



MODUL KIMIA ORGANIK DASAR
NUT 253 (KJ101)

Materi Pertemuan 14
Konsep Dasar Sifat Molekul

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

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

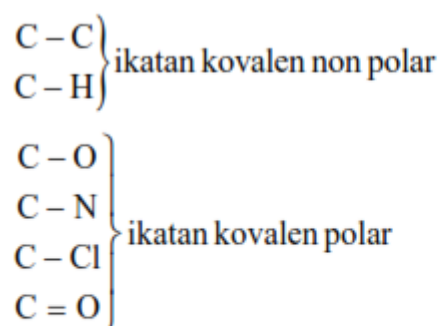
PENDAHULUAN

Sifat intramolekuler adalah sifat-sifat yang dimiliki senyawa karbon yang terdiri dari momen dipol, efek induksi, efek resonansi, efek sterik, serta efek hiperkonjugasi. Uraian yang disajikan tidak hanya mengenai konsep sifat intramolekuler tersebut tetapi lebih kepada penalaran tentang hubungan sifat intramolekuler tersebut dengan kestabilan/kereaktifan senyawa karbon. Dengan pemahaman hubungan di atas diharapkan mahasiswa dapat memprediksi reaksi-reaksi yang dapat terjadi pada suatu senyawa karbon (materi jenis reaksi akan dipelajari pada modul selanjutnya). Pada reaksi senyawa karbon terjadi zat antara yang bermacam-macam, yaitu zat antara berupa ion karbonium, ion karbon serta zat antara berupa radikal bebas. Uraian mengenai zat antara ini terdiri dari pembentukan, struktur serta kestabilan zat antara tersebut.

Sifat Intramolekuler Senyawa Karbon

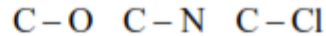
A. MOMEN DIPOL

Pada umumnya ikatan antar atom dalam senyawa karbon adalah ikatan kovalen. Berdasarkan keelektronegatifan atom-atom yang berikatan, ikatan kovalen dalam senyawa karbon dapat berupa ikatan kovalen polar dan nonpolar.



Gambar 1.1.
Contoh Ikatan Kovalen Non Polar dan Polar

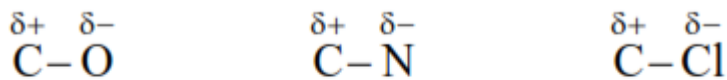
Pada ikatan kovalen polar terjadi pemisahan muatan, atom dengan keelektronegatifan lebih besar akan relatif lebih negatif dan atom dengan keelektronegatifan lebih kecil akan relatif lebih positif. Dengan memperhatikan harga keelektronegatifan berikut, cobalah tentukan pemisahan muatan dalam ikatan-ikatan di bawah ini.



Harga keelektronegatifan beberapa unsur:

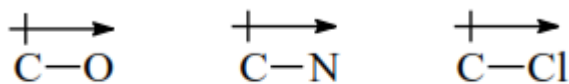
C	=	2,5
O	=	3,5
N	=	3,0
Cl	=	3,0

Berdasarkan keelektronegatifan di atas, maka pemisahan muatan pada ikatan di atas adalah:



Gambar 1.2.
Pemisahan Muatan pada Ikatan Kovalen Polar

Pemisahan muatan pada ikatan kovalen polar menyebabkan terjadinya momen ikatan pada ikatan kovalen polar tersebut, momen ikatan pada suatu ikatan kovalen polar digambarkan dengan anak panah dari ujung positif ke ujung negatif serta diberi garis vertikal pada awal anak panahnya.



Gambar 1.3.
Penggambaran Momen Ikatan

Momen ikatan tersebut mempunyai arah dan besaran (suatu vektor). Jumlah (resultante) momen ikatan dalam suatu molekul adalah besarnya momen dipol suatu molekul. Jadi, dengan mengetahui besarnya momen ikatan dan bentuk geometri suatu molekul, dapat dihitung momen dipol molekul tersebut. Sebaliknya dengan mengetahui arah momen ikatan dan besarnya momen dipol, dapat diprediksi bentuk geometri suatu molekul. Satuan untuk momen ikatan dan momen dipol adalah Debye (D). Tabel berikut menyajikan harga momen ikatan dari beberapa ikatan polar.

Tabel 1.1.
Harga momen ikatan

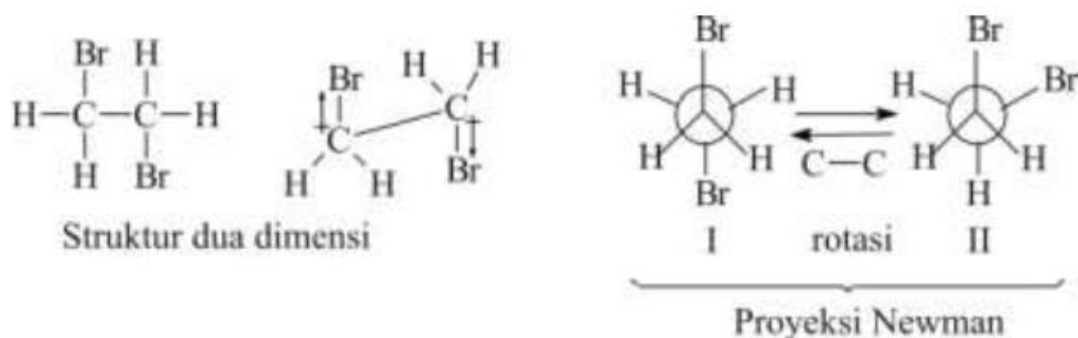
Ikatan	Momen Ikatan (D)
N – H	1,30
O – H	1,50
C – Cl	1,90
C – Br	1,80
C – O	1,20
C = O	2,70

Harga momen dipol merupakan ukuran kepolaran suatu molekul/senyawa dan diberi lambang μ . Tabel berikut menyajikan beberapa harga momen dipol.

Tabel 1.2.
Harga momen dipol

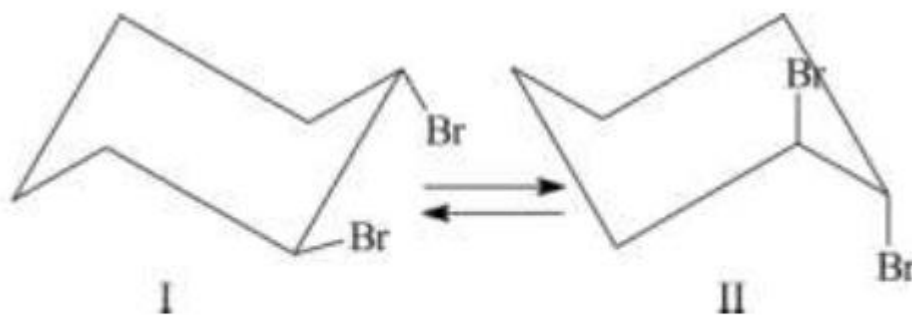
Senyawa	Momen Dipol (D)
CH ₃ -CN	4,00
C ₆ H ₅ CN	4,39
CH ₃ NO ₂	3,68
CH ₃ OH	1,69
C ₆ H ₅ NO ₂	4,21
C ₆ H ₅ OH	1,40

Dari harga momen dalam tabel, coba Anda tentukan senyawa yang paling polar. Bagus, senyawa C₆H₅CN paling polar karena harga momen dipolnya paling besar. Isomer geometri dari 1,2-diklorotena adalah isomer cis dan trans dengan struktur sebagai berikut.



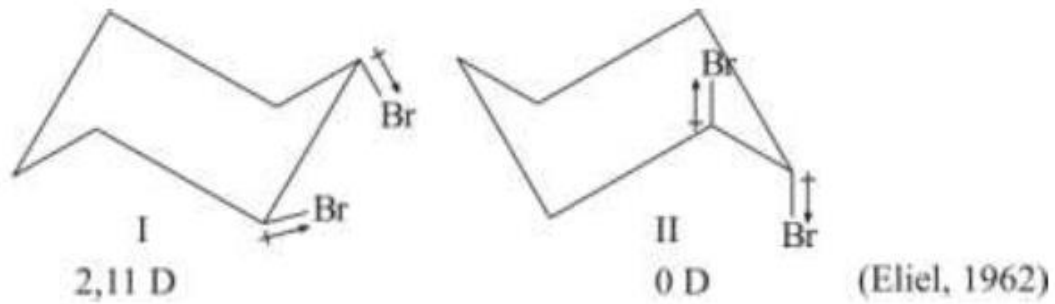
Gambar 1.6.
Konformasi 1,2-dibromoetana

Struktur I dan II adalah konformasi dari 1,2-dibromoetana karena ikatan tunggal C-C nya berotasi. Konformasi lain dapat terjadi karena C-C dapat berotasi bebas. Dengan menuliskan arah momen ikatan C-Br, Anda dapat memprediksi harga momen dipol untuk masing-masing konformasi. Konformasi I harga momen dipolnya dapat nol karena arah momen ikatannya berlawanan sehingga besaran momen ikatannya saling meniadakan. Coba perkirakan harga momen dipol untuk konformasi II! Betul, harga momen dipolnya tidak akan nol, karena harga momen dipolnya akan merupakan resultante (penjumlahan) harga momen ikatannya. Dari harga momen dipol keseluruhan dapat diketahui konformasi terbanyak/konformasi paling stabil dari senyawa tersebut. Contoh konformasi dari senyawa alisiklik adalah konformasi dari sikloheksana tersubstitusi. Misalnya 1,2dibromosikloheksana.



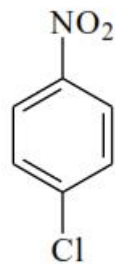
Gambar 1.7.
Konformasi 1,2-dibromosikloheksana

Dapatkah Anda memprediksi harga momen dipol kedua konformasi tersebut? Konformasi mana yang harga momen dipolnya tidak nol?

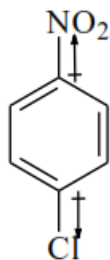


Gambar 1.8.
Momen Ikatan pada 1,2-dibromosikloheksana

Pada konformasi I harga momen dipolnya merupakan resultante (penjumlahan) momen ikatan. Sedangkan konformasi II harga momen dipolnya adalah nol, karena momen ikatannya saling meniadakan. Dari harga momen dipol keseluruhan dapat diketahui konformasi dalam jumlah terbanyak/paling stabil dari senyawa tersebut. Perhatikan struktur senyawa benzena tersubstitusi berikut.



Gambar 1.9.
Struktur para-kloronitrobenzena



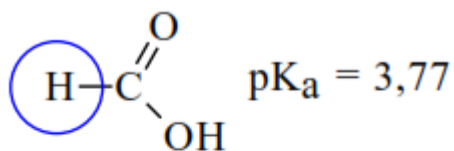
Gambar 1.10.
Momen ikatan pada
para-kloronitrobenzena

Bila harga momen ikatan C-Cl = 1,58 D dan CNO = 3,98 D. Perkirakan harga momen dipol para-kloronitrobenzena tersebut. Bagaimana menentukan momen ikatan pada senyawa parakloronitrobenzena?. Perhatikan atom/substituen yang langsung terikat pada atom C benzena! N dan Cl adalah atom yang terikat pada atom C benzena. Keelektronegatifan N dan Cl lebih besar daripada keelektronegatifan C, maka arah momen ikatannya adalah dari C (benzena) ke arah N atau Cl.

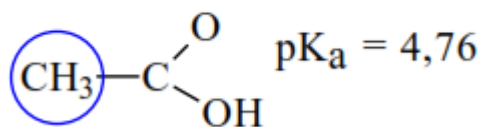
Arah momen ikatan berlawanan, harga momen dipolnya adalah hasil pengurangan harga momen ikatan C-NO₂ dengan C-Cl. Harga momen dipol para-kloronitrobenzena adalah 2,50 D.

B. EFEK INDUKSI

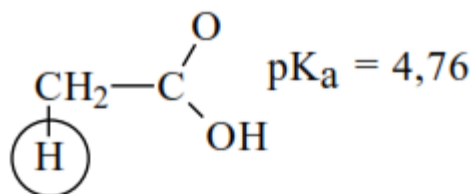
Untuk mempelajari atau menentukan efek induksi suatu gugus/atom yang terikat pada senyawa karbon dilakukan pengkajian terhadap keasaman senyawa asam karboksilat baik berupa senyawa alifatik maupun senyawa aromatik. Perhatikan harga pK_a dua asam karboksilat berikut.



asam metanoat

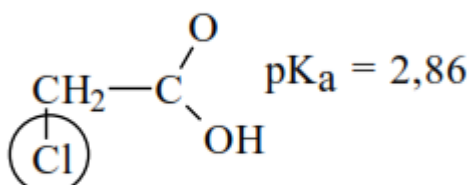


asam etanoat



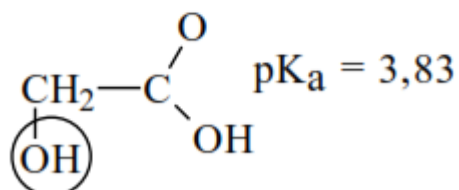
asam etanoat

(1)



asam -2-kloroetanoat

(2)

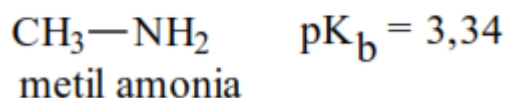
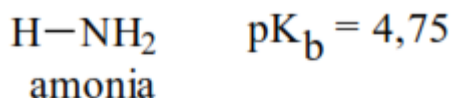


asam -2-hidroksietanoat

(3)

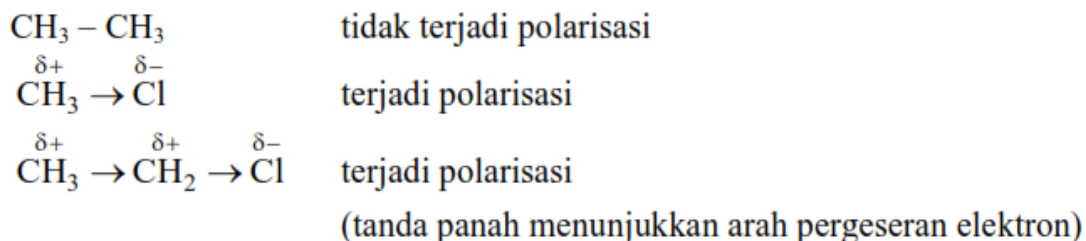
Kekuatan asam metanoat berbeda dengan kekuatan asam etanoat, asam metanoat lebih kuat. Jika dilihat dari struktur kedua asam di atas, dapat diperkirakan perbedaan kekuatan asam tersebut disebabkan oleh pengaruh gugus $-\text{CH}_3$. Dibandingkan asam metanoat, kekuatan asam etanoat lebih lemah. Gugus $-\text{CH}_3$ pada asam etanoat mempunyai kemampuan mendorong elektron ikatan melalui ikatan sigma (C-C-O-H) sehingga atom O menjadi relatif negatif, akibatnya atom H sukar lepas sebagai H^+ , asamnya menjadi lebih lemah. Gugus $-\text{CH}$ dikatakan mempunyai efek induksi mendorong elektron dan diberi simbol $+I$. Untuk efek induksi gugus/atom lain dapat dipelajari dari harga pK berikut.

Bagaimana kekuatan asam (2) dan (3) dibandingkan asam (1)? Asam (2) dan (3) lebih kuat dibandingkan asam (1), mengapa? Dilihat dari struktur ketiga asam di atas, tentunya perbedaan kekuatan asam tersebut dikarenakan adanya substituen $-\text{Cl}$ dan $-\text{OH}$ pada asam (2) dan asam (3). Substituen $-\text{Cl}$ dan $-\text{OH}$ mempunyai kemampuan menarik elektron ikatan melalui ikatan sigma (C-C-O-H) sehingga atom O menjadi relatif positif, akibatnya atom H mudah dilepas sebagai H^+ dan asamnya menjadi lebih kuat. Gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{Cl}$ dikatakan mempunyai efek induksi menarik elektron dan diberi simbol $-I$. Efek induksi tidak hanya berpengaruh terhadap keasaman tetapi juga terhadap kebasaan dan kereaktifan senyawa karbon. Kebasaan amoniak dan metil amonia dapat berbeda karena adanya efek induksi dari gugus $-\text{CH}_3$.

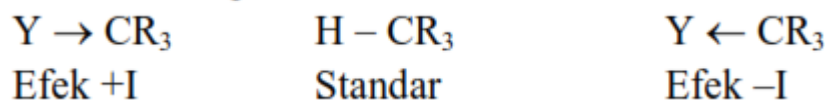


Kekuatan basa dapat ditinjau dari kemampuan molekul/senyawa untuk mendonorkan pasangan elektron bebasnya. Dilihat dari kekuatan basanya, metil amina lebih kuat (pK-nya lebih kecil). Mengapa demikian? Tentunya karena pada metil amina terdapat gugus $-\text{CH}_3$. Gugus $-\text{CH}_3$ mempunyai efek induksi mendorong elektron sehingga pasangan elektron bebas pada atom N lebih mudah didonorkan. Akibatnya kebasaan metil amina lebih kuat dibandingkan amonia.

Efek induksi terjadi karena adanya pergeseran elektron ikatan dalam molekul senyawa sehingga terjadi polarisasi ikatan dalam molekul tersebut.



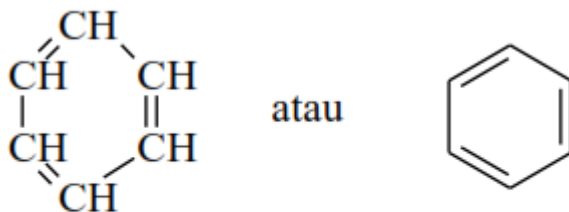
Klor (Cl) lebih elektronegatif daripada C, maka elektron ikatan lebih tertarik ke Cl, sehingga terjadi polarisasi ikatan. Atom Cl menjadi relatif lebih negatif (δ^-) sedangkan atom C menjadi relatif positif (δ^+). Suatu gugus/atom dikatakan mempunyai efek induksi positif (+I) bila mempunyai kemampuan menolak elektron lebih kuat daripada atom hidrogen dalam molekul yang sama. Sedangkan gugus/atom yang mempunyai kemampuan efek induksi negatif (-I) adalah gugus/atom yang lebih kuat menarik elektron dari pada atom H.



Dari uraian di atas dapat dibuat pengertian efek induksi. Efek induksi dapat diartikan sebagai kemampuan suatu gugus/atom yang terikat dalam suatu molekul untuk menolak atau menarik elektron, dibandingkan dengan atom hidrogen dalam molekul yang sama sehingga terjadi polarisasi ikatan. Efek induksi bekerja melalui ruang dan ikatan sigma (σ) atau ikatan tunggal. Makin jauh letak gugus/atom yang memiliki efek induksi, makin kecil pengaruhnya terhadap polarisasi ikatan.

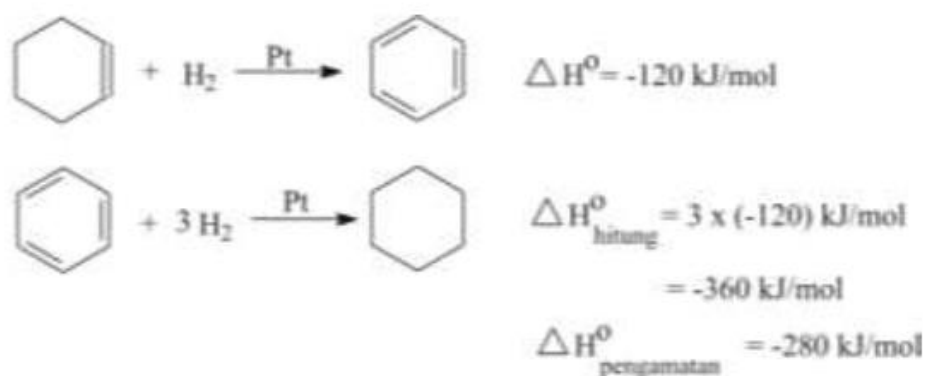
C. EFEK RESONANSI

Bila pergeseran elektron pada ikatan sigma menyebabkan efek induksi, maka pergeseran elektron pada ikatan pi (π) atau ikatan rangkap tentunya akan menyebabkan terjadinya efek yang lain lagi. Perhatikan struktur benzena berikut.



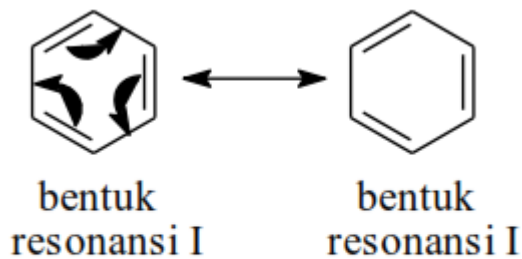
Gambar 1.11.
Struktur Benzena

Berapa macam ikatan antar atom C yang terdapat pada benzena? Pada struktur benzena terdapat ikatan antar C yang berupa ikatan tunggal (σ) dan ikatan rangkap (π). Ikatan tunggal (C-C) mempunyai panjang ikatan sebesar $1,54\text{\AA}$ sedangkan ikatan rangkap (C=C) panjang ikatannya sebesar $1,34\text{\AA}$. Apakah panjang ikatan antar atom C pada benzena menjadi dua macam? Ada yang sebesar $1,54\text{\AA}$ dan ada yang sebesar $1,34\text{\AA}$? Ternyata tidak demikian. Panjang ikatan antar atom C pada benzena hanya ada satu macam, yaitu sebesar $1,39\text{\AA}$. Artinya ikatan antar atom C pada benzena tidak ikatan tunggal ($1,54\text{\AA}$) tetapi juga tidak ikatan rangkap ($1,34\text{\AA}$). Dilihat kestabilannya, benzena tidaklah mempunyai struktur seperti pada Gambar 1.11. Perhatikan harga perubahan entalpi (ΔH) pada reaksi hidrogenasi sikloheksana dan benzena berikut.



Gambar 1.12.
Reaksi dan Perubahan Entalpi Hidrogenasi Sikloheksana dan Hidrogenasi Benzena

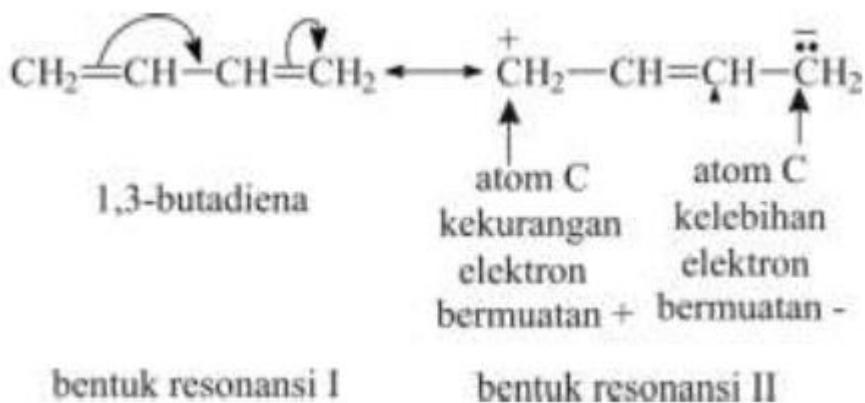
Bila dilihat jumlah ikatan pi (π) yang berubah pada saat hidrogenasi benzena, maka seharusnya ΔH nya adalah $3 \times (-120)$ kJ/mol atau -360 kJ/mol. Kenyataannya ΔH pada reaksi hidrogenasi benzena adalah -280 kJ/mol. Hal ini menunjukkan terdapat energi penstabilan pada benzena. Fenomena panjang ikatan dan energi penstabilan pada benzena terjadi karena adanya pergeseran/delokalisasi elektron ikatan pi pada benzena. Peristiwa ini disebut peristiwa resonansi. Dengan adanya resonansi maka benzena mempunyai bentuk-bentuk resonansi.



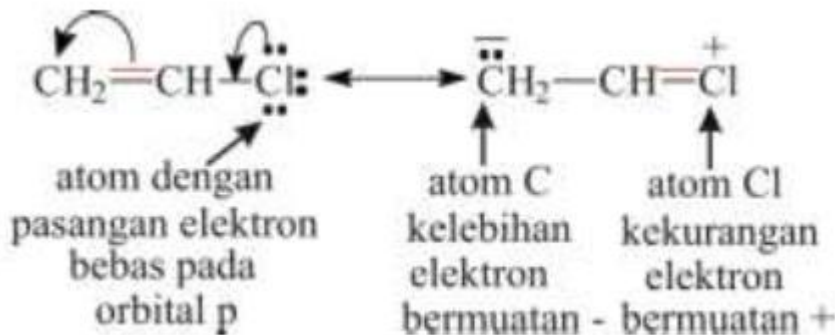
Gambar 1.13.
Resonansi pada Benzena

Elektron yang dapat terdelokalisasi tidak hanya elektron ikatan pi tetapi juga pasangan elektron bebas pada atom yang terikat pada atom yang mengandung ikatan rangkap. Molekul yang dapat mengalami delokalisasi pasangan elektron.

1. Molekul dengan ikatan rangkap/rangkap tiga yang terkonjugasi (ikatan rangkap yang terselang ikatan tunggal).

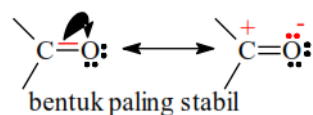


2. Molekul dengan ikatan rangkap/rangkap tiga terkonjugasi dengan orbital p dari atom sebelahnya.

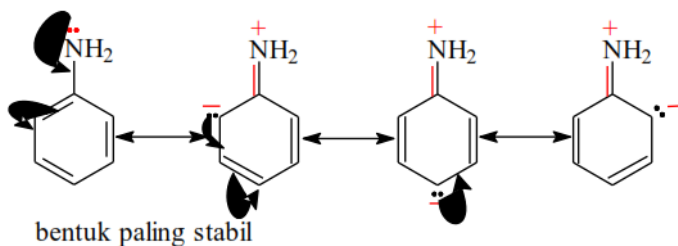


Aturan pada penulisan resonansi:

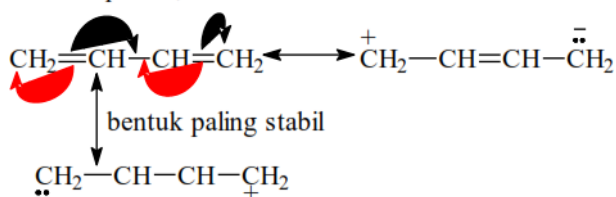
1. Struktur resonansi hanya penulisan di atas kertas kerja.
2. Yang terdelokalisasi hanya elektron, posisi inti atom tidak berubah.
3. Struktur resonansi harus sesuai dengan struktur Lewis.
4. Energi dari molekul sesungguhnya lebih kecil daripada energi struktur resonansi.
5. Struktur resonansi stabil memberikan sumbangan terbesar pada struktur hibrida.
6. Struktur dengan ikatan kovalen lebih banyak merupakan struktur stabil.
7. Struktur dengan semua atomnya memenuhi hukum oktet merupakan struktur stabil.
8. Semua atom pada struktur resonansi terletak pada bidang planar.
9. Struktur resonansi dengan muatan negatif pada atom dengan keelektronegatifan tinggi lebih stabil daripada struktur resonansi dengan muatan negatif pada atom dengan keelektronegatifan rendah.
10. Pembagian muatan menurunkan kestabilan struktur resonansi. Contoh lain peristiwa resonansi.
 - a. Resonansi pada gugus karbonil.



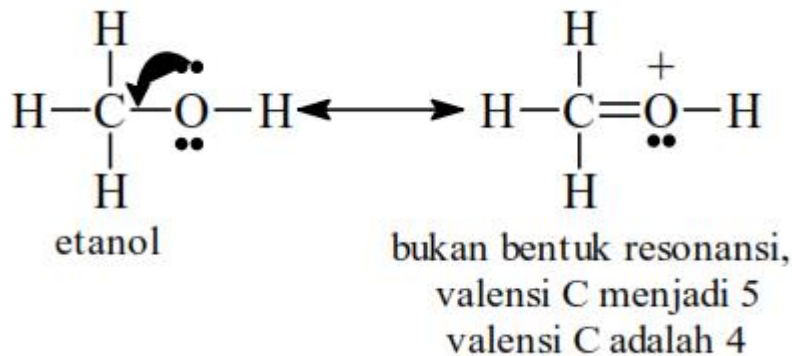
b. Resonansi pada amino benzena (anilin).



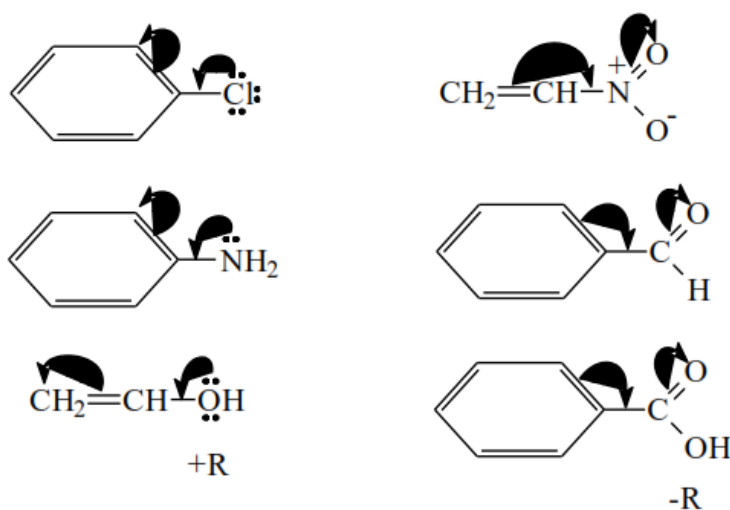
c. Resonansi pada 1,3-butadiena.



Bentuk-bentuk paling stabil di atas adalah bentuk resonansi dengan ikatan kovalen lebih banyak dan semua atomnya memenuhi hukum oktet (setiap atom mempunyai/dikelilingi delapan elektron). Molekul etanol mempunyai atom oksigen yang memiliki dua pasang elektron bebas. Apakah molekul etanol dapat mempunyai bentuk resonansi?



Dari uraian di atas dapat disusun konsep/definisi tentang proses resonansi. Resonansi adalah pergeseran/delokalisasi pasangan elektron pada orbital pi (π) dan atau pasangan elektron bebas di antara atom-atom yang berdampingan. Dengan adanya resonansi ini, struktur molekul dapat mempunyai bentuk-bentuk resonansi. Struktur molekul yang sesungguhnya adalah struktur di antara bentuk-bentuk resonansi yang terjadi (hibrida resonansi), makin banyak bentuk resonansinya makin stabil senyawanya. Efek resonansi (R) disebut juga efek mesomeri (M). Seperti halnya efek induksi, efek resonansi juga terdiri dari efek resonansi positif (+R/+M) dan efek resonansi negatif (-R/-M). Gugus/atom dikatakan mempunyai efek +R/+M jika arah pergeseran elektron menjauhi gugus/atom tersebut (gugus/atom memberikan elektron). Bila pergeseran elektronnya menuju gugus/atom (gugus/atom menarik elektron) maka gugus/atom tersebut mempunyai efek resonansi negatif (-R/M).



Gambar 1.14.
Gugus dengan +R dan -R

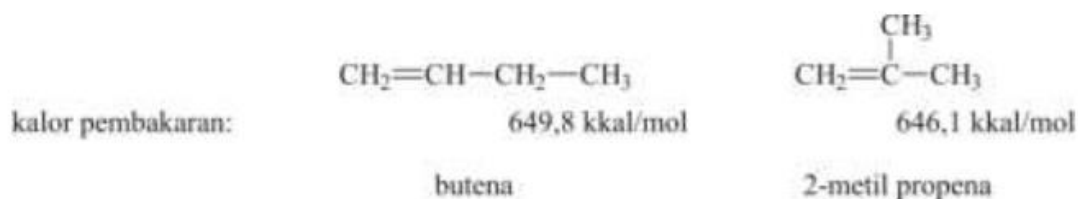
Berikut gugus-gugus yang memiliki +R dan -R.

Tabel 1.3.
Gugus dengan +R dan -R

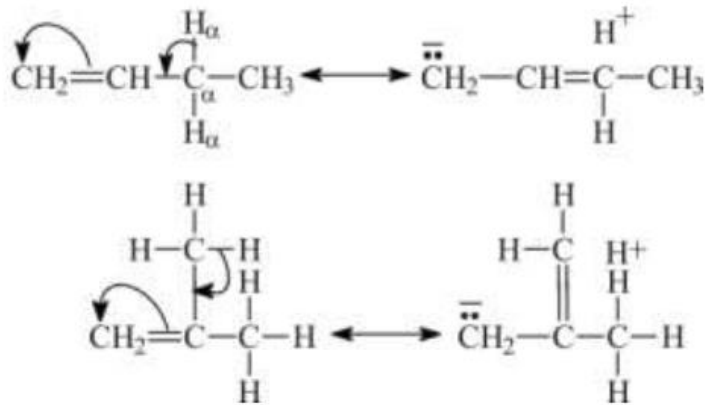
+R	-R
-F	-C≡N
-Cl	-C=O
-Br	
-I	-NO ₂
-OH	
-OR	-SO ₂ H
-NH ₂	
-SR	

D. HIPERKONJUGASI

Dari data kalor pembakaran dua senyawa alkena di bawah ini, dapat diperkirakan perbandingan kestabilan kedua senyawa tersebut



Jenis dan jumlah ikatan pada butena dan 2-metil propena adalah sama, tetapi kalor pembakaran 2-metil propena lebih kecil daripada kalor pembakaran butena. Berarti 2-metil propena lebih stabil daripada butena. Faktor apa yang mempengaruhi perbedaan kestabilan kedua senyawa alkena di atas? Tentunya bukan efek resonansi, karena ikatan rangkap pada kedua senyawa alkena di atas tidak terkonjugasi dan tidak berdampingan dengan atom yang mempunyai pasangan elektron bebas. Perbedaan kestabilan pada kedua senyawa alkena di atas dapat dijelaskan dengan konsep hiperkonjugasi. Menurut Baker dan Nathan (Asep K, 1995), ikatan C-H dan gugus alkil mempunyai sedikit kemampuan untuk melepaskan elektron seperti gugus tak jenuh.

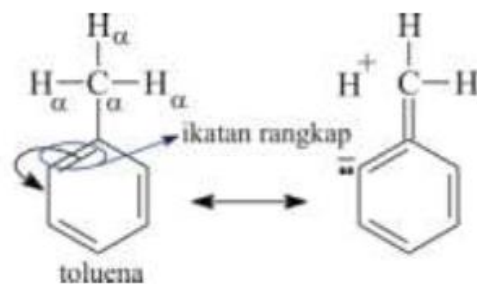


Gambar 1.15.
Hiperkonjugasi pada butena dan 2-metilpropena

Hiperkonjugasi di atas terjadi karena adanya delokalisasi elektron sigma (σ) antara C_α dan H_α . C_α adalah atom C yang berdampingan dengan C yang berikatan rangkap, sedangkan H_α adalah atom H yang terikat pada atom C_α .

Pada butena hanya terdapat 2 atom H_α yang mungkin mengalami hiperkonjugasi, sedangkan pada 2-metilpropena terdapat 6 atom H_α . Makin banyak kemungkinan hiperkonjugasinya maka senyawa alkena semakin stabil.

Gugus alkil yang terdapat pada cincin aromatik juga dapat mengalami hiperkonjugasi.



Gambar 1.16.
Hiperkonjugasi pada Toluena

Dari uraian di atas dapat disusun pengertian hiperkonjugasi yaitu terdelokalisasinya elektron ikatan sigma antara atom C_α dengan H_α terhadap ikatan rangkap.