



MODUL KIMIA ORGANIK DASAR
KES 107 (KH01)

Materi Pertemuan 11
Asam Karboksilat & Turunan-nya

Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

A. ASAM KARBOKSILAT DAN ESTER

1. Rumus Dan Struktur Umum Asam Karboksilat dan Ester

Gugus fungsi:	$-\text{COOH}$	$-\text{CO}-$
Rumus Umum:	$\text{R}-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$
Kelompok Senyawa:	ASAM KARBOKSILAT	ESTER

$\text{R}, \text{R}' = \text{alkil} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Asam karboksilat mempunyai gugus fungsi karboksil; nama lainnya (nama IUPAC) adalah asam alkanoat. Sedangkan ester mempunyai gugus fungsi karbonil; nama lainnya (nama IUPAC) adalah alkil alkanoat.

Tabel 9.12 rumus molekul, rumus ikatan dan nama dari asam karboksilat dan ester

ASAM ALKANOAT (ASAM KARBOKSILAT)		ALKIL ALKANOAT (ESTER)	
R. Molekul	R. Ikatan & Nama	R. Molekul	R. Ikatan & Nama
CH_2O_2	$\text{H}-\text{COOH}$ Asam metanoat; asam format	-	-
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	CH_3-COOH Asam etanal; asam asetat	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$ Metil metanoat; metil format
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$ Asam propanoat; asam propionat	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{H}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ Etil metanoat; etil format
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$ Asam butanoat; asam butirrat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{H}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7$ Propil metanoat; propil format
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$ Asam pentanoat; asam valerat	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{H}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ Butil metanoat; butil format

2. Isomer Asam Karboksilat Dan Ester

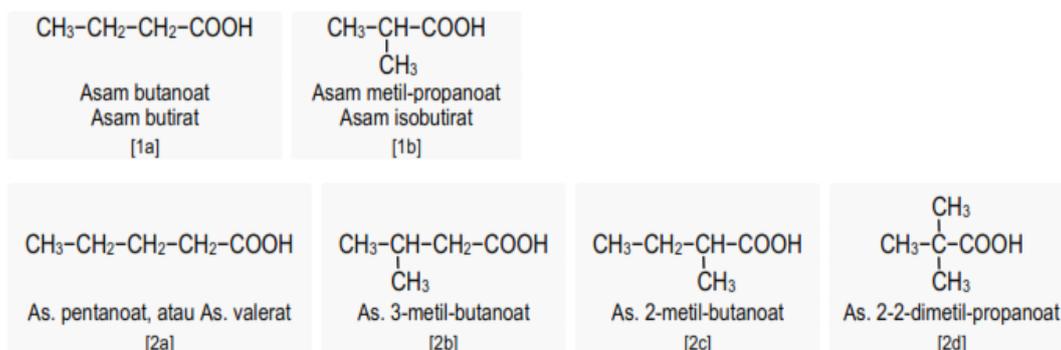
Berdasar Tabel 9.12 dapat dikemukakan bahwa,

1) Kedua kelompok senyawa (asam karboksilat dan ester) dapat membentuk isomer gugus fungsi, yakni apabila keduanya mempunyai jumlah atom C yang sama (atau rumus molekul yang sama). Isomer ini mulai terjadi untuk rumus molekul $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ dengan 2 struktur CH_3-COOH dan $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$

<u>Rumus Molekul</u>	<u>Struktur Ikatan</u>	<u>Rumus Ikatan</u>	<u>Kelompok Senyawa</u>
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	CH_3-COOH	Asam etanoat
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{CO}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$	Metil format

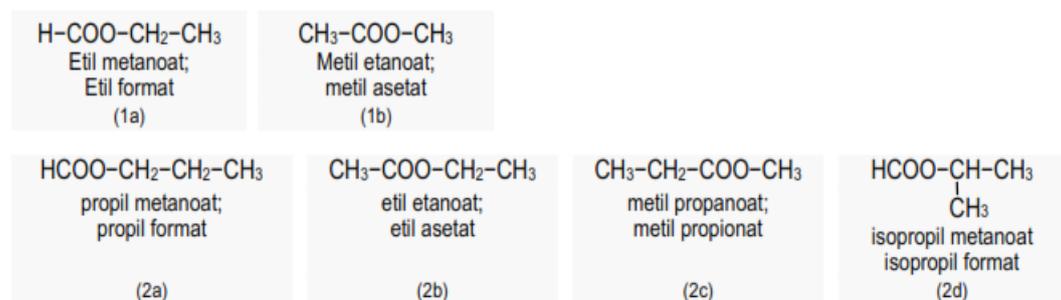
Dengan demikian, antara asam karboksilat dan ester terjadi isomeri yang dicirikan oleh perbedaan gugus fungsi.

2) Selanjutnya perhatikan kelompok asam karboksilat. Isomeri mulai terjadi pada senyawa dengan rumus molekul C_3H_7COOH . Kemudian cermati struktur ikatan berikut, dan sekaligus perhatikan juga penamaannya.



Untuk rumus ikatan C_3H_7COOH ada 2 isomer kerangka, dan C_4H_9COOH ada 4 isomer kerangka. Semakin banyak lagi jumlah atom C semakin berlipat jumlah isomernya per rumus molekul.

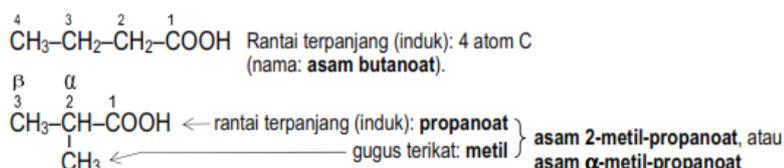
3) Pada Tabel 9.12, kelompok senyawa ester mulai terjadi isomeri pada senyawa dengan rumus molekul $C_3H_6O_2$. Perhatikan struktur ikatan dan penamaannya.



3. Tatanama Asam Karboksilat Dan Ester

Tatanama Asam karboksilat

- o Sering dinamai menurut sumber asalnya.
HCOOH, dinamai: asam format (berasal dari semut; kata Latin, *formica* berarti "semut").
CH₃COOH dinamai: asam asetat (berasal dari cuka; kata Latin: *acetum* berarti "cuka").
- o Berdasar aturan IUPAC dengan mengubah kata "alkana" rantai terpanjangnya (induk) menjadi "alkanoat" dengan tambahan kata asam.
HCOOH dinamai asam metanoat (mengandung 1 atom C); dan CH₃COOH dinamai asam etanoat (mengandung 2 atom C). Untuk asam C panjang bercabang, penamaan bergantung pada struktur ikatannya. Perhatikan contoh berikut ini.

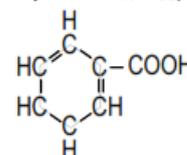


Tabel 9.13 Nama beberapa Senyawa Asam Karboksilat

Jml at. C	Rumus	Rumus Struktur	Nama Dagang	Nama IUPAC
1	HCOOH	HCOOH	asam format	asam metanoat
2	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH	asam asetat	asam etanoat
3	C ₂ H ₅ COOH	C ₂ H ₅ COOH	asam propionat	asam propanoat
4	C ₃ H ₇ COOH	C ₃ H ₇ COOH (CH ₃) ₂ CHCOOH	asam butirat asam isobutirat	asam butanoat asam 2-metil-propanoat
5	C ₄ H ₉ COOH	C ₄ H ₉ COOH*	asam valerat	asam pentanoat
6	C ₅ H ₁₁ COOH	C ₅ H ₁₁ COOH*	asam kaproat	asam heksanoat
16	C ₁₅ H ₃₁ COOH	C ₁₅ H ₃₁ COOH*	asam palmitat	asam heksadekanat
18	C ₁₇ H ₃₅ COOH C ₁₇ H ₃₃ COOH	C ₁₇ H ₃₅ COOH* C ₁₇ H ₃₃ COOH**	asam stearat asam oleat	asam oktadekanat

Keterangan:

- *struktur lurus (salah satu struktur); **asam lurus dengan sebuah ikatan rangkap-2 pada gugus alkil terikat (tergolong asam tak jenuh; lihat jumlah atom H pada C₁₇H₃₃).
- Nama "asam alkanoat" di atas dikhususkan untuk gugus R alifatik (C_nH_{2n+1}). Ditemui juga asam dengan gugus R siklik sebagai C₆H₅- (gugus aril), misalnya C₆H₅COOH dengan nama asam benzoat atau asam fenil-metanoat.

**Tatanama Ester**

Penamaan tidak begitu berbeda dengan asam karboksilat, hanya mengganti kata "asam" dengan kata "alkil". Nama umum (IUPAC) ester adalah alkil alkanoat.

Sebagai contoh, CH₃COOH (asam etanoat; asam asetat) maka untuk ester, CH₃COOCH₃ dinamai metil etanoat atau metil asetat. Penaman ester juga dapat menggunakan nama asal asam.

Tabel 9.14 Beberapa Ester Bersuku Rendah

Nama Ester	Struktur Ikatan	Bau / Rasa
etil asetat (etil etanoat)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$	harum
propil asetat (<i>n</i> -propil etanoat)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_7$	buah pear
amil asetat (<i>n</i> -pentil etanoat)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	buah nanas
isoamil asetat (3-metilbutil etanoat)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	buah pisang
oktil asetat (<i>n</i> -oktil etanoat)	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$	buah jeruk
isobutil propionat (2-metilpropil propanoat)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	buah rum
etil butirat (etil butanoat)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$	buah aprikot
isoamil isovalerat (3-metilbutil 3-metil-butanoat)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	buah apel

Keterangan: Nama dalam tanda kurung merupakan nama IUPAC.

4. Sifat Asam Karboksilat Dan Ester

Asam Karboksilat. Asam berantai rendah (C_1-C_9) berupa cairan dengan masing-masing berbau khas. Asam berantai C_1-C_4 mudah larut dalam air, makin tinggi makin sukar larut tetapi umumnya larut baik dalam pelarut organik (aseton, eter, bensin). Asam karboksilat dapat bereaksi dengan alkohol membentuk ester (berbau harum).

Ester.

Umumnya ester yang berasal dari asam karboksilat berantai pendek dan alkohol berantai pendek berupa cairan pada suhu kamar. Sedangkan yang berasal dari rantai panjang cenderung berupa padatan. Tidak seperti asam karboksilat, maka semua ester berbau harum; ada yang berbau bunga, daun, dan ada yang berbau buah. Jadi adanya bau-bau ini menunjukkan adanya ester dalam materi itu. Uap ester tidak bersifat racun (toksik) kecuali jika dihisap dalam jumlah besar. Hanya satu senyawa ester yang cenderung bersifat racun yakni amil asetat. Ester dapat bereaksi dengan air (terhidrolisis) membentuk asam karboksilat dan alkohol.

B. BEBERAPA ASAM KARBOKSILAT DAN ESTER PENTING

1. Beberapa Asam Karboksilat Penting

- Asam Format

Berupa cairan tak berwarna, berbau tajam, dan mudah larut dalam air dan pelarut organik (alkohol, eter, aseton). Adanya pada semut, beberapa serangga lain, dan tumbuhan tertentu; juga dalam keringat hanya kecil jumlahnya. Bila terkena kulit dapat menimbulkan warna merah, rasa panas, dan nyeri. Beberapa kegunaannya adalah untuk industri tekstil, penyamakan kulit, dan di perkebunan karet untuk menggumpalkan lateks (cairan getah karet).

- Asam Asetat

Berupa zat cair tak berwarna, berbau khas yang menusuk, dan dapat larut dalam air dan pelarut organik (alkohol, eter, aseton). Asam asetat murni

dikenal sebagai asam asetat glasial. Kegunaan asam asetat cukup luas di antaranya asam cuka 20-25% digunakan untuk pemberi cita-rasa pada makanan; biang cuka berkadar 80%, untuk proses pewarnaan kain pada industri tekstil, sebagai pengawet untuk sayuran dan buahan, untuk penggumpalan lateks. Asam asetat dibuat secara industrial; juga dapat diperoleh dari proses fermentasi (dengan bantuan bakteri tertentu) terhadap buah-buahan dan zat tepung.

- Asam Butirat

Berupa zat cair berbau tengik. Namun bila berikatan dengan etanol menjadi senyawa ester (lihat tabel) sebagai etil butirat yang memberikan bau sedap (bau nenas). Dalam mentega, asam ini juga terikat sebagai ester; mentega yang berbau tengik berasal dari bau asam butirat.

2. Beberapa Ester Penting

Karena sifat yang dimilikinya, ester dimanfaatkan pada industri-industri kosmetika, parfum, konfeksi, dan industri minuman. Bahkan campuran beberapa ester dapat memberikan bau atau rasa dari buah tertentu. Bau buah prambos dapat diperoleh dari campuran 9 ester. (Lihat Tabel 9.14.)

Beberapa ester ada yang digunakan untuk pengobatan, misalnya etil asetat (untuk penyakit kulit akibat parasit), fenil salisilat (antiseptik untuk usus), dll. Selain itu etil asetat selain berbau harum juga berperan sebagai pelarut untuk lak, cat kuku, zat pewangi, dan berbagai ester. Essen adalah biang ester yang diperdagangkan secara bebas dan dapat diperoleh di berbagai toko essen atau toko kimia.

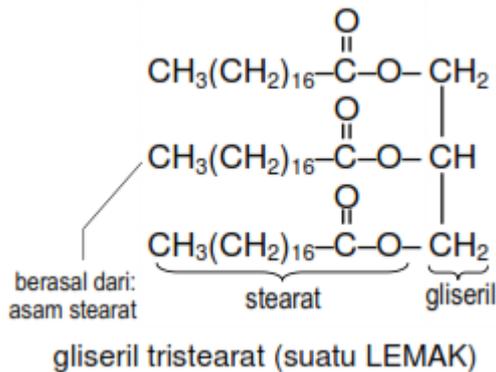
Ester dapat diekstraksi atau didistilasi dari tanaman (dapat berupa bunga, buah, biji, daun, atau akar) dan juga dapat dari hewan. Ester dapat dibuat secara sintesis dan kini diperdagangkan secara luas.

Ester Buah Dan Bunga

Ester yang memberikan rasa atau bau dari buah/bunga tertentu umumnya berupa ester suku rendah (berasal dari asam karboksilat pendek dan alkohol pendek). Aroma atau cita rasa dari beberapa ester kelompok ini diberikan pada Tabel 9.14.

Minyak dan lemak merupakan dua kata berarti sama yaitu ester yang berasal dari asam karboksilat berantai panjang dengan gliserol. (Lihat struktur di samping.) Ester ini yang berwujud cair pada suhu kamar dikenal sebagai minyak sedangkan yang berwujud padat disebut lemak. Jadi minyak atau lemak hanya berbeda dalam hal wujud.

Di alam, minyak atau lemak ditemukan pada tumbuhan (disebut minyak nabati) dan pada hewan (disebut minyak hewani). Struktur ikatan minyak atau lemak ditunjukkan seperti yang dicontohkan di atas, dan jika dihidrolis, minyak/lemak akan pecah menjadi asam lemak dan gliserol. Dari minyak atau lemak inilah diperoleh gliserol yang memiliki kegunaan cukup luas, seperti sebagai bahan untuk pembuatan sabun, gliserol, lilin (untuk penerang), mentega, margarin, dsb.



Catatan:

Asam karboksilat berantai panjang dan lurus yang terdapat di dalam lemak atau minyak disebut **asam lemak**. Asam ini ada yang bersifat jenuh (disebut **asam lemak jenuh**) dan ada yang tak-jenuh, yakni yang mengandung ikatan rangkap-2 (**asam lemak tak-jenuh**). Umumnya asam lemak yang berasal dari hewan mengandung $> C_{10}$, kecuali lemak dalam susu hewan. Beberapa asam lemak diberikan pada tabel 9.13.

• Sabun

Bahan dasar sabun adalah minyak/lemak, NaOH/KOH, dan bahan tambahan (pengisi, pewangi, pewarna). Jika minyak/lemak dan NaOH dimasak, minyak/lemak pecah menjadi asam lemak dan gliserol. Asam lemaknya bereaksi dengan NaOH (disebut reaksi penyabunan) membentuk sabun. Sabun (lapisan bawah) dipisahkan dari gliserol dan air (lapisan atas), dan selanjutnya sabun diberi bahan tambahan. Sabun yang diperoleh dinamakan sabun cuci. Sabun mandi diperoleh bila menggunakan basa KOH. Gliserol sebagai hasil samping pembuatan sabun dimurnikan untuk memisahkan airnya. Gliserol yang memiliki kegunaan luas diperoleh dengan cara ini.

• Mentega

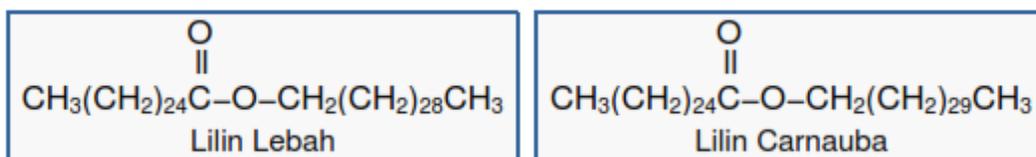
Susu mengandung lemak hewani, dan kadarnya bergantung pada jenis dan umur hewan di samping kualitas makanannya. Butiran kecil dari lemak sering tampak mengumpul ke permukaannya yang disebut dadih. Jika dadih merupakan emulsi lemak dan air, maka mentega merupakan emulsi air dalam lemak. Dadih dapat dipisahkan dan selanjutnya dapat dibuat mentega. Mentega adalah dadih kental dengan kelembaban maksimum 16%. Jadi mentega dapat dibuat dari dadih yang telah mengeras dengan mengubahnya menjadi gumpalan besar dalam air susu. Gumpalan ini dipisahkan dan diproses sampai diperoleh sifat mentega di atas. Mentega juga dapat dibuat langsung dari susu dengan cara mengubah butiran lemak susu menjadi gumpalan besar, dipisahkan dan diproses lebih lanjut. Mentega yang bermutu harus mengandung vitamin A dan D yang cukup.

- Margarin

Margarin serupa dengan mentega. Hanya bahan dasarnya dari lemak hewan (bukan dari susu) yang telah dikeraskan, minyak nabati, susu kental, kuning telur yang telah diasinkan, vitamin, dan bahan tambahan lain. Ada juga margarin yang hanya menggunakan minyak nabati dan sering diperdagangkan dengan nama mentega nabati. Nilai gizi mentega tak dapat disamai oleh margarin karena susu yang menjadi bahan dasar utama mentega memiliki nilai gizi paling tinggi.

- Lilin

Lilin (wax) adalah ester yang berasal dari asam karboksilat berantai panjang dan monoalkohol berantai panjang. Umumnya lilin alami ini berasal dari asam dan alkohol, masing-masing dengan panjang rantai C12 sampai C34. Lilin ditemukan baik pada tanaman maupun pada hewan. Lilin pada tanaman dijumpai pada permukaan daun dan batangnya yang berfungsi untuk melindungi tanaman itu dari penguapan atau serangan serangga. Lilin carnauba diperoleh dari daun pohon palm, sedangkan dari kelenjar lilin lebah mengeluarkan sejenis lilin yang digunakan untuk membentuk sarangnya.



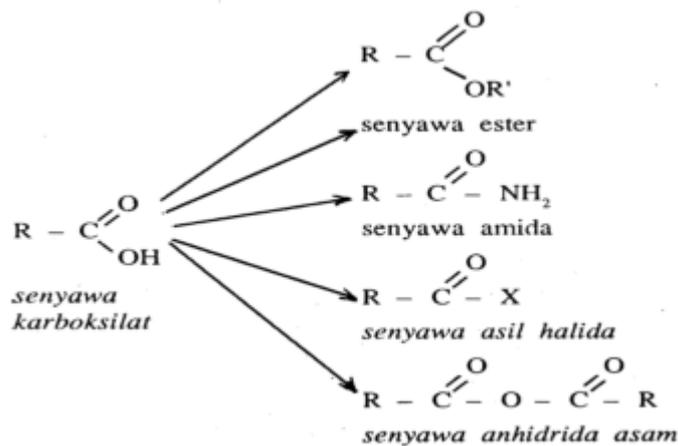
Tidak seperti minyak atau ester lainnya, lilin sukar terhidrolisis oleh air. Sifat inilah yang menyebabkan lilin digunakan sebagai lapisan pelindung bagi kulit tubuh, rambut, lantai, atau kendaraan. Untuk lapisan pelindung tubuh, lilin dijadikan bahan campuran dasar pembuatan krem, param, dan salep.

- Lilin Stearin

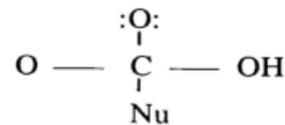
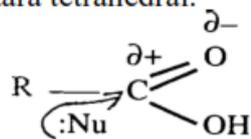
Bahan dasar lilin adalah minyak/lemak yang mengandung asam stearat dan asam palmitat, dan H₂SO₄ encer. Minyak dan H₂SO₄ encer dimasak, minyak/lemak terurai menjadi gliserol (lapisan bawah), asam lemak, dan sisa minyak (lapisan atas). Lapisan atas dikeluarkan kemudian diperas (ditekan) untuk mengeluarkan sisa minyaknya. Campuran asam lemak yang diperoleh kemudian dimurnikan (disuling), ditampung, dan dalam keadaan cair dialirkan ke dalam cetakan yang diinginkan dan dibiarkan membeku perlahan. Lilin yang diperoleh disebut lilin stearin.

Turunan asam karboksilat

adalah senyawa yang apabila dihidrolisis akan menghasilkan asam karboksilat. Beberapa turunan asam karboksilat dapat diperoleh dengan cara mengganti gugus OH dari asam karboksilat dengan gugus-gugus lain

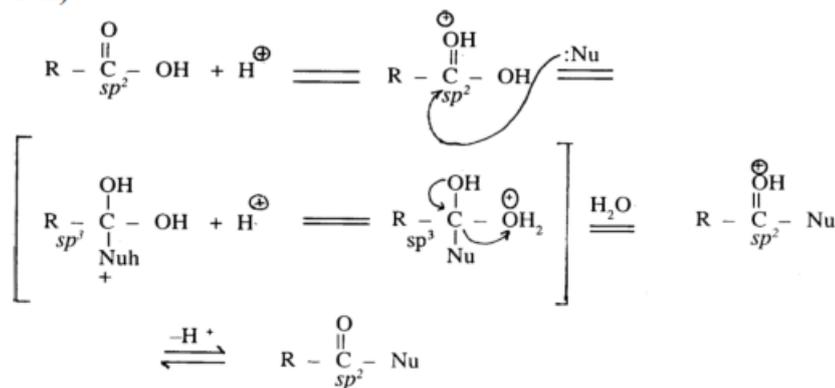


Pada reaksi pembentukan turunan asam karboksilat di atas terjadi reaksi dimana nukleofil (:Nu) menyerang atom karbon karbonil melalui pembentukan zat antara tetrahedral.



zat antara tetrahedral

Tipe reaksi ini sering menggunakan asam sebagai katalis. Dengan penambahan proton aatau penambahan H^+ pada atom oksigen dari gugus karbonil akan menyebabkan karbon karbonil menjadi lebih mudah diserang oleh nukleofil (:Nu-H).



Pada mekanisme reaksi di atas kelihatan orbital atom karbon karbonil berubah orbital sp^2 menjadi sp^3 , kemudian setelah melepaskan H_2O , kembali menjadi orbital sp^2 . Mekanisme seperti ini disebut melalui pembentukan zat antara tetrahedral.

Asil Klorida

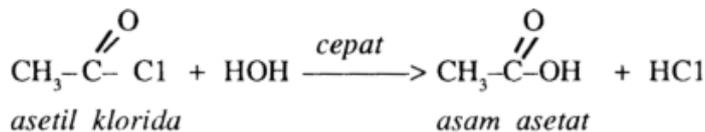
Asil klorida dapat dibuat dengan mereaksikan asam karboksilat dengan tionil klorida (SOCl_2), fosfor triklorida (PCl_3) atau dengan fosfor pentaklorida, dengan mengganti gugus OH pada asam karboksilat dengan gugus klorida (Cl).

Secara umum reaksi-reaksi pembuatan asil klorida dapat dituliskan sebagai berikut:

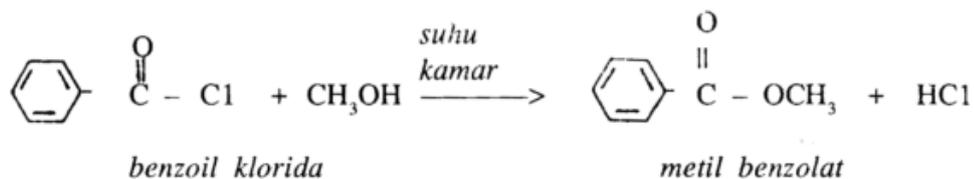


Asil halida merupakan turunan asam karboksilat yang paling reaktif. Senyawa ini dapat bereaksi dengan bermacam-macam nukleofil. Beberapa contoh reaksinya ditunjukkan di bawah ini :

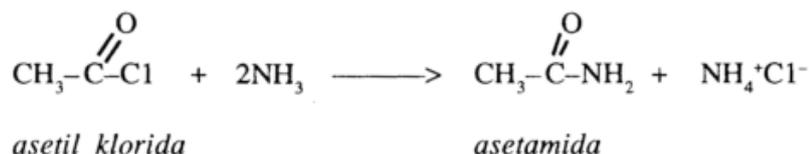
1. Reaksi dengan air membentuk asam karboksilat



ii. Reaksi dengan alkohol membentuk ester.



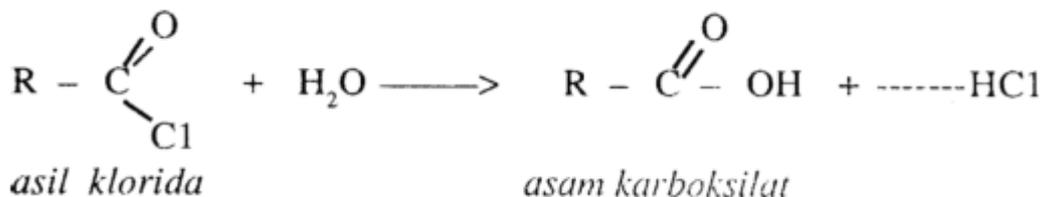
iii. Reaksi dengan amonia membentuk amida.



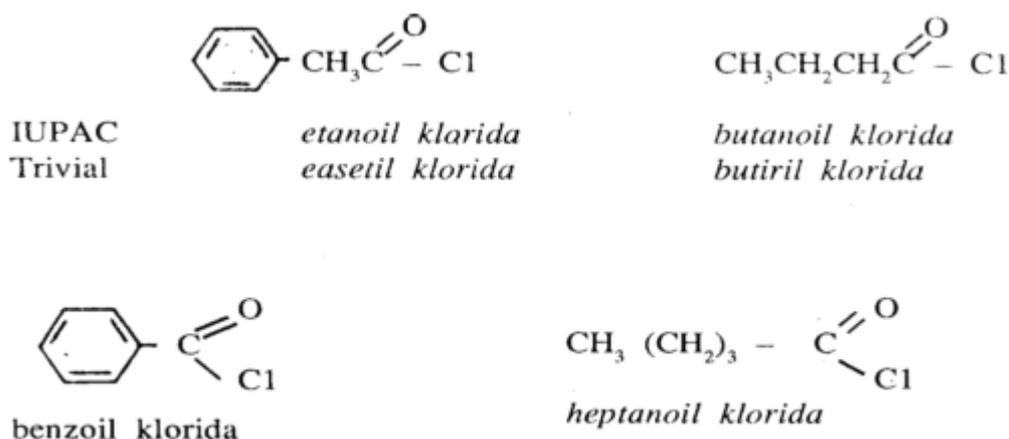
Reaksi 1) adalah hidrolisis asil halida membentuk asam karboksilat kembali, sedangkan reaksi 2) adalah sintesis ester melalui asil halida Metode

ini sering digunakan karena asil halida lebih reaktif daripada asam karboksilat seperti dalam reaksi Fisher. Adapun reaksi 3) adalah reaksi pembentukan amida.

Asil halida bila dihidrolisis akan menghasilkan asam karboksilat.



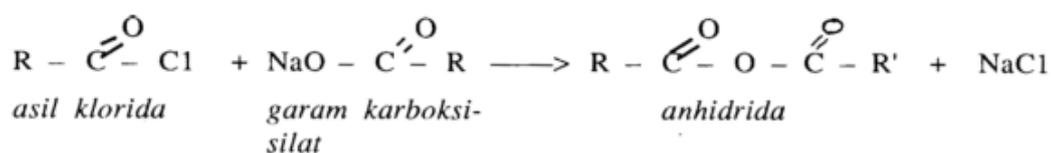
Penamaan senyawa asil halida diturunkan dari nama asam karboksilat di mana gugus aslinya berasal; akhiran at pada asam karboksilat diganti dengan akhiran il halida.

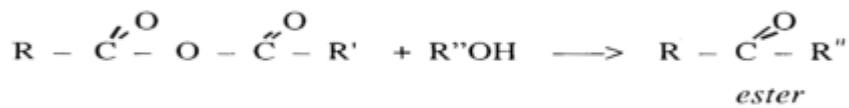
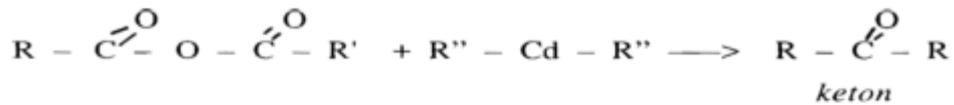


Anhidrida Asam

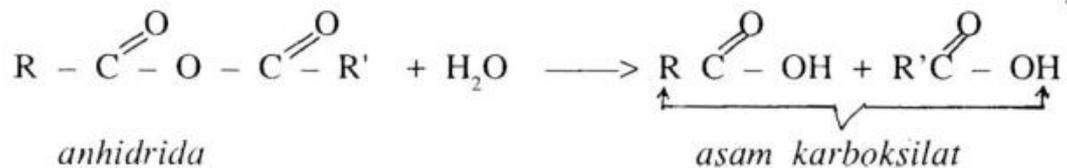
Anhidrida asam biasanya tidak dibuat langsung dari asam karboksilat, tetapi dibuat dari turunan asam karboksilat yang lebih reaktif misalnya asil klorida direaksikan dengan asam karboksilat.

Anhidrida asam lebih reaktif daripada asam karboksilat. Oleh karena itu senyawa ini sering digunakan untuk mensintesis senyawa lain misalnya keton, ester, amida. Mekanisme reaksi asam anhidrida dengan nukleofil sama seperti pada asil halida, hanya laju reaksinya lebih lambat.

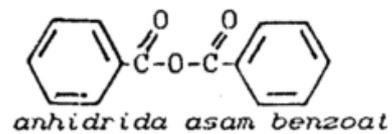
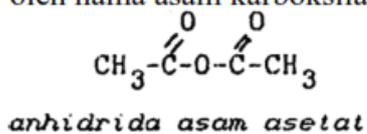




Anhidrida bila dihidrolisis akan menghasilkan asam karboksilat. Laju reaksi berbanding langsung dengan kepekatan larutan anhidrida di dalam air.

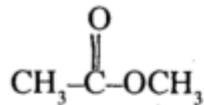
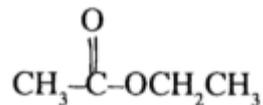
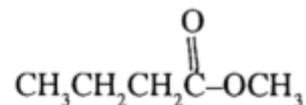
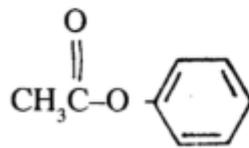
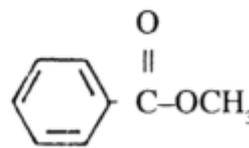


Penamaan anhidrida asam diawali oleh kata anhidrida kemudian diakhiri oleh nama asam karboksilatnya.

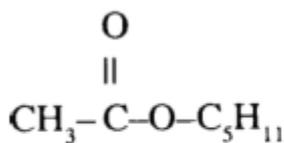
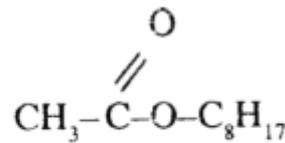
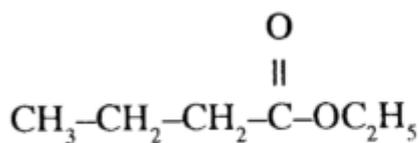
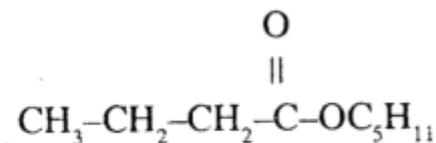


Ester

Ester diperoleh jika gugus -OH dari gugus karboksil diganti dengan -OR. Beberapa senyawa ester beserta dengan namanya dicantumkan berikut ini:

*metil asetat**td. 57°C**etil asetat**td. 77°C**metil butanoat**td. 102.3°C**fenil asetat**td. 195,7°C**metil benzoat**td. 196,6°C*

Pada penamaan, gugus R dari OR disebut terlebih dahulu nama alkilnya kemudian diikuti dengan nama asamnya. Senyawa ester umumnya memiliki bau dan rasa enak. Beberapa diantaranya adalah:

*n-pentil asetat**aktil asetat**cetil butirrat**amil butirrat*

1) Esterifikasi Fischer

Ester dapat dibuat dengan mereaksikan asam karboksilat dan alkohol menggunakan katalis asam (HCl atau H₂SO₄). Biasanya reaksi berjalan dengan disertai pemanasan. Pembuatan ester dengan cara demikian disebut esterifikasi Fischer. Persamaan umumnya dituliskan:

Reaksi di atas dapat juga langsung menghasilkan ester tanpa harus melalui reaksi hidrolisis terlebih dahulu. Mekanisme reaksi alkil sianida menjadi ester tanpa melalui hidrolisis (bila tidak ada air) adalah sebagai berikut:

