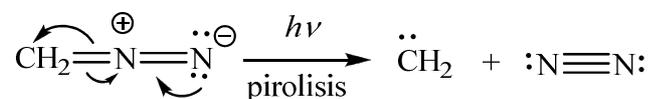
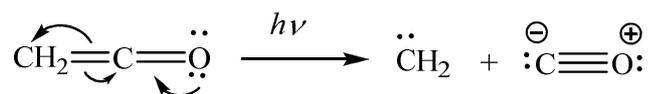
Contoh yang paling umum untuk proses ini adalah pembentukan diklorokarben melalui pengolahan kloroform dengan suatu basa, tetapi banyak contoh lain yang dikenal. Sebagian di antaranya adalah sebagai berikut:



2. Disintegrasi senyawa yang mengandung ikatan rangkap tertentu.



Dua cara pembentukan CH_2 yang paling penting adalah: fotolisis keten dan dekomposisi isoelektronik diazometan.



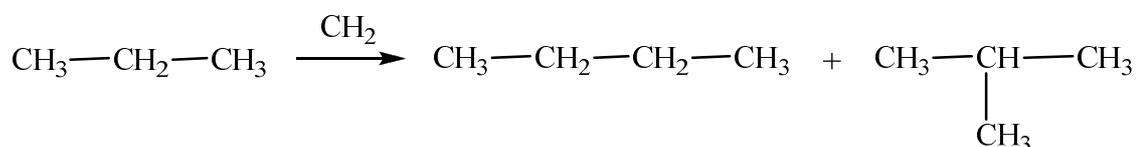
Diazirin (isomer dengan diazoalkan) juga memberikan karben.

Oleh karena karben sangat reaktif maka sulit untuk membuktikan keberadaannya di dalam reaksi yang dilakukan. Di dalam banyak hal di mana karben tampaknya sebagai produk melalui α -eliminasi atau melalui disintegrasi senyawa ikatan rangkap, ada fakta bahwa tidak ada karben bebas yang terlibat. Untuk hal seperti ini di mana karben bebas tidak ada atau masih diragukan keberadaannya maka sebaiknya digunakan istilah yang netral yaitu karbenoid. Senyawa organologam α -halo R_2CXM sering disebut karbenoid karena senyawa tersebut mudah menghasilkan reaksi eliminasi- α .

Reaksi karben lebih bervariasi daripada karbokation, barbanion, maupun radikal bebas.

1. Adisi ke karbon-karbon ikatan rangkap. Karben juga dapat mengadisi ke sistem aromatik, tetapi cepat menghasilkan penataan, biasanya dengan cincin yang lebih besar. Adisi karben ke ikatan rangkap yang lain seperti C=N dan ikatan rangkap tiga juga telah dilaporkan.

2. Reaksi luar biasa karben adalah penyisipan ke dalam ikatan C-H. Jadi reaksi CH₂ dengan metana menghasilkan etana dan dengan propana menghasilkan *n*-butana dan isobutana.

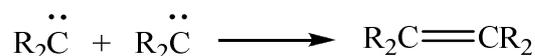


Reaksi ini kurang berguna untuk maksud sintesis tetapi menggambarkan reaktivitas karben. Pengolahan dalam fasa cair alkana seperti pentana dengan karben yang terbentuk dari fotolisis diazometan memberikan tiga produk. Hal ini menunjukkan bahwa karben tidak selektif.

Prinsip yang menyatakan bahwa semakin tinggi reaktivitas suatu spesies maka semakin rendah selektivitasnya akhir-akhir ini sudah mulai dipertanyakan, karena banyak pengecualian yang ditemukan. CH₂ singlet yang dihasilkan dari fotolisis diazometan kemungkinan adalah spesies organik yang diketahui paling reaktif, tetapi CH₂ triplet sedikit kurang reaktif, dan karben yang lain masih kurang reaktif lagi. Berikut ini adalah deret peneurunan reaktivitas berdasarkan perbedaan antara reaksi penyisipan dengan adisi:

CH₂ > HCCOOR > PhCH > BrCH ≈ ClCH. Umumnya dihalokarben sama sekali tidak memberikan reaksi penyisipan. Penyisipan karben ke dalam ikatan lain juga telah diperlihatkan, meskipun bukan penyisipan ke dalam C—C.

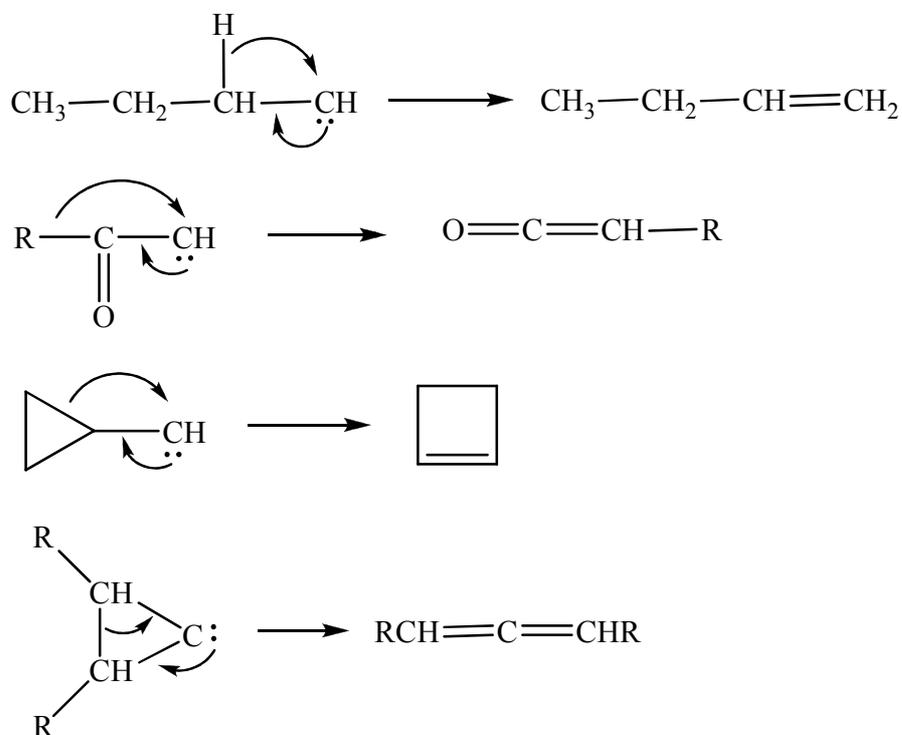
3. Reaksi dimerisasi seharusnya menjadi reaksi penting bagi karben, tapi kenyataannya tidak. Hal ini karena reaktivitasnya sangat kuat sehingga tidak ada waktu bagi karben untuk menemukan karben lain, dan juga karena dimer umumnya mempunyai energi yang sangat tinggi sehingga terurai kembali.



Kenampakan dimerisasi karben memang sudah dilaporkan, tapi dimerisasi tersebut bukan langsung dari dua karben melainkan reaksi satu karben dengan satu molekul precursor.



4. Alkil karben dapat mengalami penataan ulang, di mana yang berpindah adalah alkil atau hidrogen yang berpindah. Tentu saja penataan ulang umumnya lebih cepat daripada adisi ke ikatan rangkap dan reaksi penyisipan yang sudah biasa bagi CH_2 . Kebanyakan penataan ulang karben langsung memberikan molekul stabil. Beberapa contohnya adalah



Karben triplet dapat mengabstraksi hidrogen atau radikal bebas yang lain. Sebagai contoh:



Hal ini tidaklah mengherankan karena karben *triplet* adalah radikal bebas. Karben *singlet* juga dapat memberikan reaksi ini, meskipun dalam hal ini hanya atom halogen yang diabstraksi, bukan hidrogen.

IV.7 Nitren

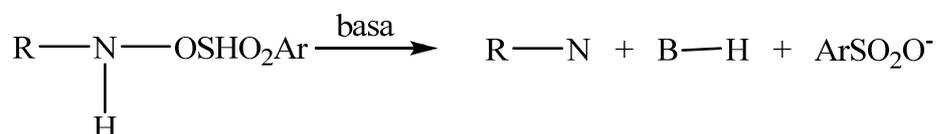
Nitren ($R-N$) analog dengan karben, dan apa yang telah dibicarakan mengenai karben juga berlaku untuk nitren. Nitren juga cukup reaktif untuk dapat diisolasi dalam kondisi biasa. Alkil nitren telah diisolasi dengan cara memerangkap dalam matriks pada 4 K, sedangkan aril nitren yang kurang reaktif dapat diperangkap pada 77 K. Keadaan NH dan kemungkinan yang paling besar bagi nitren adalah triplet, meskipun nitren dapat diturunkan sebagai triplet dan singlet.



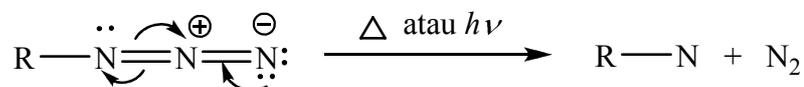
Di dalam adisi $EtOOC-N$ ke ikatan rangkap $C=C$, ada dua spesies yang terlibat, satu yang mengadisi secara stereospesifik dan lain tidak. Analog dengan yang usulan Skell's yang melibatkan karben, masing-masing hal tersebut disebabkan oleh singlet dan triplet.

Ada dua cara utama untuk pembentukan nitren, dan cara ini analog dengan cara pembentukan karben.

1. Eliminasi. Contoh :



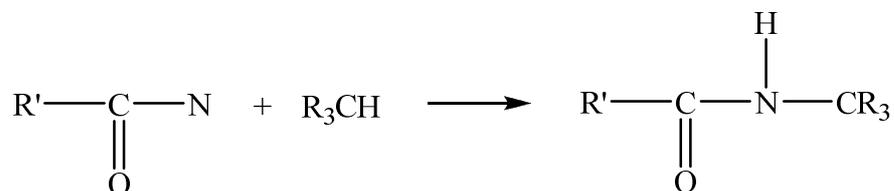
2. Pemecahan senyawa ikatan rangkap tertentu. Metode yang paling umum untuk pembentukan nitren adalah fotolitik atau dekomposisi termal azida.



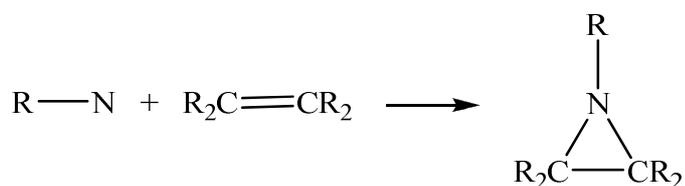
Nitren tak tersubstitusi telah dibuat melalui fotolisis atau lucutan listrik melalui NH_3 , N_2H_4 , atau HN_3 .

Reaksi nitren juga mirip dengan reaksi karben. Seperti halnya dalam karben, banyak reaksi dalam mana nitren sebagai spesies-antara diduga tidak melibatkan nitren bebas. Sering sangat sulit untuk memperoleh bukti di dalam suatu kasus bahwa spesies-antaranya adalah nitren bebas atau bukan.

1. *Penyisipan*. Nitren, khususnya asil nitren dan sulfonyl nitren dapat menyisip ke dalam ikatan C-H dan ikatan lain. Contoh:

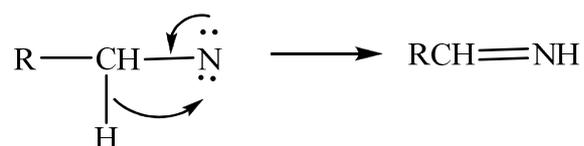


2. *Adisi ke ikatan C=C*.



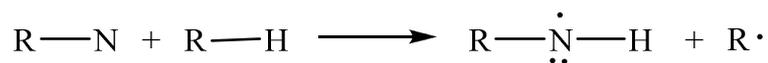
Reaksi ini paling umum bagi asil nitren. Tidak ada fakta yang memaksa bahwa aril nitren dapat mengadisi ke dalam ikatan rangkap. Meskipun aziridin telah diperoleh dalam berbagai kasus, tapi spesies terbentuk melalui jalur yang tidak melibatkan nitren bebas.

3. *Penataan ulang*. Alkil nitren tidak biasanya memberikan salah satu reaksi yang telah dikemukakan di atas karena penataan ulang lebih cepat. Contoh:



Penataan ulang seperti ini adalah sangat cepat sehingga biasanya sulit untuk menyimpulkan bahwa nitren bebas tidak pernah ada sama sekali, yakni perpindahan terjadi secara bersamaan dengan terbentuknya nitren.

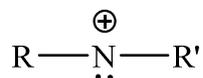
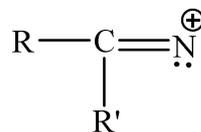
4. *Abstraksi*. Contoh:



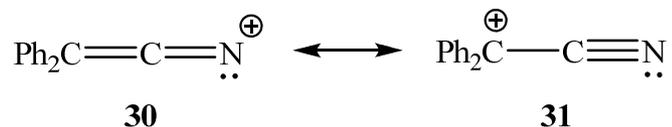
5. *Dimerisasi*. Salah satu reaksi utama NH adalah dimerisasi menjadi dimida N_2H_2 . Azobenzena sering diperoleh dalam reaksi di mana aril nitren terlibat.



Paling tidak ada dua jenis ion nitrenium, nitrogennya analog dengan karbokation, capat ada sebagai spesies-antara. Di dalam salah satu jenis (**28**), nitrogen terikat pada dua atom dan di dalam jenis yang lain (**29**) terikat pada hanya satu atom. Jika dalam **28** R = H maka spesies tersebut adalah nitren terprotonasi.

**28****29**

Seperti halnya karben dan nitren, ion nitren dapat hadir sebagai singlet atau triplet. Ion nitren **30** yang stabil (dalam resonansi dengan sianokarbokation **31**) telah diperoleh dalam larutan super asam pada -78°C .

**30****31**

BAB V

MEKANISME DAN METODE PENENTUANNYA

Sasaran Pembelajaran: Menjelaskan tentang perubahan kimia, energetika dan kinetika reaksi, serta penelusuran mekanisme reaksi.

V.1 Mekanisme Reaksi dan Fakta

Mekanisme adalah proses nyata yang terjadi dalam suatu reaksi, memperlihatkan ikatan yang putus, urutan-urutannya, berapa tahap yang terlibat, kecepatan relatif masing-masing tahap, dan sebagainya. Untuk menyatakan mekanisme secara lengkap maka posisi semua atom harus ditentukan, termasuk molekul pelarut dan energi sistem pada setiap titik dalam proses. Mekanisme yang diusulkan harus sesuai dengan semua fakta yang ada. Biasanya penulisan mekanisme awalnya didasarkan pada fakta sederhana dan kemudian mencari fakta-fakta baru untuk uraian mekanisme yang mendalam. Selalu perlu adanya penelitian yang lebih mendalam untuk mendapat uraian yang lebih mendalam lagi.

Meskipun kebanyakan mekanisme reaksi sekarang ini sudah dapat ditulis dengan baik namun belum ada mekanisme yang diketahui benar-benar sempurna. Masih banyak hal-hal yang membingungkan, dan bahkan masih banyak mekanisme yang belum jelas. Masalah ini menjadi sulit karena banyaknya variabel. Banyak contoh yang telah diketahui di mana reaksi berjalan melalui mekanisme yang berbeda pada kondisi yang berbeda. Setiap mekanisme reaksi yang diusulkan harus dapat menjelaskan semua data yang diperoleh dari reaksi bersangkutan.

V.2 Energi Reaksi

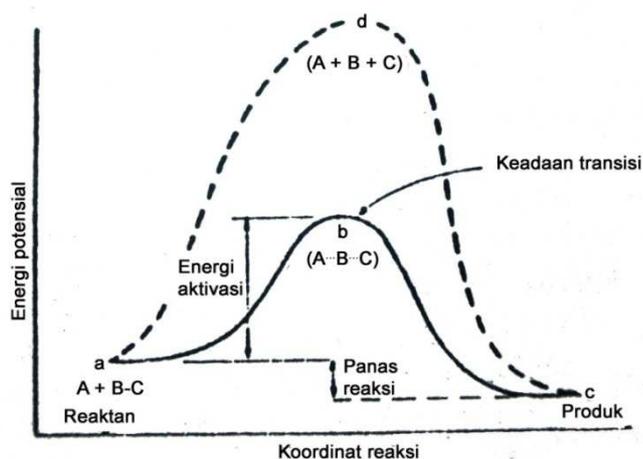
Reaksi kimia melibatkan penataan ulang atom-atom dalam ruang dan elektron-elektron valensi yang membentuk ikatan kovalen. Kecuali dalam reaksi fotokimia, hanya keadaan dasar (energi terendah) pereaksi yang terlibat, dan jalan dari pereaksi ke produk dapat dipandang berlangsung terus-menerus. Jadi pada reaksi di mana terjadi tahap spesies-antara selama majunya reaksi, adalah mungkin untuk menggambarkan reaksi dalam hal energi, koordinat semua atom dan sebagainya. Kemajuan reaksi dapat dipetakan di atas permukaan tiga dimensi. Jalan reaksi yang paling disukai adalah yang melibatkan sistem dengan penambahan energi potensial yang kecil. Di dalam kenyataan, masalah penentuan (perhitungan) energi potensial permukaan sistem multi-atom adalah tugas yang sangat berat, dan baru sistem yang cukup kecil yang telah

dicoba diselesaikan. Akan tetapi, konsep koordinat reaksi berguna secara kualitatif dan dapat membantu untuk memahami mekanisme reaksi.

Gambaran profil perubahan energi potensial sistem reaksi dapat dipelajari melalui reaksi pertukaran sederhana sebagai berikut:



Apabila untuk reaksi di atas dibuat grafik antara energi potensial lawan koordinat maka diperoleh grafik seperti dalam Gambar 5.1.



Gambar 5.1 Diagram jalan reaksi bagi reaksi serempak (garis tebal) dan reaksi tidak serempak (garis putus-putus)

Grafik ini menunjukkan bahwa meskipun dalam lingkungan yang paling disukai, sistem reaksi harus memperoleh energi potensial untuk dapat bereaksi, dan proses ini dikenal sebagai aktivasi. Jumlah energi minimum yang diperlukan (disebut energi aktivasi) adalah perbedaan antara energi pereaksi (titik a) dengan energi keadaan transisi (titik b). Energi ini disuplai ke molekul-molekul yang bereaksi sebagai energi termal, kinetik, vibrasi, dan rotasi reaktan-reaktan. Pada suatu saat, hanya sebagian kecil molekul yang memiliki energi yang cukup untuk malampaui rintangan potensial tersebut untuk bereaksi. Pada Gambar 5.1 juga terlihat jalan lain yakni koordinat reaksi antara pereaksi dengan produk yang memerlukan energi aktivasi yang lebih besar, dan oleh karenanya jalan tersebut kurang disukai. Untuk lebih jelasnya, pada jalan a-d-c di mana ikatan B-C mula-mula putus dan kemudian A-B terbentuk dalam dua langkah yang terpisah. Energi aktivasi jalan tersebut jauh lebih besar bila dibandingkan dengan jalan a-b-c di mana pembentukan dan pemutusan ikatan terjadi secara bersamaan. Energi yang dikeluarkan dari pembentukan ikatan digunakan untuk pemutusan ikatan.

Perubahan energi keseluruhan reaksi adalah eksotermis, yaitu perbedaan energi antara pereaksi dengan produk. Satu hal yang perlu dicatat adalah jalan kembali paling disukai dari produk ke reaktan adalah koordinat reaksi yang sama; informasi pada keadaan reaksi dalam satu arah dapat digunakan untuk reaksi sebaliknya. Pernyataan ini dikenal dengan prinsip reversibilitas mikroskopik. Diagram energi potensial jenis a-b-c di atas dapat diterapkan ke dalam reaksi substitusi pada karbon jenuh seperti berikut:

Diketahui bahwa energi aktivasi dipersyaratkan untuk hampir semua reaksi agar dapat berlangsung, oleh karenanya kecepatannya akan meningkat dengan meningkatnya suhu. Pada suhu yang lebih tinggi akan lebih banyak jumlah reaktan yang memiliki energi kinetik untuk melewati rintangan aktivasi.

V.3 Jenis-Jenis Mekanisme

Di dalam kebanyakan reaksi senyawa organik ada satu atau lebih ikatan kovalen yang putus. Oleh karena itu, mekanisme reaksi kimia organik dapat dibagi dalam tiga jenis dasar, tergantung pada bagaimana ikatan tersebut putus.

1. Jika suatu ikatan putus dalam mana kedua elektron kovalennya tetap pada satu bagian pecahan maka mekanisme disebut heterosiklik. Meskipun biasanya melibatkan ion sebagai spesies-antara tetapi hal itu tidak bukan keharusan. Hal yang penting adalah elektron tidak pernah tidak berpasangan. Bagi kebanyakan reaksi, adalah tepat sekali untuk menyebut satu reaktan sebagai *pereaksi penyerang* dan yang lain disebut *substrat*. Substrat adalah molekul yang menyuplai karbon ke ikatan baru. Jika ikatan karbon-karbon terbentuk maka perlu untuk memilih secara acak molekul mana sebagai substrat dan molekul mana sebagai pereaksi penyerang. Di dalam reaksi heterosiklik, umumnya pereaksi yang membawa pasangan elektron ke substrat atau mengambil elektron dari substrat. Pereaksi yang membawa pasangan elektron disebut *nukleofil* dan reaksinya disebut *nukleofilik*. Pereaksi yang mengambil pasangan elektron disebut *elektrofil* dan reaksinya disebut *elektrofilik*. Di dalam suatu reaksi di mana substrat terbelah, bagian yang tidak mengandung karbon biasa disebut *gugus-pergi (leaving group)*. Gugus-pergi yang membawa pergi elektron disebut *nukleofugal*, dan gugus-pergi yang tanpa membawa elektron disebut *elektrofugal*.

2. Jika suatu ikatan putus dalam mana masing-masing pecahan mengambil satu elektron membentuk radikal maka dikatakan reaksi tersebut terjadi secara *homolitik* atau melalui mekanisme *radikal-bebas*.

3. Suatu mekanisme dalam mana elektron (biasanya enam, tapi kadang juga dalam jumlah yang lain) berpindah ke dalam cincin tertutup; tidak ada spesies-antara, ion, atau radikal bebas, dan adalah tidak mungkin untuk mengatakan apakah elektron berpasangan atau tidak. Reaksi dengan mekanisme seperti ini disebut *perisiklik*.

V.4 Jenis-Jenis Reaksi

Jumlah dan cakupan reaksi organik sangat besar dan tampak membingungkan, tapi sebenarnya hampir semuanya dapat digolongkan ke dalam enam kategori. Di dalam contoh reaksi berikut, produk yang dapat segera terbentuk ikut diperlihatkan namun semua spesies diperlihatkan tanpa muatan. Hal ini dilakukan berdasarkan pemikiran bahwa reaktan-reaktan yang muatannya berbeda dapat mengalami perubahan yang analog.

1. *Substitusi*. Jika heterolitik, maka reaksi dapat digolongkan sebagai nukleofil atau elektrofil, tergantung pada reaktan mana yang ditandai sebagai substrat dan yang mana sebagai pereaksi penyerang.

a. Substitusi nukleofilik.



b. Substitusi elektrofilik.



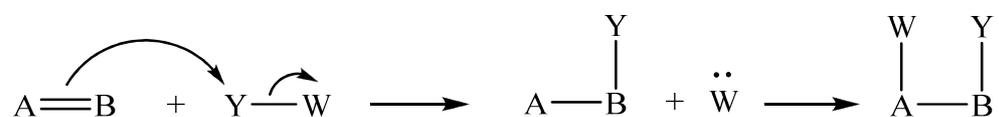
c. Substitusi radikal bebas.



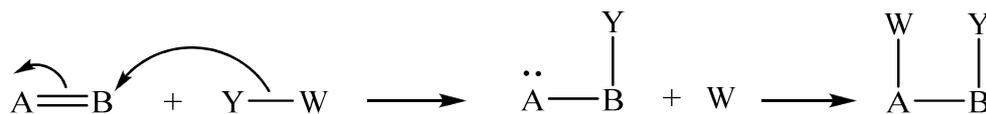
Di dalam substitusi radikal bebas, $Y\cdot$ biasanya dihasilkan secara insitu melalui pemecahan radikal bebas, dan $X\cdot$ akan bereaksi lebih lanjut.

2. *Adisi ke dalam ikatan rangkap dua atau rangkap tiga*. Reaksi ini dapat terjadi melalui semua dari tiga mekanisme yang mungkin.

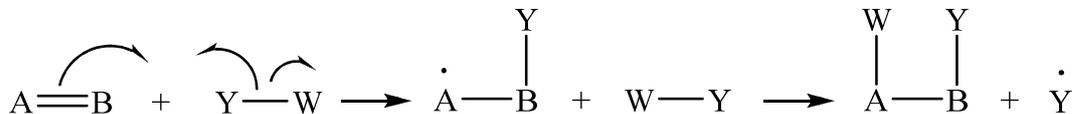
a. Adisi elektrofilik (heterolitik).



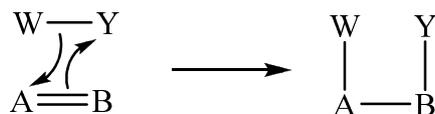
b. Adisi nukleofilik.



c. Adisi radikal bebas (homolitik).

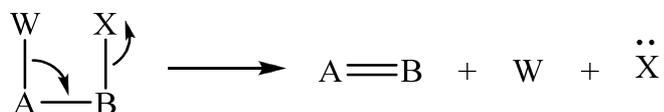


d. Adisi secara serempak (perisiklik).



Contoh di atas memperlihatkan Y dan W datang dari molekul yang sama, tapi sangat sering (kecuali dalam adisi secara serempak) Y dan W datang dari molekul yang berbeda. Pada contoh di atas memperlihatkan pula pemutusan ikatan Y-W terjadi pada waktu yang sama dengan Y terikat ke B, tapi sering (kecuali dalam adisi secara serempak) pemutusan ikatan tersebut terjadi lebih awal.

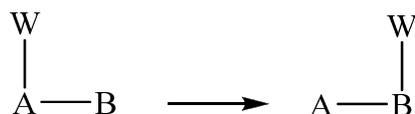
3. β -eliminasi



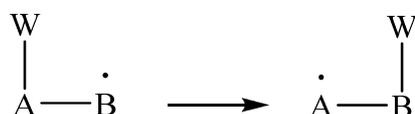
Reaksi ini dapat terjadi melalui mekanisme heterosiklik dan perisiklik. β -eliminasi radikal bebas sangat jarang. Di dalam eliminasi siklik, W atau X memungkinkan pergi secara bersamaan atau mungkin juga tidak, dan memungkinkan pula untuk bergabung atau juga tidak.

4. *Penataan ulang*. Banyak penataan ulang melibatkan perpindahan atom atau gugus dari satu atom ke atom yang lain. Ada tiga jenis, tergantung pada berapa banyak elektron yang di bawa oleh atom atau gugus yang berpindah.

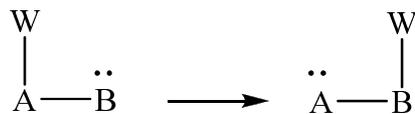
a. Perpindahan dengan pasangan elektron (nukleofil).



b. Perpindahan dengan satu elektron (radikal bebas).



c. Perpindahan tanpa elektron (elektrofilik; jarang)



Penataan ulang yang diperlihatkan di atas hanya melibatkan penataan ulang-1,2 dalam nama gugus berpindah ke atom di dekatnya. Hal tersebut adalah yang paling umum, meskipun dimungkinkan pula penataan ulang jarak jauh. Ada pula sejumlah penataan ulang yang tidak melibatkan perpindahan yang sederhana, beberapa diantaranya melibatkan mekanisme perisiklik.

5. *Oksidasi dan reduksi*. Banyak reaksi oksidasi dan reduksi yang tidak dapat dimasukkan ke dalam empat jenis penggolongan di atas.

6. Kombinasi dari penggolongan di atas.

Perlu dicatat bahwa anak panah digunakan untuk memperlihatkan perpindahan elektron. Satu anak panah selalu diikuti dengan gerakan elektron dan bukan inti atau sesuatu yang lain. Anak panah asli (berkepala rangkap) diikuti dengan pasangan elektron, dan anak panah berkepala tunggal (kepala kail) diikuti dengan elektron tak berpasangan.

V.5 Persyaratan Termodinamik untuk Reaksi

Untuk terjadinya reaksi secara spontan, energi bebas produk harus lebih rendah daripada energi bebas reaktan, yakni ΔG harus negatif. Reaksi dapat saja berlangsung melalui jalan lain, tapi tentu saja hanya jika energi bebas ditambahkan. Seperti halnya air di atas permukaan bumi, air hanya mengalir ke bawah dan tidak pernah mengalir ke atas (meskipun air dapat dibawa ke atas atau menggunakan pompa), molekul-molekul mencari energi potensial yang paling rendah mungkin. Energi bebas terbuat dari dua komponen yaitu entalpi H dan entropi S . Kuantitas tersebut dihubungkan dengan persamaan:

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

Perubahan entalpi dalam suatu reaksi terutama adalah perbedaan energi ikat (meliputi energi resonansi, tegangan, dan solvasi) antara reaktan dengan produk. Perubahan entalpi dapat dihitung dengan menjumlahkan semua energi ikatan yang putus, kemudian dikurangi dengan jumlah energi semua ikatan yang terbentuk, dan ditambahkan dengan perubahan energi resonansi, tegangan, atau energi solvasi. Perubahan entropi

menyatakan ketidak teraturan atau kebebasan sistem. Semakin tidak teratur suatu sistem maka semakin tinggi entropinya. Kondisi yang lebih disukai di alam adalah entalpi rendah dan entropi tinggi; dan di dalam sistem reaksi, entalpi spontan menurun sedangkan entropi spontan meningkat.

Bagi kebanyakan reaksi, pengaruh entropi adalah kecil dan entalpi yang paling utama menentukan apakah reaksi dapat terjadi secara spontan. Akan tetapi dalam reaksi jenis tertentu, entropi adalah penting dan dapat mendominasi entalpi. Berikut ini akan dibicarakan beberapa contoh tentang hal tersebut.

1. Umumnya entropi cairan lebih rendah daripada gas karena molekul gas mempunyai kebebasan dan ketidak-teraturan yang lebih besar. Tentu saja padatan lebih rendah lagi. Suatu reaksi dalam mana semua reaktannya adalah cairan dan satu atau lebih produknya adalah gas, maka secara termodinamika lebih disukai karena entropi yang meningkat; konstanta kesetimbangan reaksi ini akan lebih tinggi daripada reaksi yang produknya tidak ada yang berupa gas.

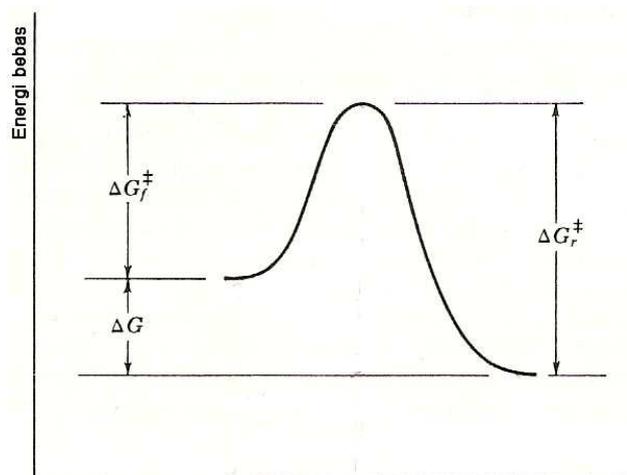
2. Di dalam suatu reaksi dalam mana jumlah molekul produk sebanding dengan molekul reaktannya (contoh, $A + B \rightarrow C + D$), pengaruh entropi biasanya kecil; tapi jika jumlah molekulnya meningkat (contoh, $A \rightarrow B + C$), ada tambahan entropi yang besar karena jika lebih banyak molekul maka lebih banyak pula kemungkinan susunan dalam ruang. Reaksi dalam mana terjadi pemecahan molekul menjadi dua atau lebih bagian maka secara termodinamika lebih disukai karena faktor entropi. Sebaliknya, reaksi dalam mana jumlah molekul produk lebih sedikit daripada molekul reaktannya akan memperlihatkan penurunan entropi, dan dalam hal seperti itu maka harus ada penurunan entalpi yang besar juga untuk mengatasi perubahan entropi yang tidak diinginkan itu.

3. Meskipun reaksi dalam mana terjadi pembelahan molekul menjadi dua atau lebih adalah lebih disukai karena efek entropi, tapi banyak potensi reaksi pembelahan tidak terjadi karena peningkatan entalpi yang sangat besar. Sebagai contoh pembelahan etana menjadi dua radikal metil. Dalam hal ini satu ikatan 79 kkal/mol harus putus, dan tidak ada pembentukan ikatan untuk mengimbangi peningkatan entalpi ini. Akan tetapi etana dapat dipecah pada suhu tinggi, hal sesuai dengan prinsip entropi menjadi lebih penting dengan meningkatnya suhu, seperti yang tampak sangat jelas dari persamaan $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Suku entalpi tidak tergantung pada suhu, sedangkan suku entropi berbanding langsung dengan suhu mutlak.

4. Molekul rantai terbuka mempunyai entropi yang lebih besar daripada molekul lingkaran karena lebih banyak konformasinya. Pembukaan cincin berarti penambahan entropi dan penutupan berarti pengurangan entropi.

V.6 Persyaratan Kinetik Reaksi

Reaksi yang dapat berlangsung tidak hanya karena mempunyai ΔG negatif. ΔG yang negatif memang suatu hal yang penting tapi bukan suatu persyaratan yang cukup untuk berlangsungnya suatu reaksi secara spontan. Sebagai contoh, reaksi antara H_2 dengan O_2 untuk menghasilkan H_2O mempunyai ΔG negatif, tapi campuran H_2 dan O_2 dapat disimpan pada suhu kamar selama berabad-abad tanpa adanya reaksi yang berarti. Untuk terjadinya reaksi maka variabel energi bebas aktivasi ΔG^\ddagger harus ditambahkan. Situasi ini diilustrasikan dalam Gambar 5.2 yang merupakan profil energi untuk reaksi satu tahap tanpa spesies-antara. Dalam gambar seperti ini, absis menandai kemajuan reaksi. ΔG_f^\ddagger adalah energi bebas aktivasi untuk reaksi maju.



Gambar 5.2 Profil energi bebas reaksi tanpa spesies-antara di mana produk energi bebas produk lebih rendah daripada energi bebas reaktan

Jika reaksi antara dua molekul atau lebih telah maju ke titik yang berkaitan dengan puncak kurva maka digunakan istilah keadaan transisi untuk posisi inti dan elektron spesies yang ada pada keadaan ini. Keadaan transisi memiliki geometri yang terbatas dan distribusi muatan tapi tidak memiliki keberadaan yang terbatas. Sistem pada titik ini disebut *kompleks teraktivasi*.

Di dalam teori keadaan transisi, *starting material* dan kompleks teraktivasi dipertimbangkan ada dalam kesetimbangan dengan tetapan kesetimbangan K^\ddagger . Menurut teori ini, semua kompleks teraktivasi terus berubah menjadi produk dengan kecepatan yang sama sehingga tetapan kecepatan reaksi hanya tergantung pada posisi

kesetimbangan antara *starting material* dengan kompleks teraktivasi, yaitu nilai K^\ddagger . ΔG^\ddagger dihubungkan ke K^\ddagger dengan persamaan.

$$\Delta G^\ddagger = -2,3RT \log K^\ddagger$$

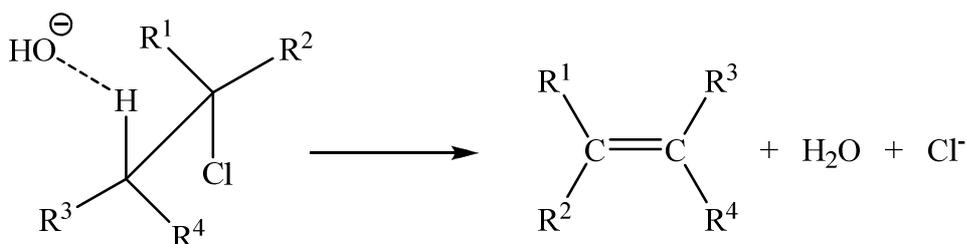
sehingga suatu nilai ΔG^\ddagger yang lebih tinggi adalah disertai dengan suatu tetapan kecepatan yang lebih kecil. Kecepatan hampir semua reaksi meningkat dengan meningkatnya suhu karena penambahan energi dapat membantu molekul melewati rintangan energi aktivasi. Sejumlah reaksi tidak mempunyai energi bebas aktivasi sama sekali, berarti K^\ddagger tidak terbatas dan hampir semua tumbukan mengarah kepada reaksi. Proses seperti itu dikatakan terkontrol difusi (*diffusion-controlled*).

Seperti halnya ΔG , ΔG^\ddagger terbentuk dari komponen entalpi dan entropi.

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

Entalpi aktivasi (ΔH^\ddagger) adalah perbedaan energi ikatan (meliputi energi tegangan, resonansi dan solvasi) antara senyawa *starting material* dengan keadaan transisi. Di dalam kebanyakan reaksi, ikatan-ikatan telah putus atau putus secara parsial pada sesaat keadaan transisi tercapai; energi yang penting untuk hal ini adalah ΔH^\ddagger . Adalah benar bahwa tambahan energi akan disuplai oleh pembentukan ikatan baru, tapi jika hal ini terjadi setelah keadaan transisi maka hal ini hanya dapat berpengaruh pada ΔH dan bukan ΔH^\ddagger .

Entropi aktivasi (ΔS^\ddagger) yang merupakan perbedaan entropi antara senyawa *starting material* dengan keadaan transisi menjadi penting jika dua molekul yang bereaksi saling mendekati satu sama lain dalam suatu orientasi spesifik untuk terjadinya reaksi. Sebagai contoh, reaksi antara alkil klorida non-siklik sederhana dengan ion hidroksida menghasilkan alkena terjadi hanya jika dalam keadaan transisi, reaktan berorientasi seperti yang diperlihatkan. Bukan hanya OH^- mendekati hidrogen tersebut tetapi hidrogen harus berorientasi anti terhadap klor.

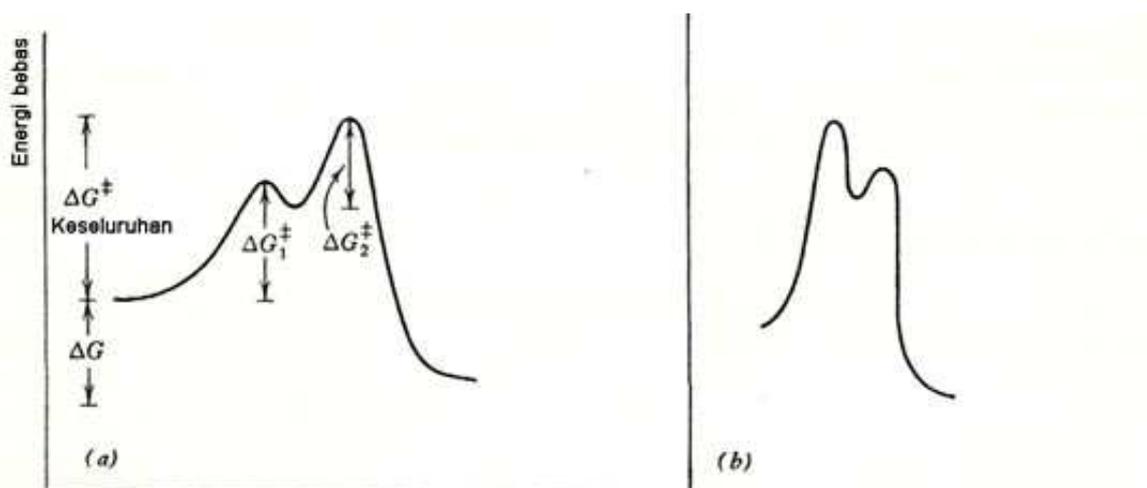


Ketika dua molekul pereaksi bertabrakan, jika OH^- akan mendekati atom klor atau dekat R^1 atau R^2 , tidak ada reaksi yang dapat terjadi. Untuk terjadinya reaksi, molekul-

molekul harus melepaskan kebebasan yang dimiliki secara normal untuk menerima banyak susunan yang mungkin dalam ruang dan mengadopsi hanya satu yang mengarah kepada terjadinya reaksi. Jadi melibatkan penghilangan entropi, yakni ΔS^\ddagger adalah negatif.

Entropi aktivasi juga bertanggung jawab terhadap sulitnya penutupan cincin yang lebih besar daripada cincin beranggota enam. Untuk terjadinya reaksi penutupan cincin, dua gugus pada ujung rantai harus bertemu. Akan tetapi semakin banyak jumlah karbon maka semakin banyak pula konformasi yang mungkin, dan hanya sedikit dari konformasi tersebut yang ujung-ujungnya saling berdekatan. Jadi pembentukan keadaan transisi mengharuskan penghilangan entropi yang lebih besar.

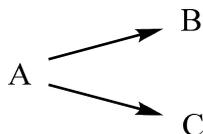
Reaksi dengan spesies-antara adalah proses dua tahap (atau lebih). Di dalam reaksi ini ada dua keadaan transisi, kedua-duanya mempunyai energi yang lebih tinggi daripada spesies-antara. Di dalam Gambar 5.3a, puncak kedua adalah lebih tinggi daripada puncak pertama. Bertentangan dengan situasi dalam Gambar 5.3b. Di dalam suatu reaksi di mana puncak kedua lebih tinggi daripada puncak pertama, ΔG^\ddagger keseluruhan adalah lebih kecil daripada jumlah nilai ΔG^\ddagger untuk dua tahap. *Minima* di dalam diagram profil energi bebas berkaitan dengan spesies nyata yang mempunyai waktu hidup terbatas. Spesies ini meliputi karbokation, karbanion, radikal bebas, dan sebagainya; atau molekul dalam mana semua atom-atomnya mempunyai valensi normal. Di dalam salah satu hal, di bawah kondisi reaksi spesies-spesies tersebut tidak hidup lama (karena ΔG_2^\ddagger kecil) tetapi dengan cepat berubah menjadi produk. Maksima dalam kurva tersebut tidak berkaitan dengan spesies nyata tetapi hanya kepada keadaan transisi dalam mana ikatan hampir putus dan/atau ikatan hampir terbentuk. Keberadaan keadaan transisi hanya sementara dengan waktu hidup sangat mendekati nol.



Gambar 5.3 (a) profil energi-bebas untuk reaksi dengan suatu spesies-antara. ΔG_1^\ddagger dan ΔG_2^\ddagger masing-masing adalah energi bebas aktivasi tahap pertama dan tahap kedua. (b) Profil energi-bebas untuk suatu reaksi dengan suatu spesies-antara dalam mana puncak pertama lebih tinggi daripada puncak kedua.

V.7 Kontrol Kinetik dan Kontrol Termodinamik

Ada banyak hal dalam mana suatu senyawa di bawah kondisi reaksi yang diberikan dapat mengalami reaksi kompetisi menghasilkan produk yang berbeda.



Gambar 5.4 memperlihatkan profil energi-bebas untuk suatu reaksi dalam mana B lebih stabil secara termodinamika daripada C (ΔG lebih rendah), tapi C terbentuk lebih cepat (ΔG^\ddagger lebih rendah). Jika tidak ada satupun reaksi yang reversibel maka C akan terbentuk lebih banyak karena terbentuk lebih cepat. Produk tersebut dikatakan terkontrol secara kinetik (*kinetically controlled*). Akan tetapi, jika reaksi adalah reversibel maka hal tersebut tidak menjadi penting. Jika proses dihentikan sebelum kesetimbangan tercapai maka reaksi akan dikontrol oleh kinetik karena akan lebih banyak diperoleh produk yang cepat terbentuk. Akan tetapi jika reaksi dibiarkan sampai mendekati kesetimbangan maka produk yang akan dominan adalah B. Di bawah kondisi tersebut, C yang mula-mula terbentuk akan kembali ke A, sementara B yang lebih stabil tidak berkurang banyak. Maka dikatakan bahwa produk terkontrol secara termodinamik (*thermodynamically controlled*). Tentu saja Gambar 5.4 tidak menggambarkan semua reaksi dalam mana senyawa A dapat memberikan dua produk. Di dalam banyak hal, produk yang lebih stabil adalah juga merupakan produk lebih cepat terbentuk. Di dalam hal yang demikian, produk kontrol kinetik adalah juga produk kontrol termodinamika.

V.8 Postulat Hammond

Oleh karena keadaan transisi mempunyai waktu hidup nol maka adalah hal yang tidak mungkin untuk mengamatinya secara langsung, dan informasi tentang geometrinya harus diperoleh dari kesimpulan. Di dalam sejumlah hal, kesimpulan dapat menjadi sangat kuat. Sebagai contoh di dalam reaksi S_N2 antara CH_3I dan I^- (suatu reaksi dalam mana produknya identik dengan senyawa awal), keadaan transisinya harus simetris. Akan tetapi di dalam kebanyakan kasus, untuk mencapai kesimpulan tidaklah mudah dan perlu dibantu dengan *postulat Hammond yang menyatakan bahwa untuk suatu tahap reaksi tunggal, geometri keadaan transisi untuk reaksi tersebut menyerupai geometri sisi dengan energi-bebas yang lebih dekat energi-bebas keadaan transisi tersebut*. Jadi untuk reaksi eksotermis seperti yang diperlihatkan pada Gambar 5.1, keadaan transisinya lebih menyerupai reaktan daripada produk. Postulat tersebut paling berguna dalam menghubungkan reaksi dengan spesies-antara. Di dalam reaksi yang diperlihatkan dalam Gambar 2b, letak keadaan transisi pertama lebih dekat energinya ke spesies-antara daripada ke reaktan, dan dapat diperkirakan bahwa geometri keadaan transisi lebih menyerupai spesies-antara daripada geometri reaktan. Dengan cara yang sama, keadaan transisi kedua juga mempunyai energi bebas lebih dekat ke spesies-antara daripada ke produk, sehingga kedua keadaan transisi lebih menyerupai spesies-antara daripada ke produk atau ke reaktan. Hal ini adalah yang umum terjadi di dalam reaksi yang melibatkan spesies-antara yang sangat reaktif. Oleh karena struktur spesies-antara biasanya lebih dikenal dengan baik daripada keadaan transisi maka pengetahuan tentang spesies-antara sering digunakan untuk membuat kesimpulan tentang keadaan transisi.

V.9 Metode Penentuan Mekanisme

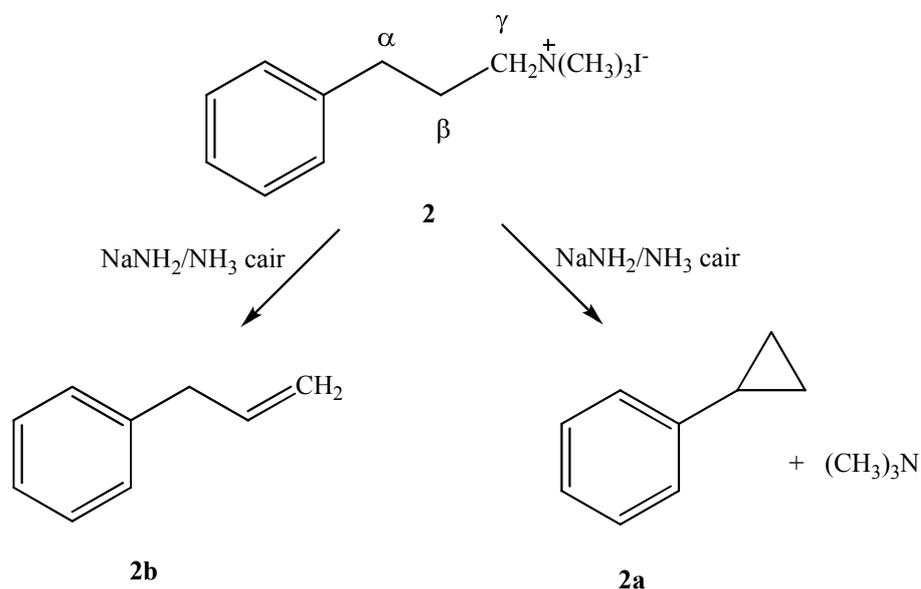
Ada sejumlah metode yang umum digunakan untuk menentukan mekanisme. Di dalam kebanyakan kasus, satu metode belum cukup, dan suatu masalah biasanya perlu didekati dari berbagai arah.

V.9.1 Isolasi dan identifikasi produk

Isolasi dan identifikasi produk yang terbentuk selama reaksi berjalan adalah suatu hal yang sangat penting sebelum merumuskan mekanisme reaksi tersebut. Berbagai teknik seperti IR, NMR, spektrokopi massa, kromatografi gas-cair, dan sebagainya telah tersedia untuk digunakan dalam usaha mengisolasi dan mengkarakterisasi produk

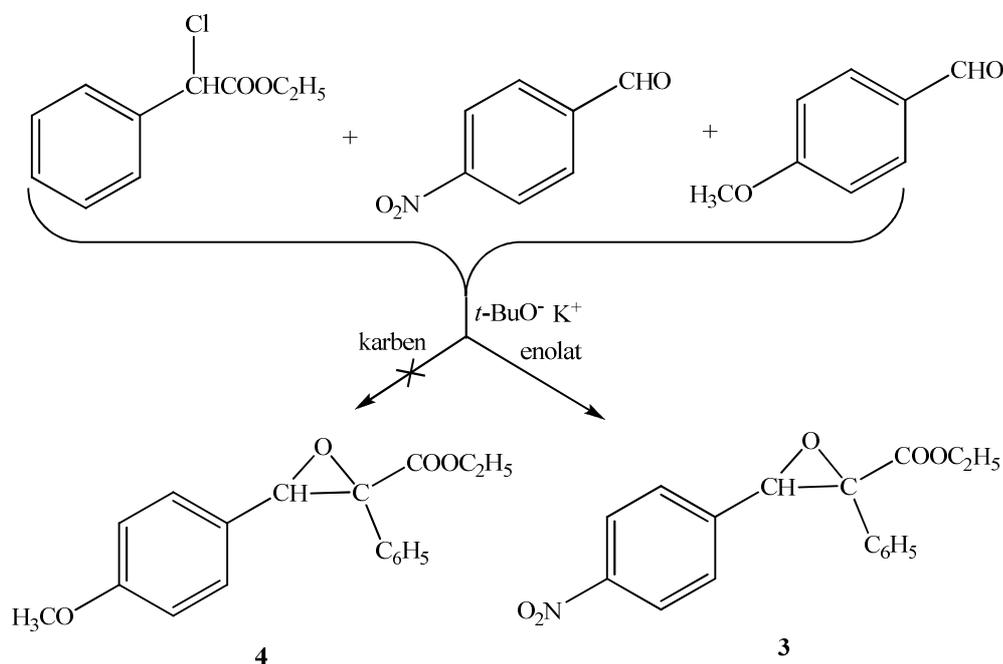
reaksi. Perolehan hasil dan sifat produk secara tidak langsung memberikan fakta tentang sifat keadaan transisi dan spesies-antara yang terlibat dalam reaksi. Akan tetapi situasi seperti itu dapat membingungkan jika reaksi dapat balik atau beberapa perubahan yang tak nampak terjadi selama pekerjaan dan pemurnian produk.

Suatu contoh studi penggunaan produk-produk reaksi untuk mengelusidasi mekanisme reaksi adalah efek basa kuat, yakni natrium amida dalam amoniak cair terhadap senyawa amonium kuarterner. Untuk jelasnya adalah senyawa 3-fenilpropil-trimetilamonium iodida (**1**). Produk yang diisolasi dari reaksi ini hanyalah fenilsiklopropana (**2a**) dengan perolehan yang sangat baik (80%). Analisis NMR, IR, dan kromatografi gas-cair menunjukkan **2a** menjadi produk tunggal dan tidak ada satupun isomer olefinat (**2b**) yang dapat juga diharapkan. Reaksi ini tampaknya tidak dapat mengikuti β -eliminasi karena dengan reaksi ini maka senyawa **2b** harus juga terbentuk, dan fakta percobaan memperlihatkan hal ini tidak benar. Sebagai alternatif, reaksi ini telah diinterpretasikan melalui jalur γ -eliminasi, yakni proton diabstraksi dari atom karbon- γ dan kemudian menghasilkan karakter anion yang kemudian melepaskan gugus trimetilamina menghasilkan produk siklik (**2a**).



Fakta yang kuat kadang dapat diperoleh dari suatu pengetahuan tentang produk untuk membedakan berbagai jenis spesies-antara yang terlibat dalam reaksi. Zimmerman dan Ahranjian menolak mekanisme untuk kondensasi Darzen ester glisidat. Zimmerman dan Ahranjian mereaksikan satu mol etil α -klorofenilasetat

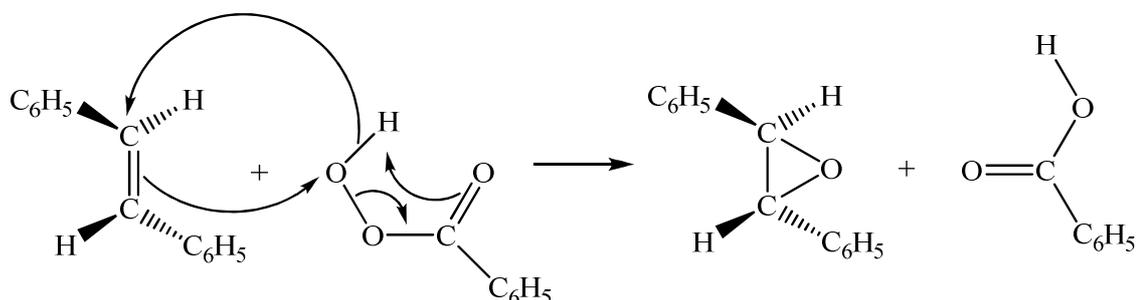
dengan satu mol *p*-nitrobenzalhida dan *p*-metoksibenzalhida dalam adanya kalium *t*-butoksida.



Sifat elektrofil karben telah dikenal dengan baik, dan jika karben fenilkarboetoksi benar-benar sebagai spesies penyerang karbon karbonil aldehida maka spesies ini akan lebih menyukai karbon karbonil *p*-metoksibenzaldehyde yang relatif kaya elektron. Di sisi lain, jika spesies penyerang adalah nukleofil ion enolat maka karbon karbonil yang lebih kekurangan elektron *p*-nitrobenzaldehyde yang lebih disukai diserang. Analisis produk reaksi yang teliti memperlihatkan bahwa yang ada hanya etil 2-fenil-3-*p*-nitrofenil-2,3-epoksiopropanoat (**3**), dan tidak ada senyawa **4** dalam campuran reaksi. Atas dasar inilah sehingga mekanisme karben ditolak dan lebih memilih ion enolat sebagai spesies-antara.

Memungkinkan pula untuk membedakan antara berbagai kemungkinan mekanisme dari pengetahuan produk reaksi. Oksidasi perasam ikatan rangkap dua karbon-karbonyl dalam pelarut polar seperti CH_2Cl_2 memberikan epoksida dengan perolehan yang sangat baik. Reaksi ini adalah orde dua (bimolekul), orde satu terhadap masing-masing olefin dan perasam. Ada dua mekanisme yang dapat dipertimbangkan untuk oksidasi ini. Satu mekanisme melibatkan jalan bersamaan dan mekanisme yang kedua adalah mekanisme ionik. Analisis produknya memperlihatkan bahwa reaksi ini adalah stereospesifik, yakni *cis*-olefin sebagai hasil dari *cis*-epoksida dan *trans*-olefin memberikan *trans*-epoksida. Hasil tersebutlah yang diharapkan dari suatu adisi *cis*

bersamaan dan bukan dari suatu mekanisme ionik karena produk dalam mekanisme ionik bukan stereospesifik. Mekanisme untuk *trans*-stilben adalah sebagai berikut.



Pada uraian di atas tampak bahwa suatu mekanisme reaksi yang diusulkan harus memperhitungkan semua produk yang diperoleh dan perbandingan relatifnya, termasuk produk yang terbentuk oleh reaksi samping. Suatu mekanisme yang diusulkan tidak dapat dibenarkan jika mekanisme tersebut gagal memperkirakan produk dengan perbandingan yang teramati.

V.9.2 Penentuan persentase spesies-antara

Banyak reaksi kimia yang berjalan dengan campur tangan satu atau lebih spesies-antara yang bervariasi kestabilannya. Pada profil energi, suatu spesies-antara terletak di dalam palung yang dalam. Meskipun keberadaan spesies-antara umumnya dapat diperkirakan dari data pengukuran kinetik namun fakta jenis ini tidak pernah meyakinkan, dan spesies-antara adalah postulat dalam banyak mekanisme. Ada beberapa cara untuk membuktikan keberadaannya tapi tidak ada satupun yang mudah, termasuk usaha untuk mempelajari strukturnya.

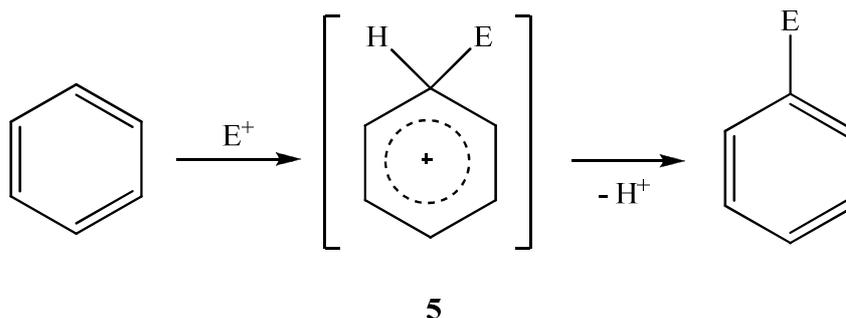
1. Isolasi spesies-antara. Kadang-kadang memungkinkan untuk mengisolasi suatu spesies-antara dari suatu campuran reaksi dengan cara menghentikan reaksi setelah sesaat reaksi berjalan, atau dengan menggunakan kondisi reaksi yang lunak. Sebagai contoh dalam reaksi:



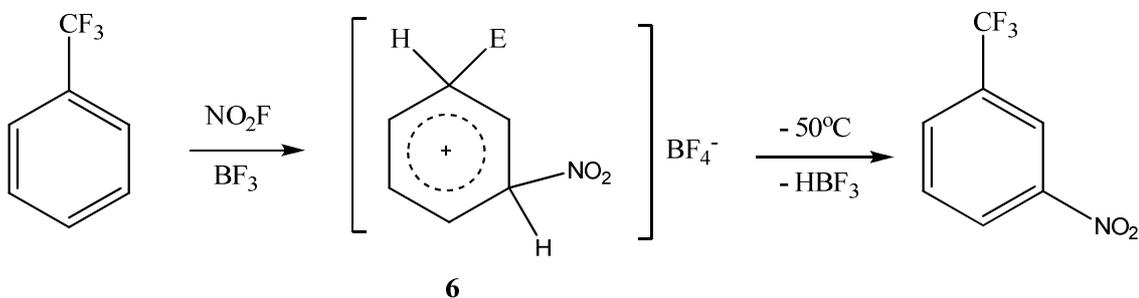
Spesies-antara RCONHBr telah diisolasi dari reaksi ini. Jika kemudian dapat ditunjukkan bahwa senyawa yang diisolasi ini dapat menghasilkan produk yang sama ketika diperlakukan dengan kondisi reaksi tersebut, dan pada suatu kecepatan yang tidak lebih rendah daripada senyawa awal maka hal ini menjadi bukti yang kuat bahwa reaksi melibatkan spesies-antara tersebut. Meskipun hal ini bukanlah kesimpulan karena

senyawa tersebut mungkin saja muncul dari jalan lain dan kebetulan memberikan produk yang sama.

Kasus lain yang menarik adalah substitusi elektrofilik pada cincin aroamtik. Dari pengukuran kinetik, mekanisme tahap pertama reaksi telah disetujui melibatkan kation sikloheksadienat (**5**). Akan tetapi sampai sekarang ini tidak ada spesies-antara yang telah diisolasi.



Olah dan Kuhn telah mengisolasi kompleks benzenium (**6**) dari reaksi nitril fluorida (NO_2F) dan boron trifluorida dengan trifluorometilbenzena pada suhu rendah. Pada pemanasan sampai -50°C atau lebih, kompleks ini terdekomposisi secara kuantitatif menghasilkan *m*-nitrofluorometilbenzena juga.

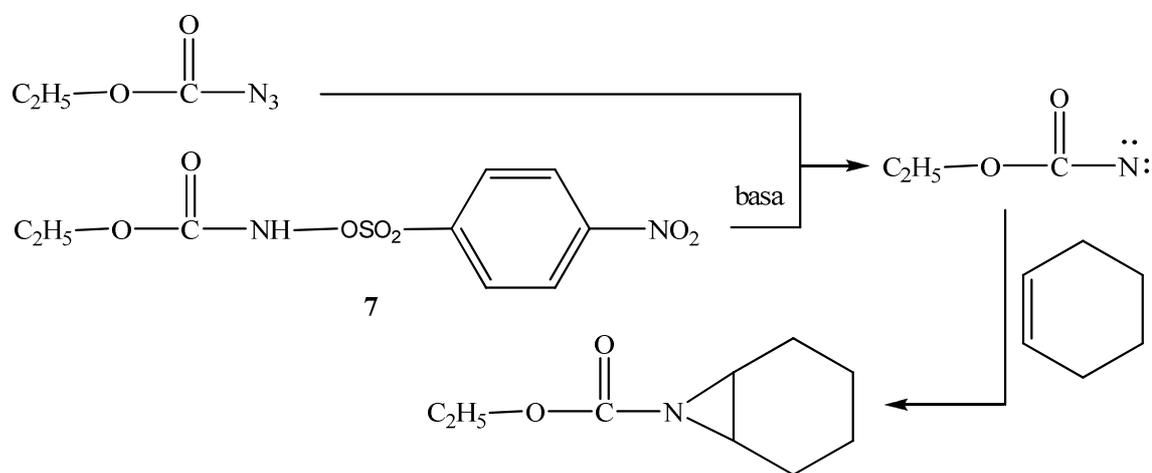


2. Pendeteksian spesies-antara. Di dalam banyak kasus, meskipun spesies-antara tidak dapat diisolasi karena waktu hidupnya sangat pendek, namun keberadaannya dapat dideteksi melalui sifat fisiknya dengan ESR (radikal), UV (kompleks donor-acceptor), NMR (ion karbonium), kristalografi sinar-X, atau spektra yang lain. Pendeteksian dengan spektra Raman terhadap spesies NO_2^+ dipandang sebagai fakta yang kuat bahwa spesies ini adalah spesies-antara di dalam nitrasi benzena. Untuk radikal bebas dan spesies-antara *triplet* sering dapat dideteksi dengan esr.

3. Penjebakan spesies-antara. Tidaklah selalu mudah untuk mensintesis atau mengisolasi suatu spesies-antara, terutama jika spesies tersebut sangat reaktif. Untuk kasus seperti itu, spesies-antara yang diinginkan dapat dijebak dengan pereaksi yang

cocok dan kemudian diuji produknya. Lebih dari itu, jika spsises-antara yang sama dapat diperoleh dari bahan baku yang berbeda maka struktur spesies-antara tersebut dapat ditentukan.

Di dalam fotolisis etilazidoformat, karboetoksi nitren diduga sebagai spesies-antara. Semua usaha untuk mengisolasi telah gagal. Nitren yang sangat reaktif dapat diperangkap dengan senyawa olefin. Fakta struktur nitren telah diberikan dengan menurunkan spesies yang sama melalui α -eliminasi dari *N-p*-nitrobenzensulfonoksiuretan (7) dengan adanya katalis basa. Oleh karena produk yang sama terbentuk, maka kejadian spesies-antara yang umum seperti yang diperlihatkan dalam persamaan berikut dapat disimpulkan.



Hal yang sama untuk spesies-antara yang lain seperti karben, arien, organosilen yang tidak mungkin diisolasi tapi dapat diperangkap dengan suatu pereaksi yang sesuai. Pereaksi-pereaksi tersebut cukup selektif hanya terhadap spesies-antara dan bukan dengan *starting material*.

4. Adisi spesies-antara yang diduga. Jika suatu spesies diduga sebagai spesies-antara dalam suatu reaksi tertentu, dan spesies-antara tersebut dapat diperoleh melalui cara lain; maka jika kondisi reaksi yang sama diterapkan terhadap spesies tersebut, semestinya dapat diharapkan akan menghasilkan produk yang sama. Jenis percobaan ini dapat memberikan fakta negatif yang meyakinkan, yaitu jika produk yang sama tidak diperoleh maka spesies yang tadi diduga pastilah bukan spesies-antara. Akan tetapi, jika produk yang diharapkan benar-benar diperoleh maka hal ini bukanlah kesimpulan karena spesies tersebut mungkin saja muncul karena secara kebetulan. Reaksi von Richter adalah contoh yang baik untuk hal ini. Selama bertahun-tahun diasumsikan

bahwa aril sianida adalah suatu spesies-antara karena sianida mudah di hidrolisis menjadi asam karboksilat. Di dalam kenyataan, pada tahun 1954, *p*-klorobenzonitril telah diperlihatkan menghasilkan asam *p*-klorobenzoat di bawah kondisi normal reaksi von Richter. Akan tetapi, jika percobaan ini diulang dengan 1-sianoftalen maka tidak ada asam 1-naftoat yang diperoleh, meskipun 2-nitronaftalen menghasilkan 13% asam 1-naftoat di bawah kondisi yang sama. Hal ini membuktikan bahwa konversi 2-nitronaftalen menjadi asam 1-naftoat seharusnya tidak melalui rute yang melibatkan 1-sianonaftalen.

V.9.3 Studi Katalis

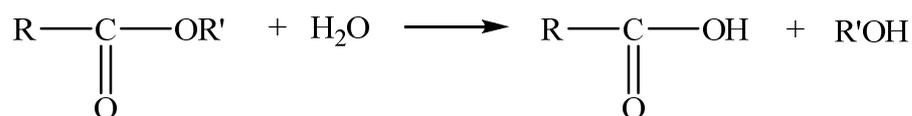
Banyak informasi tentang mekanisme reaksi yang dapat diperoleh dari pengetahuan tentang zat yang mengkatalis, menghambat, dan yang tidak mempengaruhi reaksi tersebut. Tentu saja sama seperti mekanisme yang harus cocok dengan produk, mekanisme juga harus cocok dengan katalis. Umumnya katalis melakukan aksinya dengan cara memberikan jalan alternatif untuk reaksi dalam mana ΔG^\ddagger lebih rendah daripada jalan tanpa katalis.

V.9.4 Penandaan Isotop

Banyak informasi berguna yang telah diperoleh dengan menggunakan molekul yang telah dilabeli isotop dan menyusut jalan reaksi dengan cara tersebut. Sebagai contoh, dalam reaksi



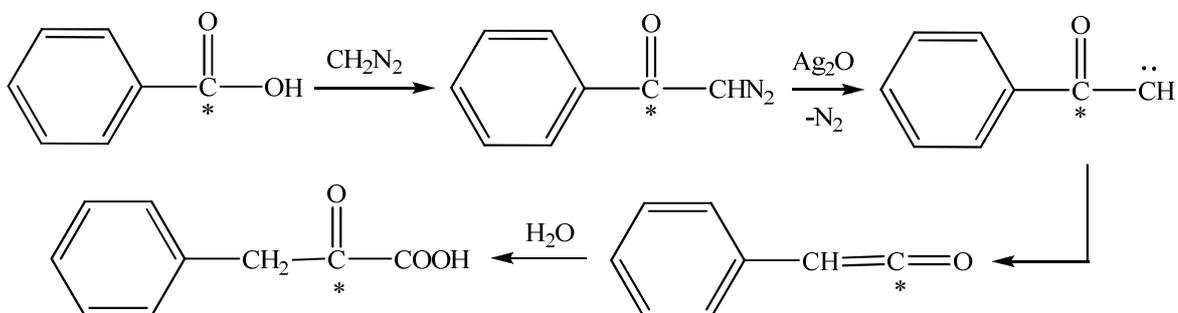
apakah gugus CN in di dalam produk berasal dari CN dalam BrCN? Penggunaan ^{14}C memberikan jawaban karena R^{14}CO_2 memberikan RCN radioaktif. Ini adalah hasil yang mengejutkan karena mengesampingkan suatu mekanisme yang melibatkan penggantian CO_2 dengan CN. Isotop radioaktif lain juga sering digunakan sebagai pengusut. Salah satu contoh adalah hidrolisis ester



Ikatan yang mana dari ester yang putus, ikatan asil—O atau alkil—O? Jawaban ditemukan dengan menggunakan H_2^{18}O . Jika ikatan asil—O putus maka oksigen terlabeli akan tampak dalam asam; sedangkan kalau ikatan alkil—O yang putus maka oksigen terlabeli akan tampak dalam alkohol. Meskipun tak ada satupun senyawa yang

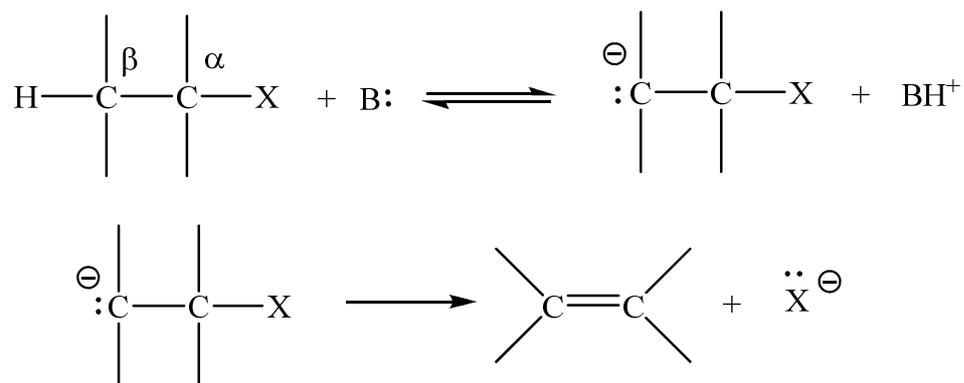
radioaktif tapi senyawa yang mengandung ^{18}O dapat ditentukan dengan spektrometer massa. Dengan cara yang sama, deuterium dapat digunakan sebagai label untuk hidrogen. Di dalam hal ini tidak perlu menggunakan spektrometer massa karena spektra IR dan NMR dapat digunakan untuk menentukan ketika deuterium menggantikan hidrogen.

Isotop ^{13}C juga telah digunakan untuk memberikan gambaran tentang mekanisme reaksi Arndt-Eistert. Di dalam reaksi ini, asam karboksilat dan diazometana direaksikan untuk membuat asam yang deret homolognya lebih tinggi. Pembentukan keten yang diduga sebagai speies-antara dalam reaksi ini diperlihatkan dalam persamaan reaksi berikut.



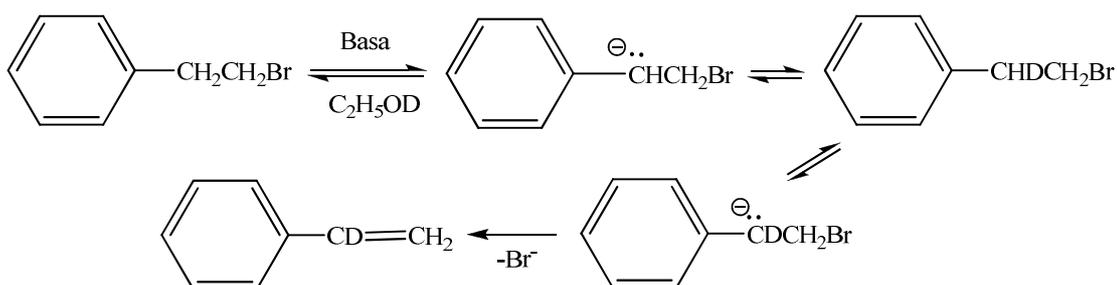
Pertanyaan yang menarik mengenai reaksi ini adalah apakah karbon karbonil benzoat juga menjadi karbon karbonil asam fenilasetat yang diperoleh? Jawaban diusulkan melalui pelabelan ^{13}C asam benzoat. Analisis karbondioksida untuk ^{13}C asam benzoat dan asamfenilasetat menunjukkan bahwa karbon karbonil asam awal benar menjadi karbon karbonil asam yang diperoleh.

Di dalam reaksi yang melibatkan ionisasi ikatan karbon-hidrogen, penggunaan deuterium cukup menjanjikan. Hal ini dapat dilakukan melalui pelabelan substrat dengan deuterium atau dengan menjalankan reaksi dalam media deuterium (efek isotop pelarut). Prosedur ini menawarkan suatu metode pembedaan antara berbagai mekanisme yang mungkin. Sebagai gambaran, untuk proses β -eliminasi terdapat dua mekanisme yang dapat diperlihatkan, satu mekanisme dalam mana β -proton dan gugus-pergi lepas secara bersamaan; dan dalam mekanisme yang kedua, mula-mula basa mengabstraksi β -proton membentuk karbanion yang kemudian melepaskan gugus-pergi menghasilkan olefin. Jika mekanisme yang kedua ini yang berjalan maka karbanion yang terbentuk akan dengan berubah menjadi olefin atau berubah menjadi substrat.

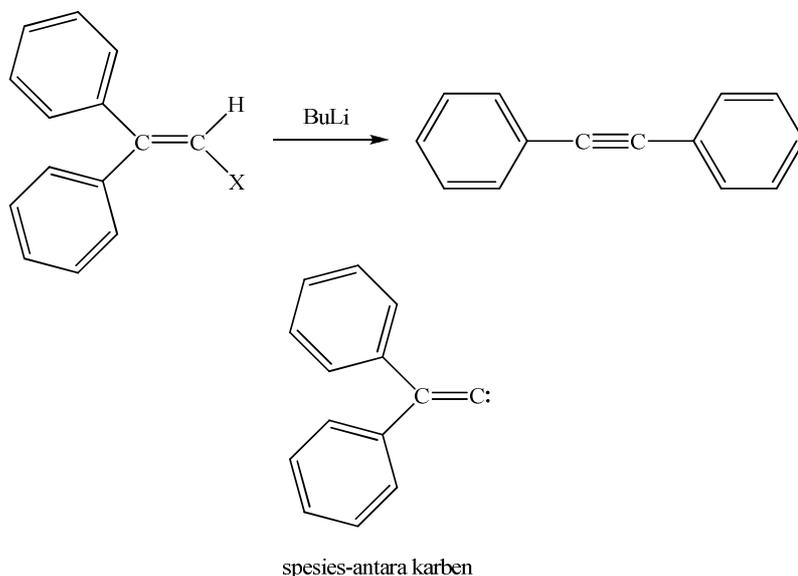


Berdasarkan reaksi ini maka jika reaksi dijalankan dalam D_2O , maka deuterium akan bergabung ke dalam substrat atau olefin yang terbentuk.

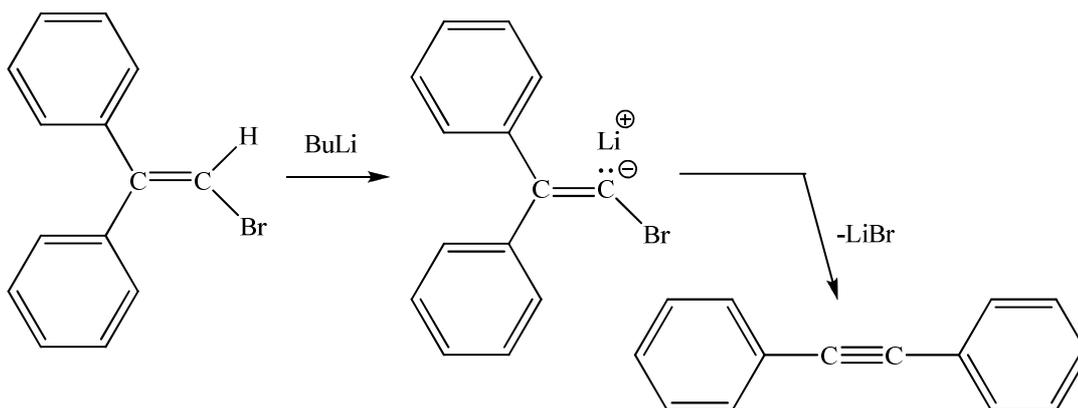
Feniletil bromida yang dapat mengalami reaksi reliminasi menjadi stirena telah digunakan untuk menguji dua kemungkinan mekanisme yang dikemukakan di atas. Senyawa bromida tersebut diolah dengan NaOC_2H_5 dalam $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ dan reaksi dihentikan sejenak setelah berjalan 60 persen.



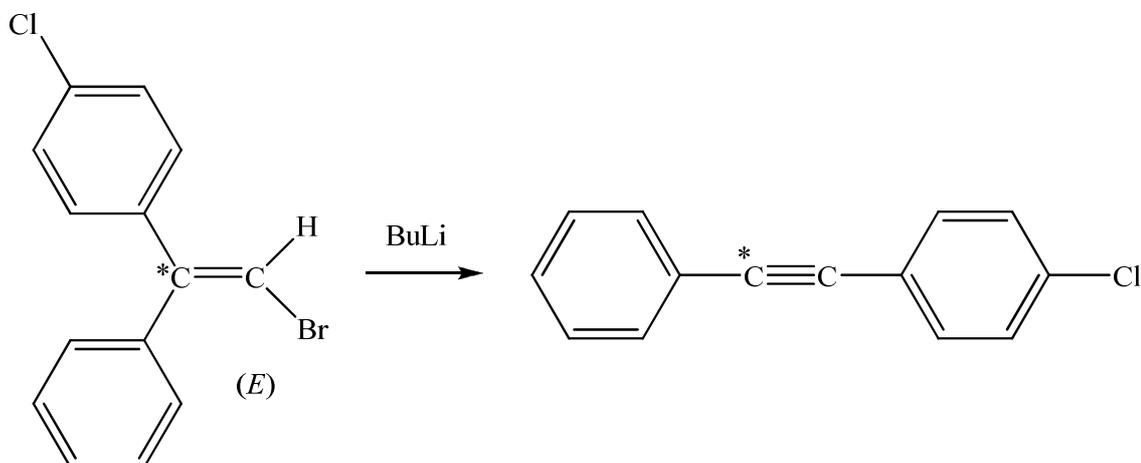
Stirena dan alkil halida yang tidak bereaksi dianalisis dan ternyata ditemukan bebas dari deuterium. Oleh karena itu, mekanisme yang dirumuskan di atas di mana terdapat pembentukan karbanion yang dapat balik dapat dikesampingkan.

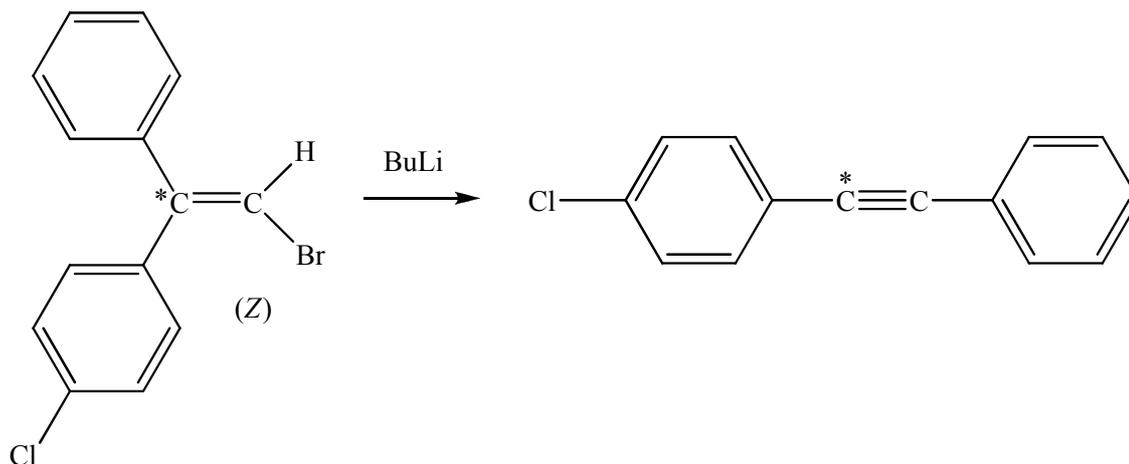


Reaksi dehidrogenasi dan penataan ulang 1-halo-2,2-diariletilen di dalam basa menjadi diarilasetilen memungkinkan pula adanya dua rumusan mekanisme. Satu mekanisme melibatkan spesies-antara karben, dan mekanisme kedua memperlihatkan reaksi eliminasi dan penataan ulang secara bersamaan melalui karbanion yang stabil sebagai spesies-antara.



Pelabelan ^{14}C sederhana tidak dapat membedakan kedua jalan reaksi tersebut. Akan tetapi, pelabelan ^{14}C yang dikombinasikan dengan penempatan substituen dalam salah satu gugus fenil memperlihatkan bahwa reaksi adalah stereospesifik. Secara spesifik reaksi (*Z*)- dan (*E*)-1-fenil-1-(*p*-klorofenil)-2-bromoetilen-1- ^{14}C dalam butyllitium mengarah kepada produk stereospesifik, yakni gugus yang *trans* terhadap gugus halogen adalah gugus yang sebagian besar melakukan perpindahan. Studi ini justru menghindari spesies-antara karben. Mekanisme *concerted* telah mendapat dukungan dari peneliti berikutnya.



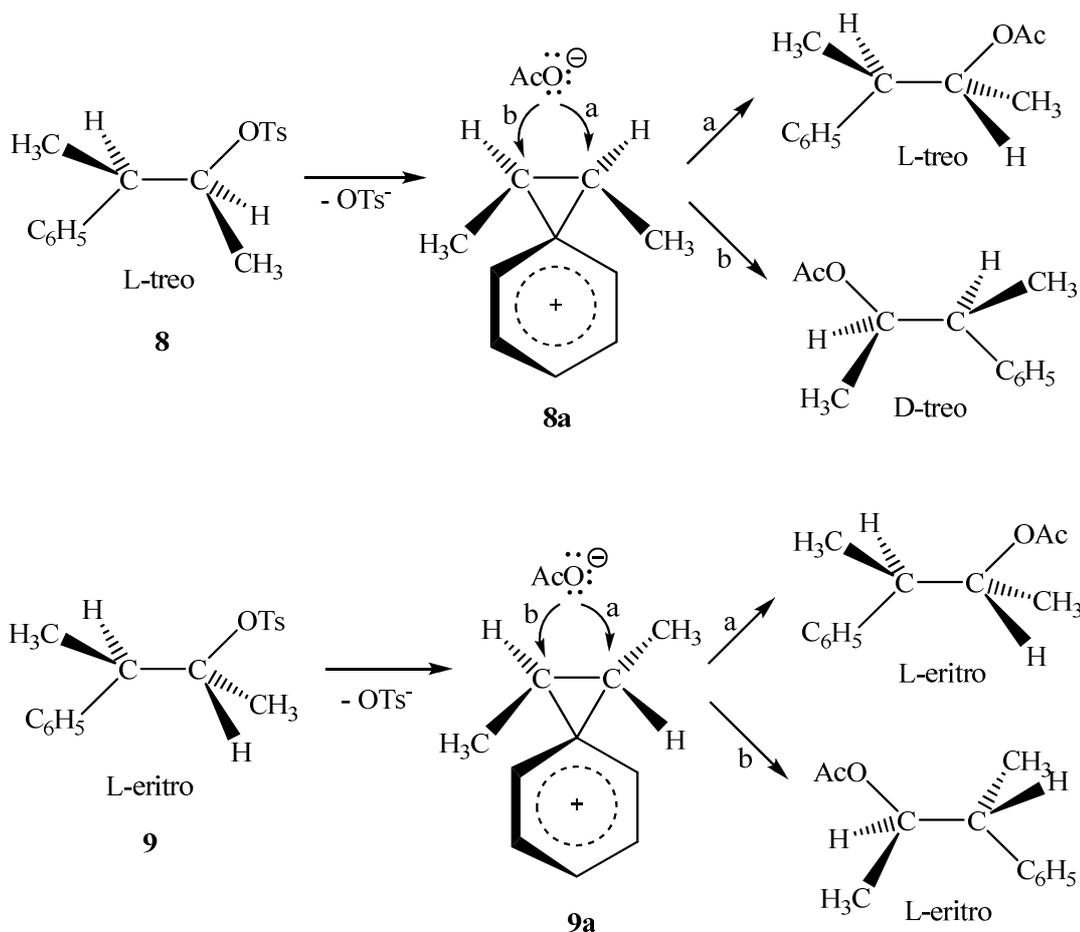


V.9.5 Fakta Stereokimia

Jika produk suatu reaksi mampu berada dalam lebih daripada satu bentuk stereoisomer maka bentuk yang diperoleh dapat memberikan informasi tentang mekanisme. Sebagai contoh, telah ditemukan oleh Walden bahwa asam (+)-malat akan menghasilkan asam (-)-klorosuksinat jika diolah dengan PCl_5 dan enantiomer (+) diperoleh jika diolah dengan SOCl_2 . Hal ini memperlihatkan bahwa mekanisme kedua reaksi konversi yang mirip ini dapat saja tidak sama. Banyak informasi berguna tentang reaksi substitusi nukleofil, eliminasi, penataan ulang, dan adisi telah diperoleh dari jenis percobaan ini. Isomer-isomer yang terlibat tidak perlu enantiomer. Jadi fakta bahwa *cis*-2-butena yang diolah dengan KMnO_4 menghasilkan *meso*-butandiol dan bukan campuran rasemik adalah fakta bahwa kedua gugus OH menyerang ikatan rangkap-dua dari sisi yang sama.

Kontrol stereokimia reaksi sangat jelas teramati di dalam kasus partisipasi gugus tetangga, yakni dalam mana suatu gugus yang berdekatan membantu kepergian gugus-pergi, dan oleh karenanya meningkatkan kecepatan reaksi. Suatu studi yang menarik tentang hal ini adalah asetolisis 3-fenil-2-butiltosilat aktif optis di dalam asam asetat glasial. Isomer-*treo* (**8**) memberikan produk asetat rasemik (pasangan *d,l*), sedangkan isomer-*eritro* (**9**) memberikan produk eritro yang bersifat aktif optis (*retensi*), yakni resultan sifat aktif optis eritro asetat sangat dekat dengan sifat aktif optis eritro tosilat. Berdasarkan pengamatan ini maka hasil tersebut telah dijelaskan dengan menggunakan bentuk ion jembatan **8a** dan **9a**. Kepergian gugus OTs disertai dengan pembentukan secara bersamaan jembatan pada sisi belakang oleh gugus fenil sebagaimana yang terlihat. Serangan AcO^- pada salah satu karbon ion simetris **8a** (jalur b) akan

menghasilkan asetat bayangan cermin dengan asetat hasil serangan AcO^- pada karbon yang lain (jalur a) sehingga menghilangkan sifat aktif optisnya. Ion **9a** tetap memelihara konfigurasinya, dan serangan AcO^- pada masing-masing atom karbonnya akan menghasilkan produk yang sifat aktif optisnya sama dengan senyawa asalnya. Partisipasi gugus fenil diketahui dari studi stereokimia. Hal ini telah didukung lebih lanjut dengan pengukuran kinetika.



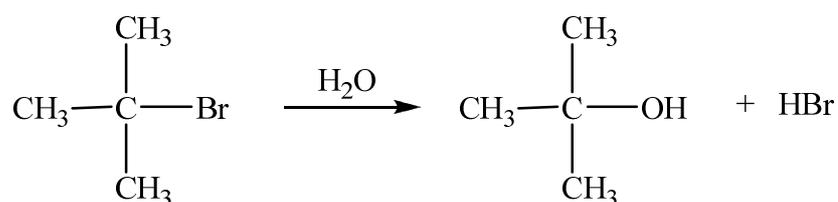
V.9.6 Fakta kinetik

Kecepatan reaksi homogen adalah kecepatan hilangnya reaktan atau munculnya produk. Kecepatan hampir selalu berubah dengan berubahnya waktu karena kecepatan biasanya berbanding dengan konsentrasi dan konsentrasi reaktan berkurang dengan bertambahnya waktu. Akan tetapi kecepatan tidak selalu berbanding dengan konsentrasi semua reaktan. Dalam beberapa kasus, perubahan konsentrasi reaktan tidak menghasilkan perubahan kecepatan sama sekali; tapi dalam kasus yang lain, kecepatan dapat berbanding dengan konsentrasi zat-zat (katalis) yang bahkan tidak tampak dalam persamaan stoikiometri. Suatu studi tentang pengaruh reaktan terhadap kecepatan sering kali memberikan informasi yang baik tentang mekanisme.

Melalui pemilihan kondisi percobaan yang tetap maka orde suatu reaksi dapat ditentukan. Biasanya hal ini dapat dikerjakan dengan memvariasikan konsentrasi-awal salah satu pereaksi pada suatu waktu (biasanya variasi dalam rasio 1:2:4) dan selanjutnya dengan mengamati kecepatannya untuk melihat jika tetapan kecepatan tetap tak berubah. Perbedaan energi dan entropi aktivasi antara reaktan dengan kompleks teraktivasi dapat dihitung. Suatu studi sistematis tentang pengaruh substituen dan juga pelarut terhadap kecepatan reaksi seharusnya juga ditentukan karena hal ini memberikan informasi tentang bagian ion atau radikal reaksi. Akan tetapi diperlukan percobaan tambahan untuk pengelompokan seperti itu. Hal yang sama dengan pengaruh suatu katalis, pengotor, atau faktor lain yang terkait seperti efek gugus tetangga seharusnya juga diidentifikasi. Isolasi dan identifikasi produk adalah suatu yang paling penting. Peranan reaksi balik dalam penentuan kecepatan reaksi dapat diuji melalui evaluasi efek tersebut terhadap kecepatan reaksi, dan hal ini dapat diamanati dengan cara memvariasikan konsentrasi produk. Dengan semua informasi ini maka hukum kecepatan reaksi dapat ditentukan.

Reaksi kimia sering kali terjadi dalam tahap yang secara individu mempunyai karakter yang sederhana. Untuk reaksi yang terjadi melalui lebih daripada satu tahap, selalu ada tahap yang lebih lambat daripada tahap yang lain. Produk reaksi yang dapat terbentuk tidak akan lebih cepat daripada tahap paling lambat dari rangkaian tahapan yang ada. Kecepatan reaksi dibatasi dan sama dengan kecepatan tahap ini. Secara konvensional, tahap ini disebut dengan tahap penentu kecepatan reaksi atau tahap lambat reaksi. Semua pereaksi yang terlibat dalam tahap ini akan tampak dalam pernyataan kecepatan reaksi. Pereaksi-pereaksi yang ada setelah tahap ini tidak akan tampak dalam hukum kecepatan reaksi. Sebagai contoh adalah sebagai berikut.

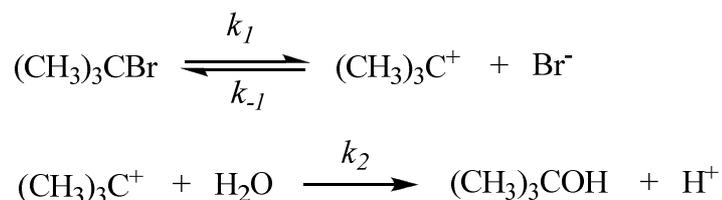
Hidrolisis t-butil bromida dalam aseton berair menjadi t-butil alkohol dan hidrogen bromida telah dikuti secara kinetik melalui titrasi hidrogen bromida dengan suatu larutan standar basa. Kecepatan tidak tergantung pada penambahan ion hidroksida. Reaksi berikut



ditemukan berorde satu dan mengikuti hukum kecepatan sebagai berikut:

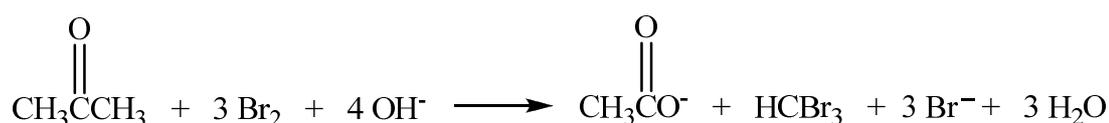
$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Hal ini memberikan petunjuk kepada mekanisme reaksi. Berdasarkan ilmu pengetahuan kimia maka dapat dipostulatkan urutan reaksi sebagai berikut:



Mekanisme yang dirumuskan di atas adalah mekanisme yang paling beralasan dan mempersyaratkan heterolisis ikatan C-Br dalam tahap penentu kecepatan reaksi. Setiap reaksi dinyatakan dengan persamaan stoikiometri dan setimbang. Produk yang terbentuk dalam tahap penentu kecepatan reaksi berbeda dari produk reaksi keseluruhan. Produk spesies-antara ini mengalami reaksi lebih lanjut membentuk produk stoikiometri. Akan tetapi tidak ada hubungan yang penting antara stoikiometri dengan hukum kecepatan reaksi.

Brominasi aseton dalam media basa (disebut reaksi bromoform) berhubungan dengan persamaan stoikiometri sebagai berikut:



Hukum kecepatan reaksi yang ditentukan secara eksperimen menyatakan bahwa yakni reaksi adalah reaksi orde dua adalah sebagai berikut:

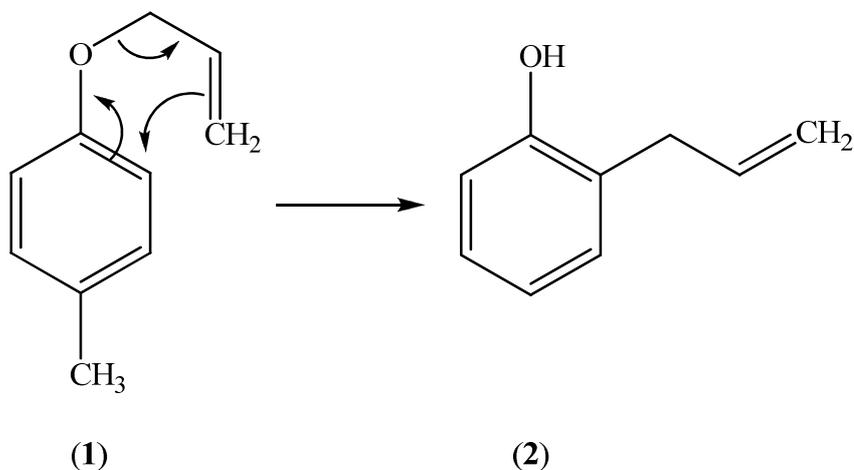
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{OH}^-]$$

Pernyataan ini menunjukkan bahwa reaksi adalah orde nol terhadap konsentrasi bromin. Oleh karena itu, reaksi dengan bromin hanya terjadi setelah tahap lambat dalam reaksi ini. Meskipun stoikiometri konsentrasi memperkirakan order reaksi lebih tinggi tapi faktanya hanya orde satu terhadap masing-masing aseton dan ion hidroksida. Tampak bahwa stoikiometri tidak mempunyai hubungan dengan hukum kecepatan reaksi.

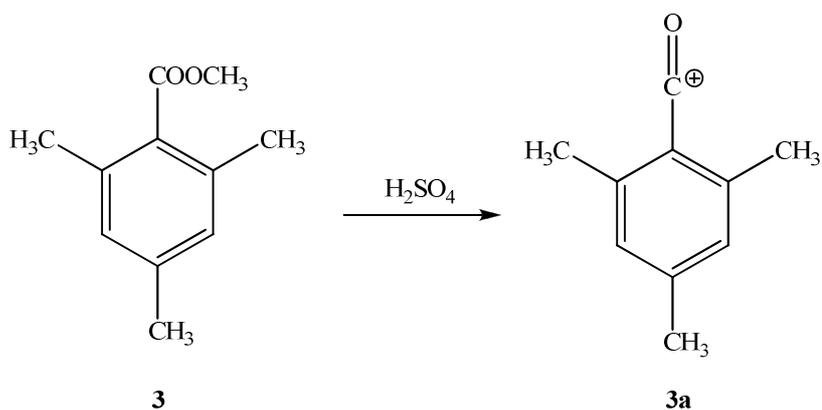
V.9.7 Entropi aktivasi dan mekanisme

Entropi aktivasi bersama dengan data eksperimen lain memberikan petunjuk yang baik tentang keadaan transisi dan digunakan dalam interpretasi mekanisme reaksi. Kegunaannya diperlihatkan melalui contoh berikut.

ΔS^\ddagger standar telah lama digunakan untuk mendukung mekanisme penataan ulang Claisen dan molekul lain. Di dalam penataan ulang Claisen allil *p*-tolileter (**1**) menjadi *o*-allilfenol (**2**), kedua mekanisme siklik dan ionik dapat dipostulatkan. Di dalam jalur pembentukannya, reaksi adalah intramolekul dan keadaan transisi akan menjadi tegang.



Entropi aktivasi diantisipasi menjadi negatif. Di dalam mekanisme ionik, dua bagian dipisahkan memutuskan ikatan ikatan C-O diikuti dengan rekombinasi menghasilkan produk yang sama (**2**). Di dalam hal ini terdapat lebih besar kebebasan untuk dua fragmen dan akibatnya nilai ΔS^\ddagger yang dihasilkan akan lebih besar. Nilai secara eksperimen sebesar -8,1 satuan entropi. Nilai ini berpasangan dengan studi isotop yang mendukung suatu mekanisme intramolekul siklik untuk reaksi ini. Hal yang serupa dengan penataan ulang Cope dengan ΔS^\ddagger yang kecil (12 satuan entropi), oleh karenanya reaksi ini juga digolongkan sebagai penataan ulang intramolekul siklik.



Reaksi lain yang telah didukung dengan penentuan ΔS^\ddagger adalah hidrolisis metil mesitoat (**3**). Ester ini hanya terhidrolisis dalam asam kuat karena efek rintangan sterik gugus metil pada posisi orto. Di dalam H_2SO_4 9,18 M, nilai ΔS^\ddagger yang ditemukan adalah 17 satuan entropi. Nilai ini cukup kontras dengan hidrolisis metilasetat dengan nilai ΔS^\ddagger -21,3 satuan entropi. Angka-angka ini membedakan mekanisme kedua reaksi ini. Hidrolisis ester **3** dengan mekanisme tipe A-1 adalah melalui ion **3a** dan perhitungan nilai ΔS^\ddagger yang positif. Di sisi lain, hidrolisis metilasetat berjalan melalui mekanisme tipe A-2 dengan partisipasi molekul air di dalam keadaan transisi.

Contoh di atas memperlihatkan bagaimana entropi aktivasi mampu digunakan untuk menentukan pilihan di antara mekanisme-mekanisme yang mungkin. Akan tetapi interpretasi ini adalah pelengkap dan berguna dalam hal di mana fakta kimia lain telah ditetapkan untuk mekanisme yang dipostulatkan. Metode ini sangat terbatas kegunaannya dalam mengkarakterisasi reaksi solvolitik. Proses solvolisis melibatkan keadaan transisi atau spesies-antara. Peningkatan solvolisis keadaan polar tercermin dalam entropi aktivasi kedua proses unimolekul (S_N1) dan bimolekul (S_N2). Nilai ΔS^\ddagger untuk reaksi S_N1 biasanya ditemukan positif, meskipun nilai ΔS^\ddagger yang negatif untuk reaksi ini juga telah dilaporkan. Situasi yang sama juga ditemukan untuk reaksi S_N2 . Partisipasi molekul pelarut dalam keadaan transisi dapat pula menurunkan entropi aktivasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Bansal, R. K., 1980, Organic Reaction Mechanisms, McRaw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi.
- Ferguson, L. N., 1966, The Modern Structural Theory of Organic Chemistry, Prentice-Hall of India (Private) LTD, New Delhi.
- Isaacs, N. S., 1975, Reactive Intermediates in Organic Chemistry, Jihn Woley & Sons, London.
- Isaacs, N. S., 1995, Physical Organic Chemistry, 2nd Edition, Prentice Hall, London.
- March, J., 1985, Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure, 3rd Edition, New York.