



www.esaunggul.ac.id

STEREOKIMIA
PERTEMUAN 4
Harizal, S.Pd., M.Sc
Program Studi Gizi
Universitas Esa Unggul

KEMAMPUAN AKHIR YANG DIHARAPKAN

- Mahasiswa mampu menjelaskan aspek stereokimia pada senyawa organik

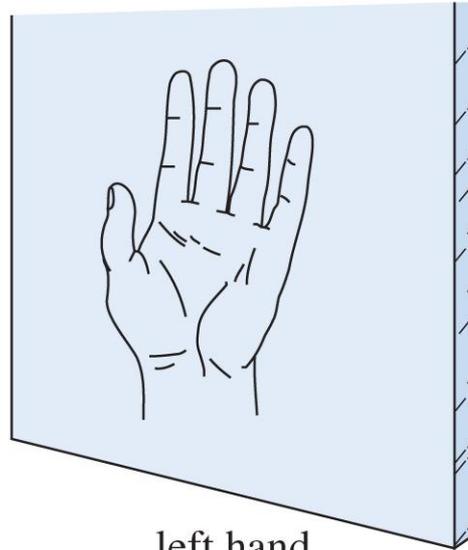
Pendahuluan

- Stereokimia adalah cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang susunan atom dalam ruang 3D.

Kiralitas



right hand

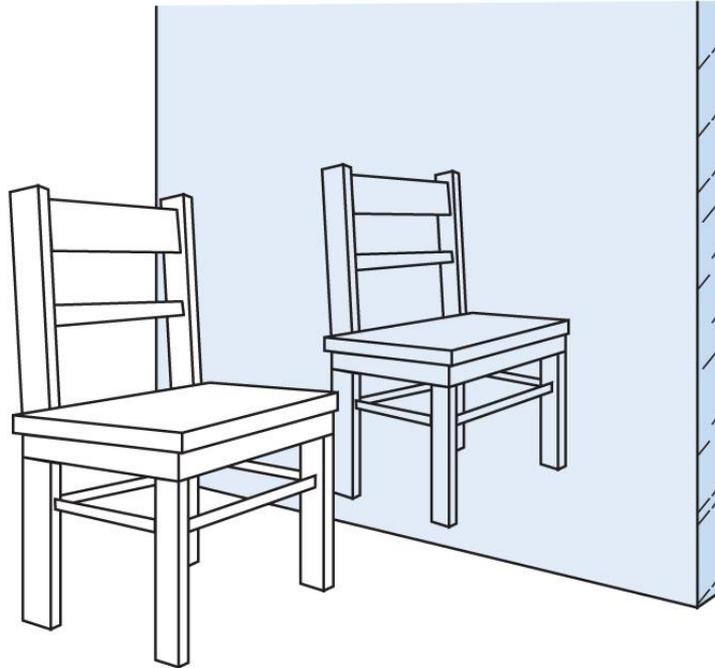


left hand

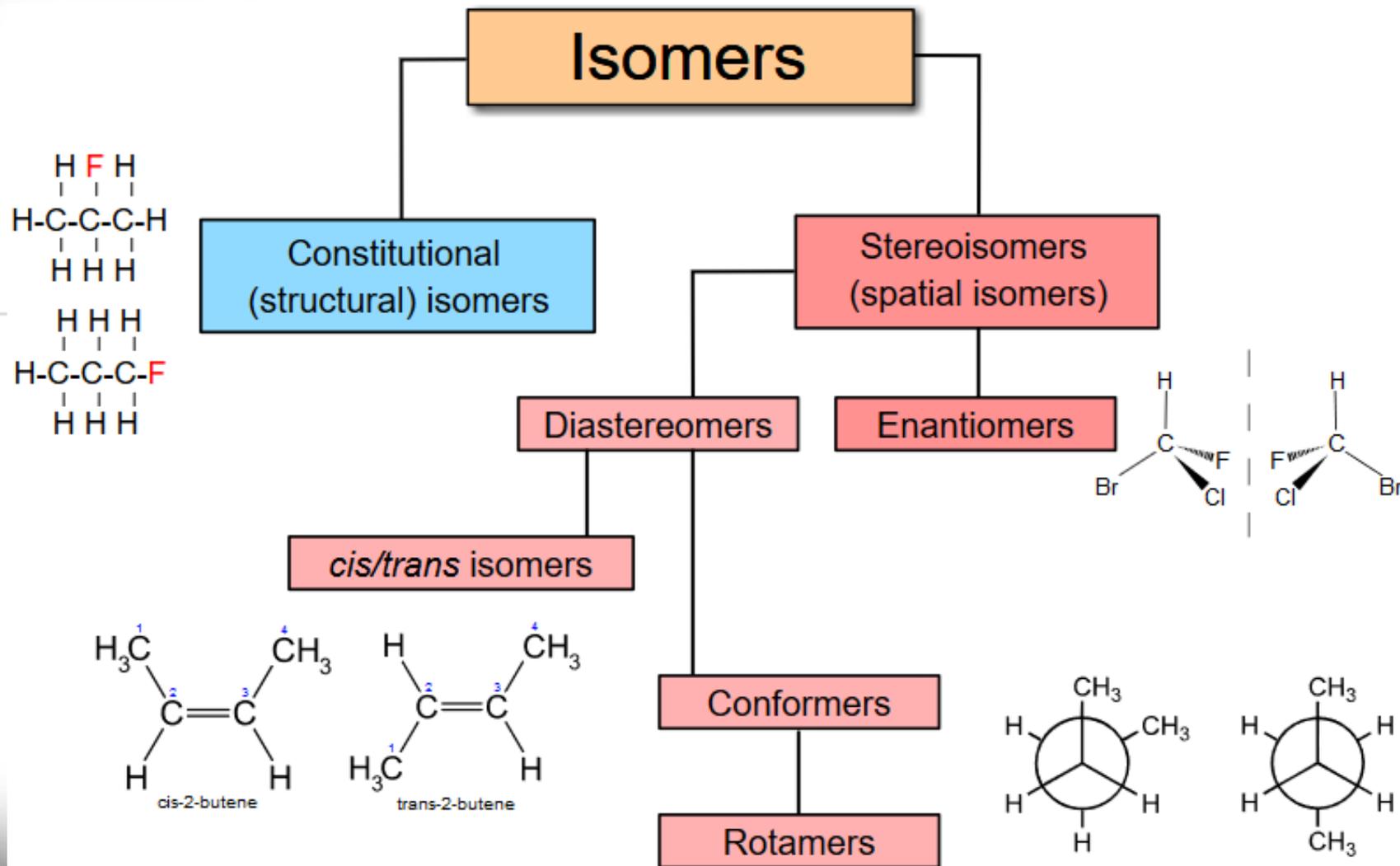
- Kiralitas adalah suatu keadaan dimana suatu benda tidak dapat ditimpakan/ditumpukkan dengan bayangan cerminnya
- “Handedness”: sarung tangan kiri tidak cocok digunakan pada tangan kanan.
- Bayangan cermin dari suatu objek tidak sama dengan benda aslinya.

Akiral

- Benda dapat ditimpakan/ditumpukkan dengan bayangan cerminnya disebut benda akiral.

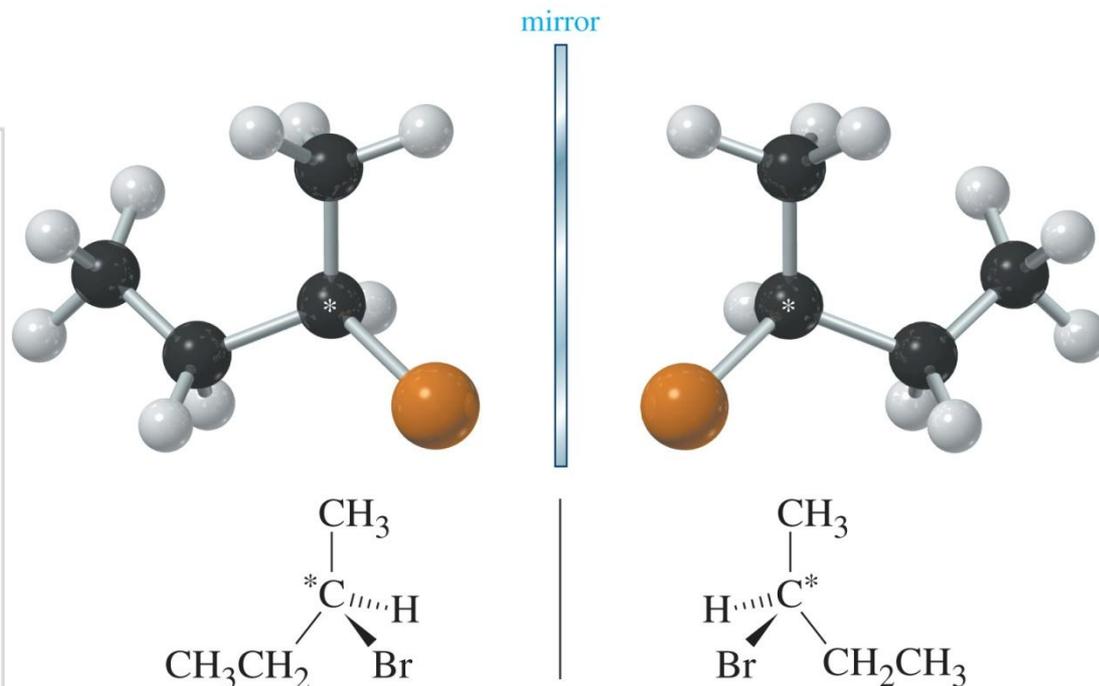


Stereoisomer



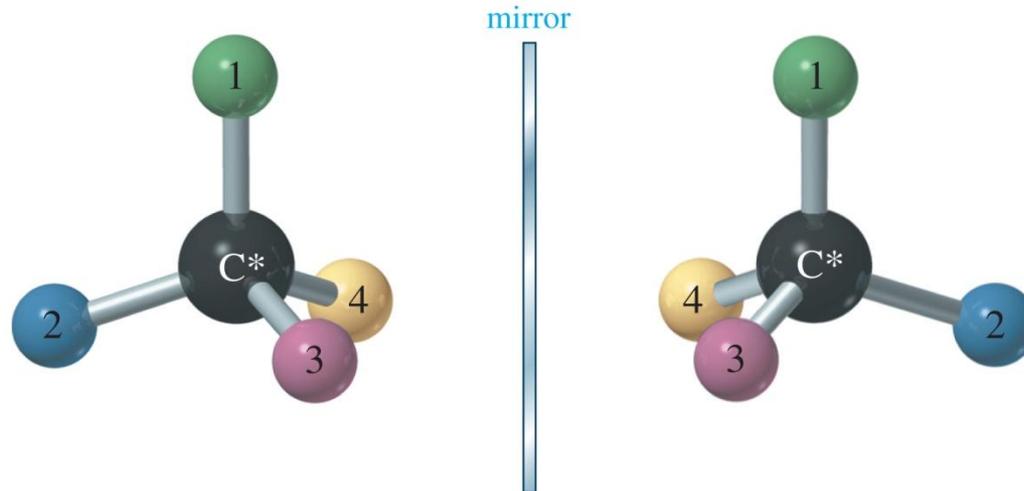
Stereoisomer

Enansiomer: isomer yang tidak bisa ditumpuk/ditimpakan dengan bayangan cerminnya, molekul yang berbeda dengan sifat yang berbeda.



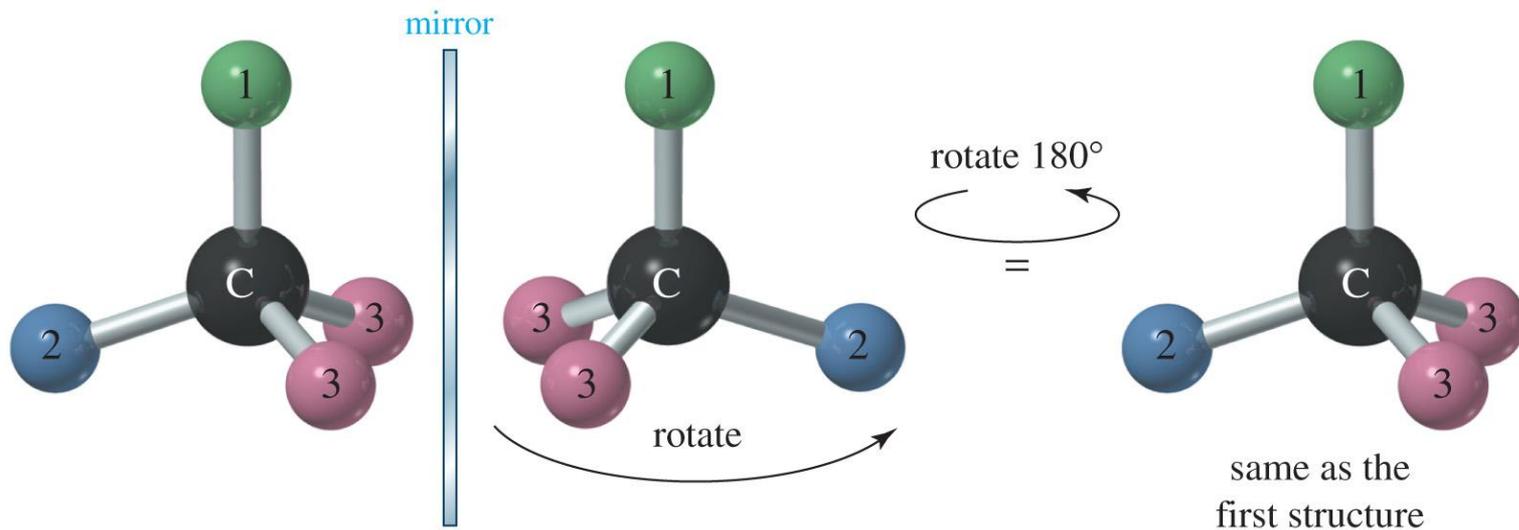
Karbon kiral

- Karbon kiral adalah Karbon yang berikatan dengan empat gugus yang berbeda.
- Bayangan cermin dari senyawa yang mengandung karbon kiral merupakan molekul dari senyawa yang berbeda (enansiomer).



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

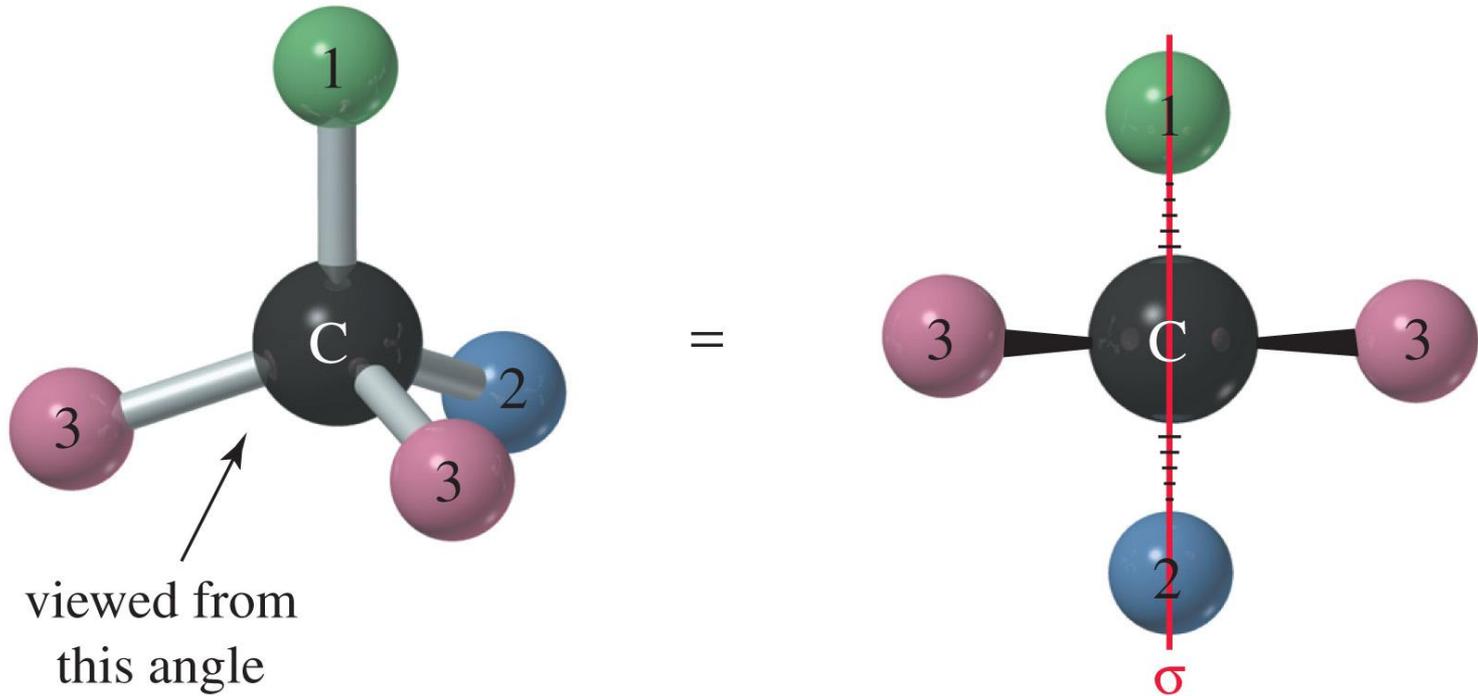
Senyawa akiral



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Pada karbon di atas, terdapat dua gugus yang sama yang berikatan dengan atom karbon tersebut.
- Untuk menguji kiralitas karbon, bayangan cermin karbon tersebut dapat dirotasi 180°. Jika diperoleh senyawa dengan struktur yang sama persis dengan molekul aslinya, maka karbon tersebut bukan karbon kiral.

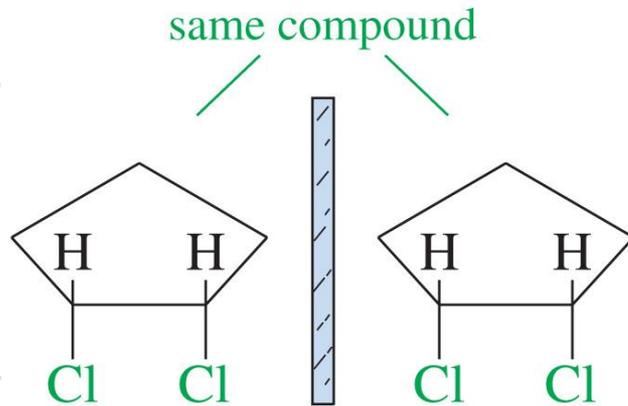
Bidang Simetri



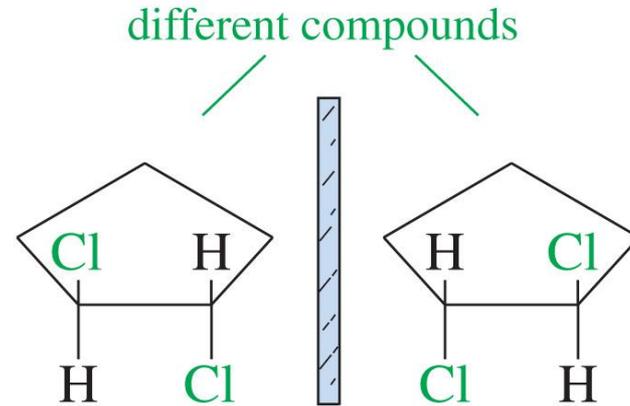
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Suatu molekul yang memiliki bidang simetri merupakan molekul akiral.

Senyawa Cis dan Trans Siklis



cis-1,2-dichlorocyclopentane
(achiral)

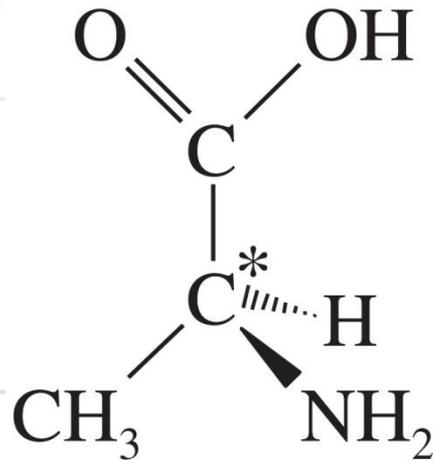


trans-1,2-dichlorocyclopentane
(chiral)

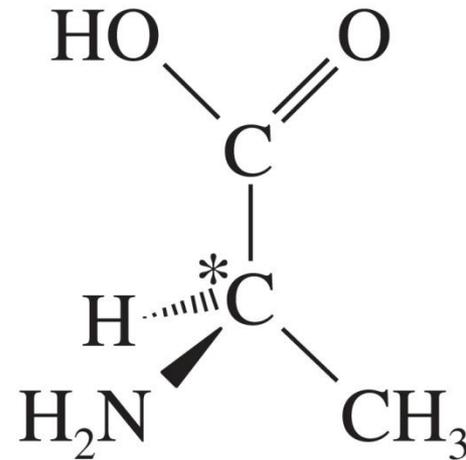
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- *Cis*-1,2-diklorosikloheksana merupakan senyawa akiral karena molekul tersebut memiliki bidang simetri internal. Kedua struktur dapat ditumpuk satu sama lain.
- *Trans*-1,2-diklorosikloheksana tidak memiliki bidang simetri bayangan sehingga bayangan cermin dari molekul ini tidak dapat ditump satu sama lain. Molekul dan bayangan cerminnya merupakan enansiomer satu sama lain.

Penamaan (*R*) dan (*S*)



natural alanine



unnatural alanine

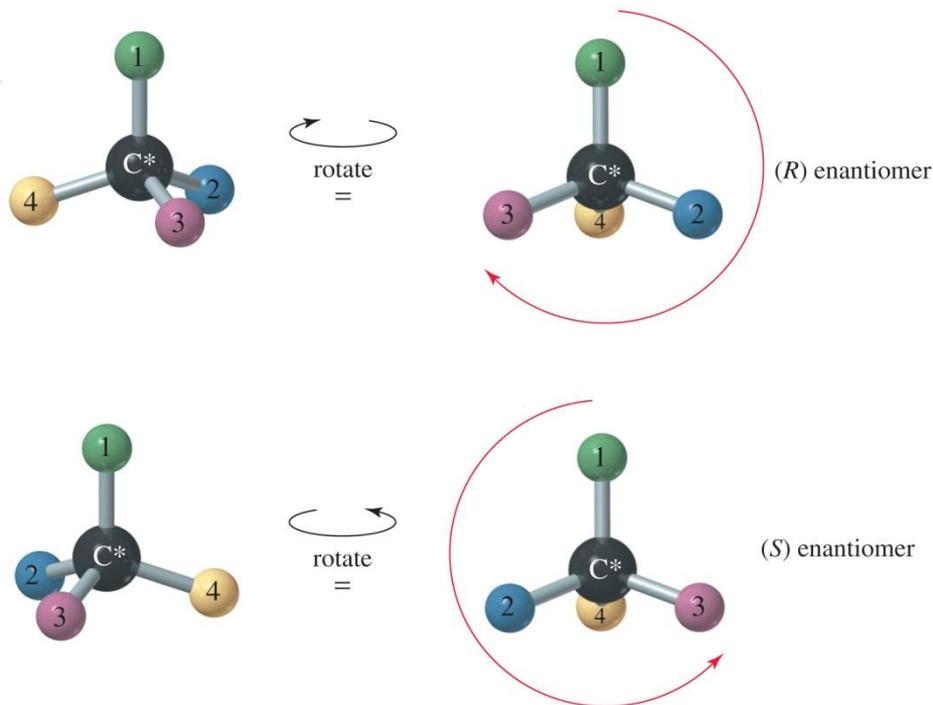
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Dua enansiomer yang berbeda akan memiliki nama yang berbeda.
- Biasanya hanya salah satu molekul saja yang memiliki aktivitas biologis.
- Konfigurasi disekitar atom karbon ditandai dengan konfigurasi (*R*) dan (*S*).

Aturan Cahn–Ingold–Prelog

- Tandai urutan atom prioritas dari tiap gugus yang berikatan dengan atom karbon kiral.
- Prioritas atom ditandai berdasarkan nomor atom dari atom yang berikatan langsung dengan karbon kiral. Nomor atom tertinggi ditandai dengan prioritas pertama.
- Jika ada dua atom yang sama pada dua gugus yang berbeda, maka penentuan atom prioritas ditentukan dari atom disebelahnya.
- Ikatan rangkap dua dan rangkap tiga diberlakukan sebagai dua atau tiga ikatan yang berikatan dengan atom yang sama.

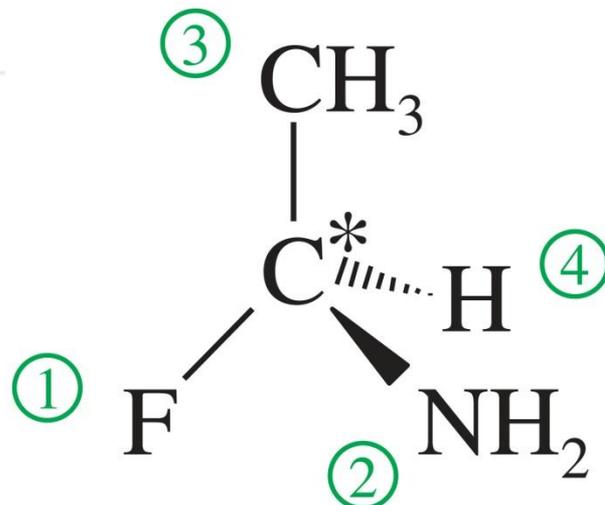
Penandaan (*R*) atau (*S*)



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Untuk mengetahui konfigurasi (*R*) atau (*S*) dari suatu senyawa, tempatkan gugus dengan prioritas atom terendah ke arah belakang dari si pengamat.
- Gambarkan arah prioritas gugus dari yang tertinggi ke yang terendah.
- Searah jarum jam = (*R*), berlawanan arah jarum jam = (*S*)

Contoh Penandaan gugus prioritas

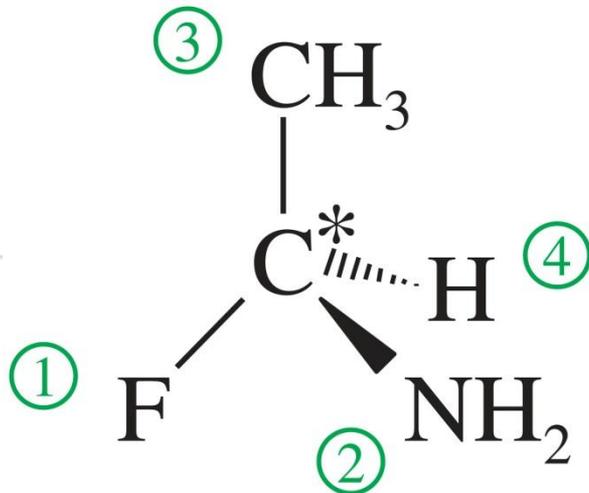


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Nomor atom: F > N > C > H

Setelah prioritas gugus telah ditentukan, gugus dengan prioritas terendah ditempatkan ke belakang dari si pengamat.

Contoh penentuan prioritas



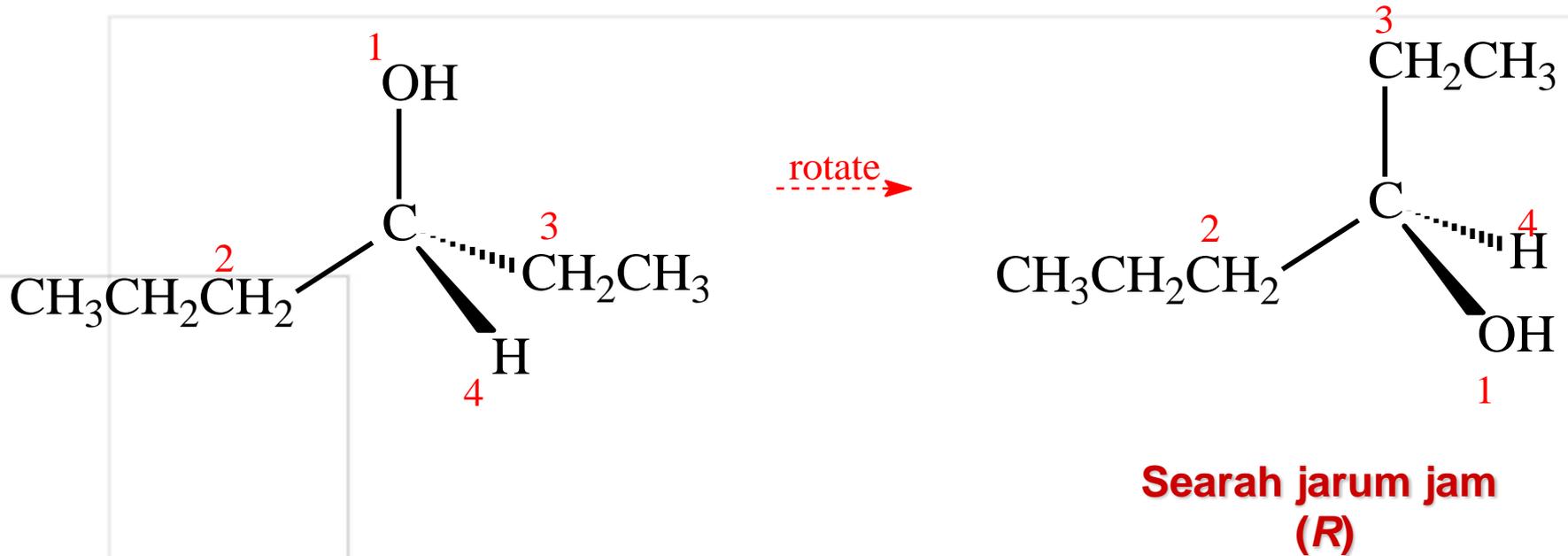
berlawanan arah jarum
jam = (S)

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Gambarkan arah urutan prioritas dari yang tertinggi ke yang terendah secara berurutan (dari prioritas 1, ke prioritas 2, ke prioritas 3, dan kembali ke prioritas 1). Abaikan gugus dengan prioritas ke 4.

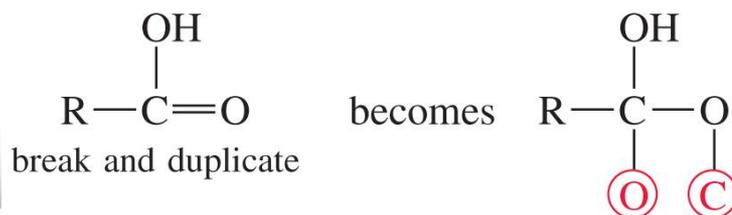
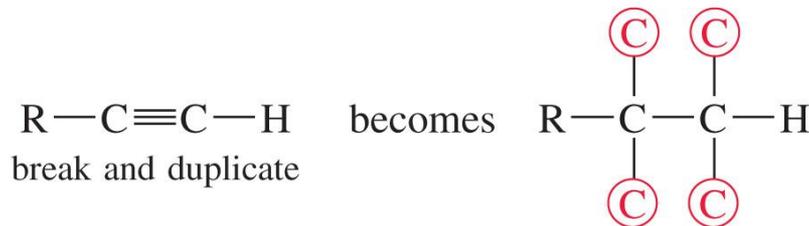
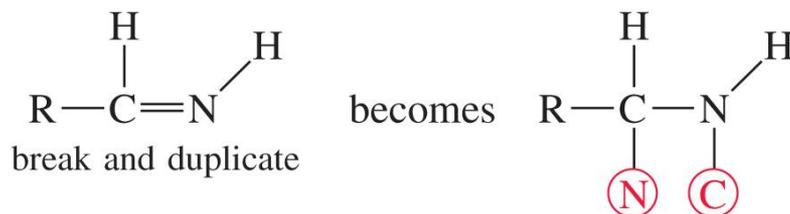
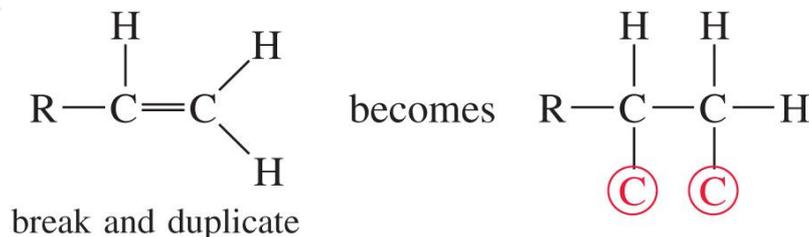
searah jarum jam = (R) dan berlawanan arah jarum jam = (S)

Contoh

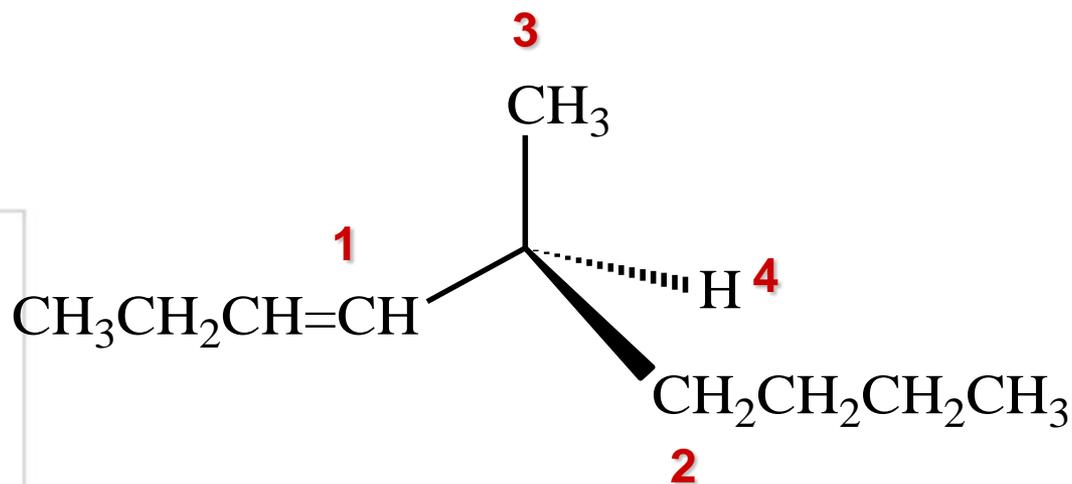


Ketika merotasi gugus dengan prioritas terendah ke arah belakang, biarkan satu gugus pada tempatnya, dan putar ketiga gugus yang lain.

Penentuan gugus prioritas pada ikatan rangkap dua dan tiga



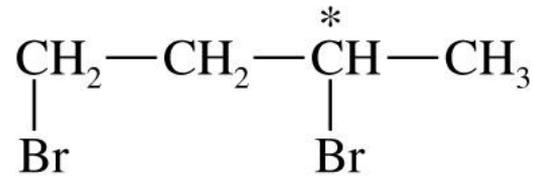
Contoh (Lanjutan)



**Berlawanan arah jarum jam
(S)**

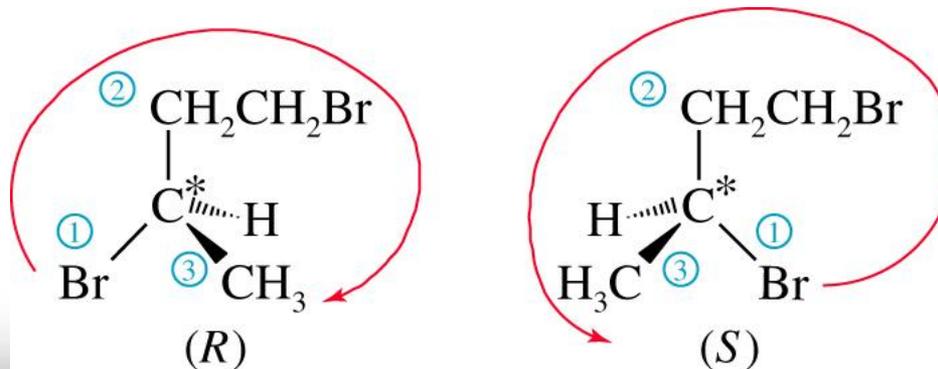
Contoh soal 1

Gambarkan enansiomer dari senyawa 1,3-dibromobutana dan tandai kedua enansiomer tersebut sebagai konfigurasi (R) dan (S).



Penyelesaian

Karbon ketiga pada senyawa pada 1,3-dibromobutana merupakan karbon kiral. Atom bromin merupakan atom prioritas pertama, gugus ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) menjadi prioritas kedua, gugus metil prioritas ketiga, dan hidrogen menjadi gugus ketiga. Berikut ini kedua enansiomer tersebut.

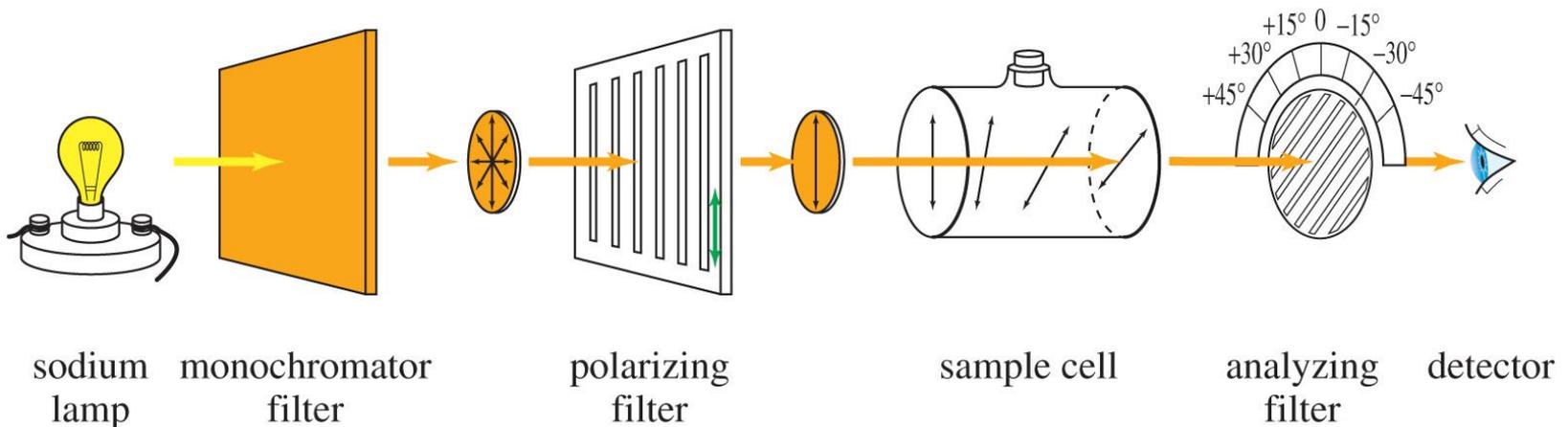


Sifat enansiomer

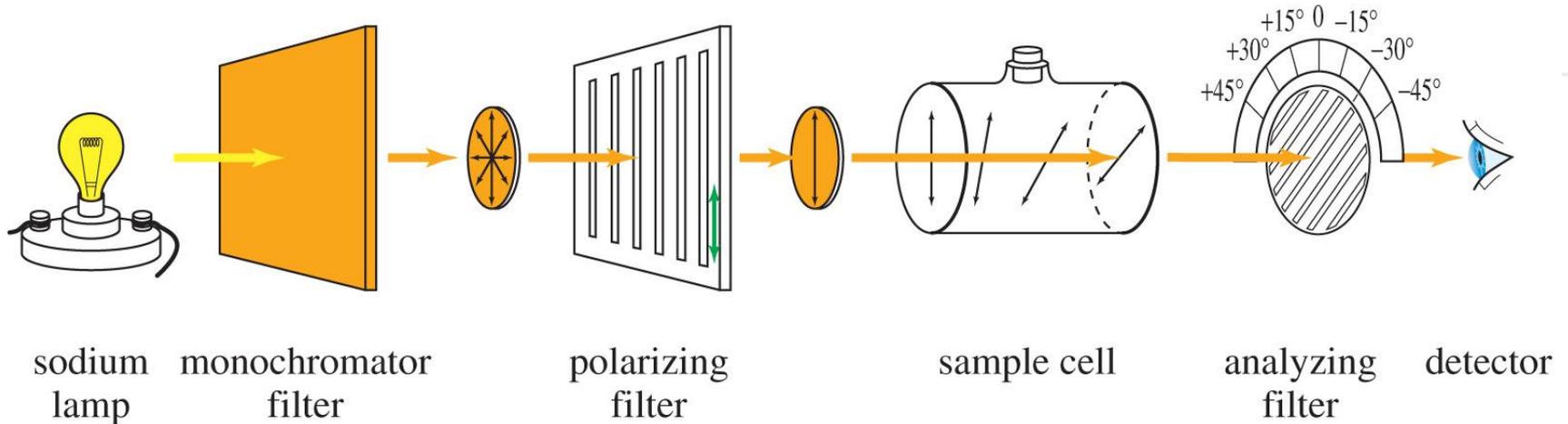
- Memiliki titik didih, titik leleh, dan densitas yang sama.
- Memiliki indeks refraksi yang sama.
- Memutar bidang polarisasi dengan nilai yang sama, namun, memiliki arah yang berkebalikan.
- Memiliki interaksi yang berbeda dengan molekul kiral yang lain:
 - Sisi aktif dari enzim hanya selektif untuk satu enansiomer tertentu.
 - Reseptor indra rasa dan aroma juga selektif dengan enansiomer tertentu. tiap enansiomer seringkali memiliki aroma yang berbeda.

Aktivitas optik

- Enansiomer memutar bidang polarisasi cahaya pada arah yang berlawanan, namun, memiliki besaran nilai yang sama



Polarimeter



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Searah jarum jam

Berlawanan arah jarum jam

Dextrorotatory (+)

Levorotatory (-)

Penandaan ini tidak berkaitan sama sekali dengan konfigurasi (*R*) dan (*S*)

Rotasi spesifik

rotasi yang teramati pada polarimeter bergantung pada panjang sel tempat sampel, konsentrasi sampel yang ditempatkan pada sel, kekuatan aktif optis senyawa, temperatur, dan panjang gelombang cahaya.

$$[\alpha] = \frac{\alpha \text{ (teramati)}}{c \cdot l}$$

dimana α (teramati) rotasi yang teramati dari polarimeter, c merupakan konsentrasi dalam g/mL dan l merupakan panjang sampel dalam desimeter.

Contoh soal 2

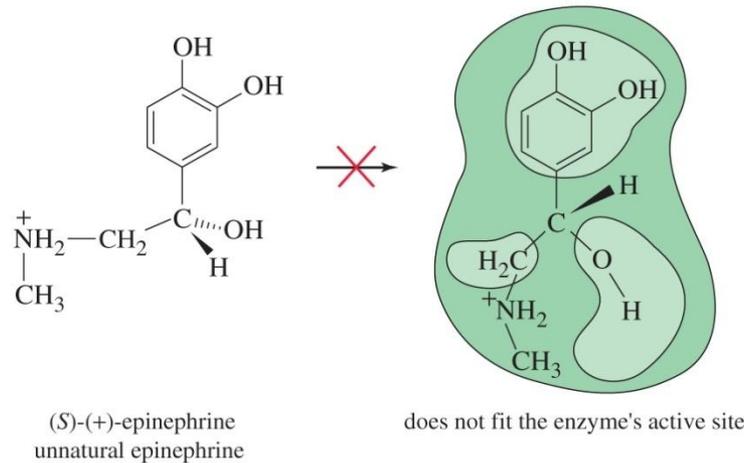
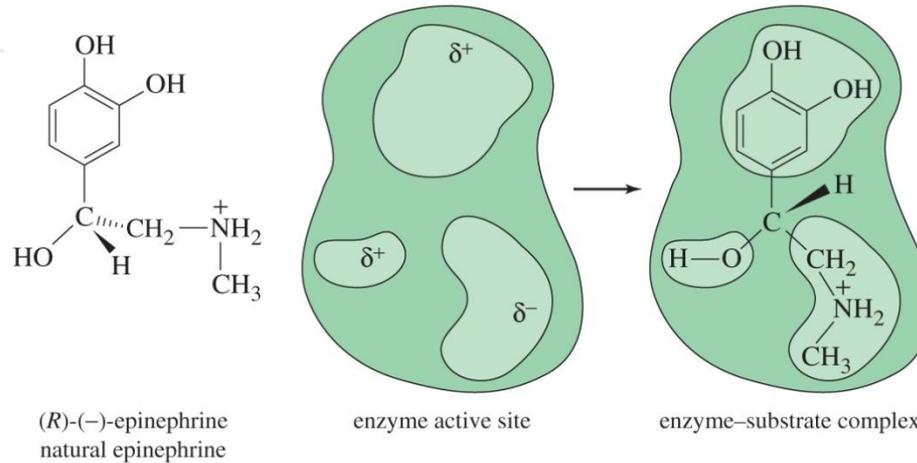
Ketika salah satu enansiomer 2-butanol ditempatkan pada sebuah polarimeter, rotasi yang teramati adalah sebesar $4,05^\circ$ berlawanan arah jarum jam. Larutan dibuat dengan mengencerkan 6 g 2-butanol ke dalam 40 mL pelarut, dan larutan ditempatkan pada tabung polarimeter berukuran 200 mm. Tentukan rotasi spesifik untuk enansiomer 2-butanol ini.

Penyelesaian

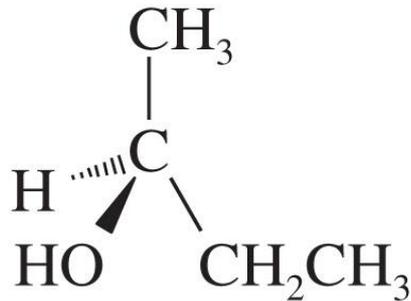
Karena enansiomer ini memutar bidang polarisasi ke arah berlawanan arah jarum jam (levorotatory), senyawa ini ditandai dengan tanda (-) sehingga dinamakan (-)-2-butanol. Konsentrasi senyawa dalam sampel sel adalah 6 g per 40 mL = 0.15 g/ml, dan panjang sel sampel adalah 200 mm = 2 dm. Rotasi spesifiknya adalah

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-4.05^\circ}{(0.15)(2)} = -13.5^\circ$$

Diskriminasi Biologis



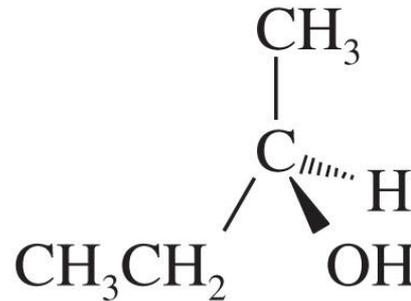
Campuran Rasemik



(*S*)-(+)-2-butanol

+13.5° rotation

and



(*R*)-(-)-2-butanol

-13.5° rotation

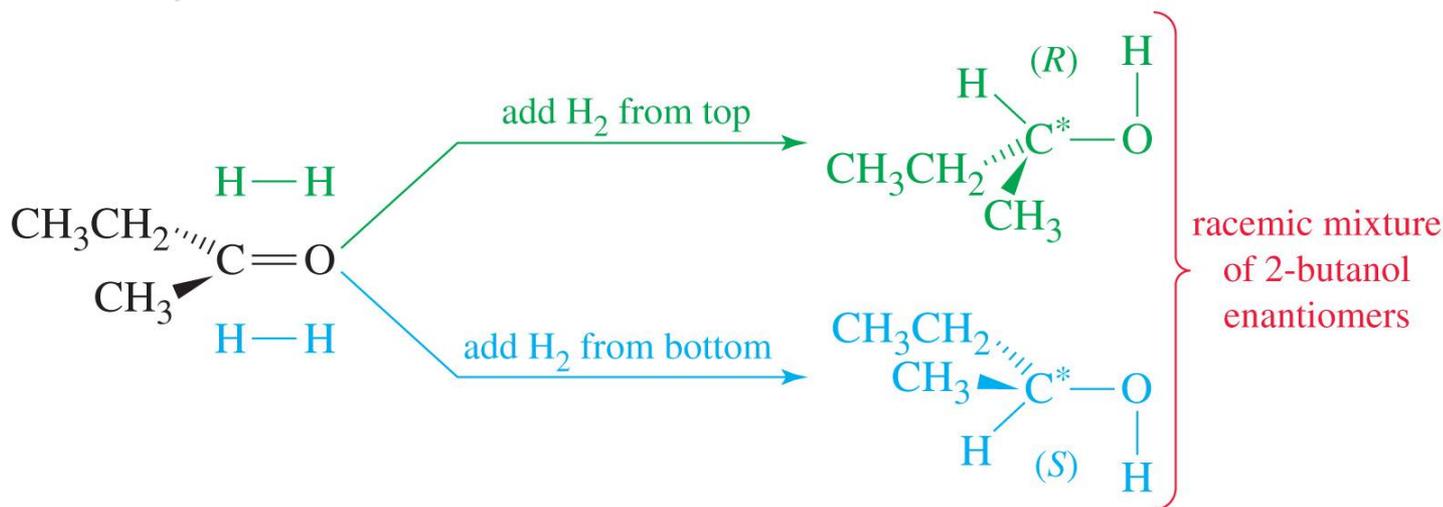
A racemic mixture contains equal amounts of the two enantiomers.

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Memiliki jumlah *d*- dan *l*- enansiomer yang sama.
- Notasi: (*d,l*) atau (\pm)
- Tidak memiliki aktivitas optik.
- Campuran kemungkinan memiliki titik didih (b.p.) dan titik leleh (m.p.) yang berbeda dibandingkan dengan masing-masing komponen enansiomernya.

Produk Rasemik

Jika reagen yang tidak aktif secara optik bergabung dengan senyawa kiral maka akan terbentuk campuran rasemik.



Kemurnian optik

- Kemurnian optik (o.p.) seringkali disebut kelebihan enansiomerik (e.e.).
- Salah satu enansiomer berada dalam jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan enansiomer lain dalam satu campuran.

$$\text{o.p.} = \frac{\text{rotasi yang teramati}}{\text{rotasi enansiomer murni}} \times 100$$

$$\text{o.p.} = \text{e.e.} = \frac{|d - l|}{d + l} \times 100\% = \frac{\text{(excess of one over the other)}}{\text{(entire mixture)}} \times 100\%$$

Menghitung % komposisi

Rotasi spesifik dari senyawa (*S*)-2-iodobutana adalah $+15.90^\circ$. Tentukan % komposisi campuran (*R*)- dan (*S*)-2-iodobutana jika rotasi spesifik campuran sebesar -3.18° .

*Tanda yang ditunjukkan pada rotasi spesifik campuran menunjukkan bahwa enansiomer yang berlebih adalah (*R*)-2-iodobutana (levorotatory)*

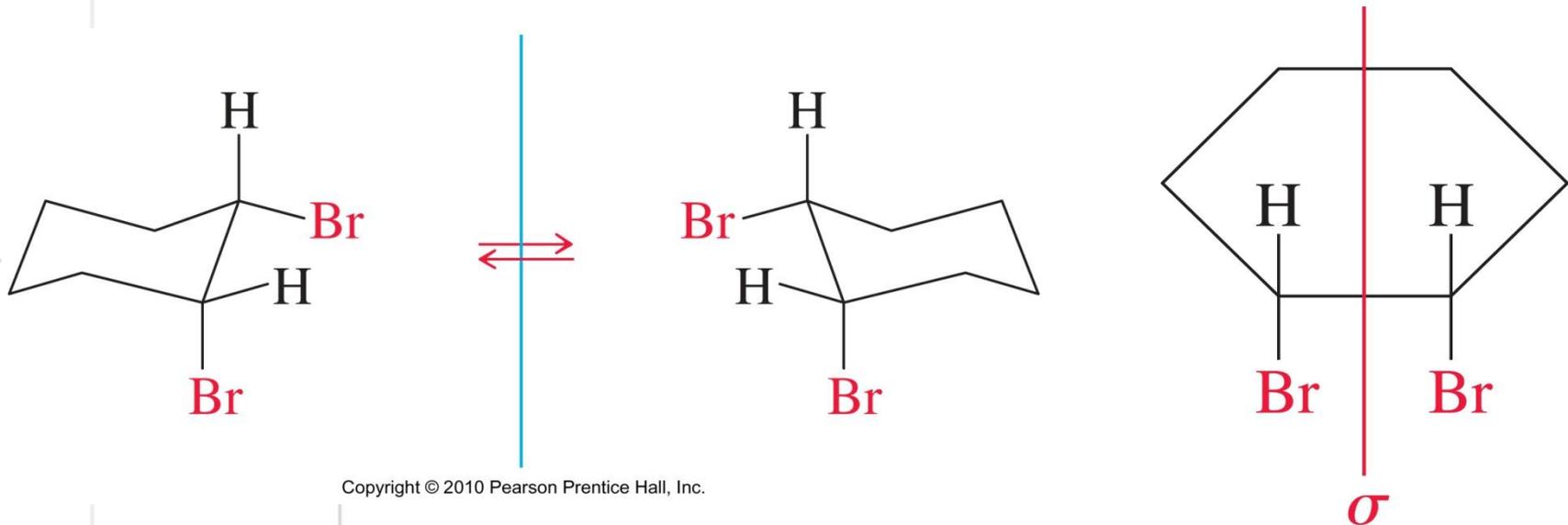
$$\text{o.p.} = \frac{3.18}{15.90} \times 100 = 20\%$$

$$2l = 120\% \quad l = 60\% \quad d = 40\%$$

Kiralitas Konformer

- Jika kesetimbangan berada diantara dua konformer, molekul tersebut kukan senyawa kiral.
- Penilaian mengenai kiralitas dapat dilakukan dengan melihat konformer yang paling simetris.
- Sikloheksana dapat dianggap sebagai molekul planar.

Kiralitas isomer konformasi

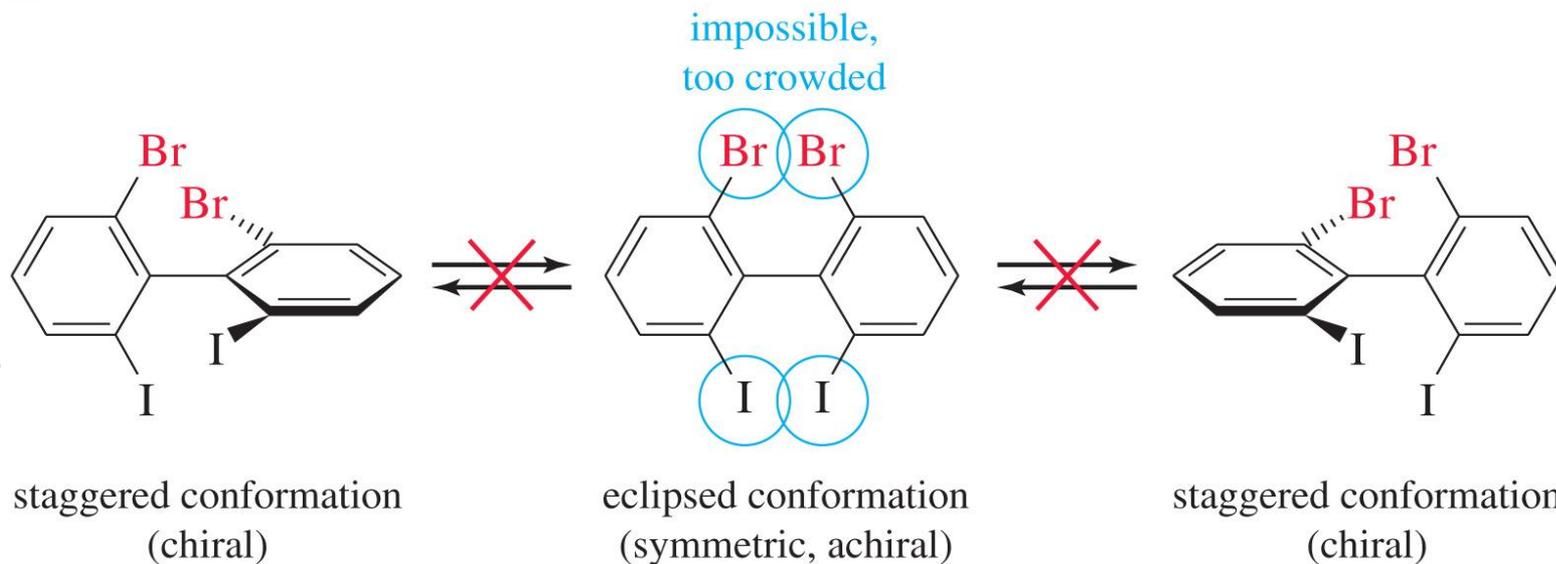


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Dua konformasi kursi dari molekul *cis*-1,2-dibromosikloheksana satu sama lain tidak dapat ditumpuk, namun interkonversi dari dua konformasi berlangsung sangat cepat dan molekul berada dalam kesetimbangan. Sampel dari senyawa ini akan membentuk campuran rasemik sehingga tidak aktif secara optik.

Konformer kaku



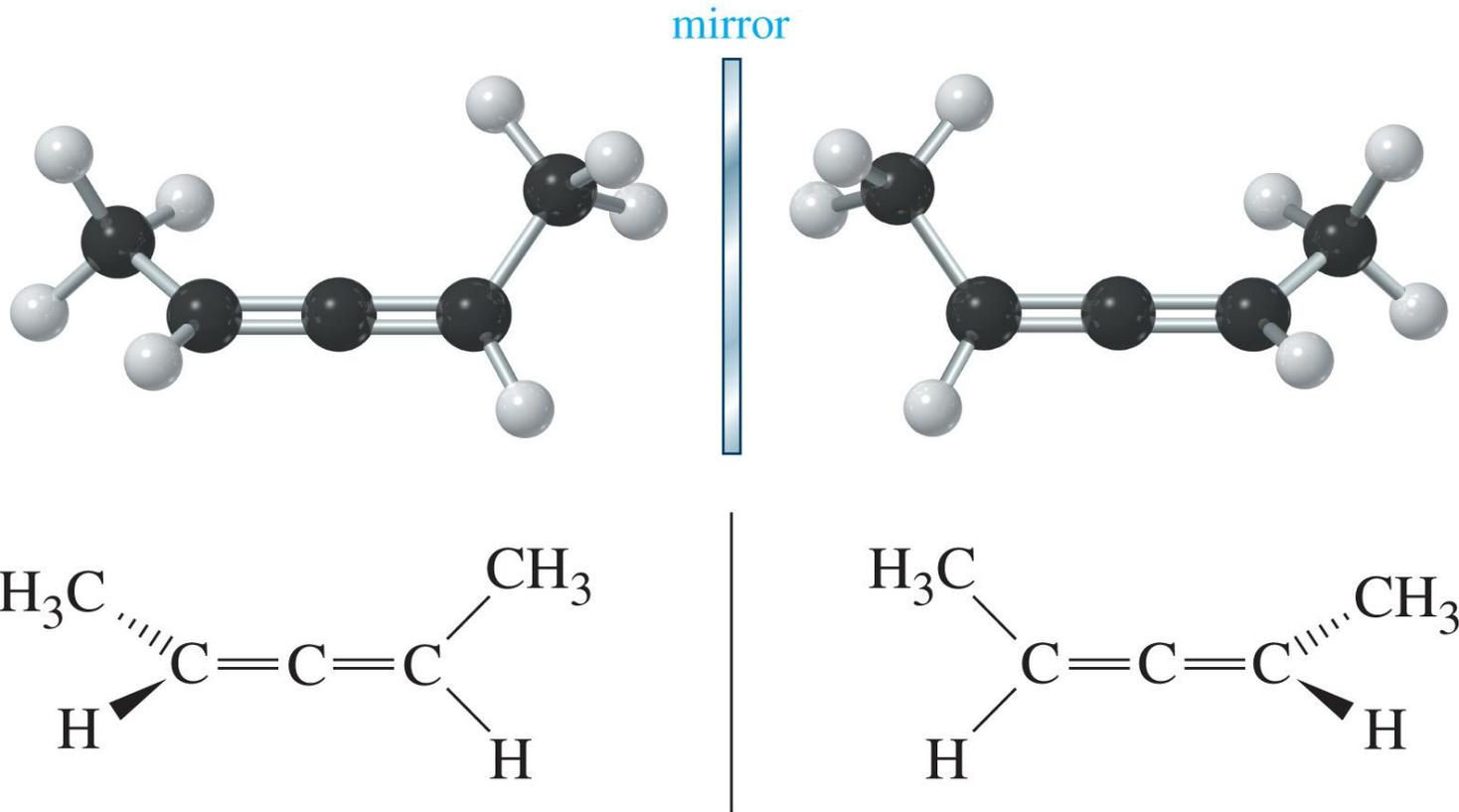
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Konformer planar dari turunan biphenil terlalu sterik untuk dapat mengalami interkonversi. Senyawa tersebut tidak mengalami rotasi pada ikatan C-C di bagian tengah molekul sehingga terkunci hanya pada satu konformasi.
- Konformasi staggered dari molekul ini merupakan konformasi kiral: molekul dan bayangan cerminnya tidak dapat ditumpuk satu sama lain.

Allena

- Beberapa turunan alena merupakan molekul kiral meskipun tidak memiliki karbon kiral.
- Karbon tengah memiliki hibridisasi sp .
- Agar dapat menjadi kiral, gugus-gugus pada kedua ujung karbon harus memiliki gugus yang berbeda.

2,3-Pentadiena merupakan molekul kiral

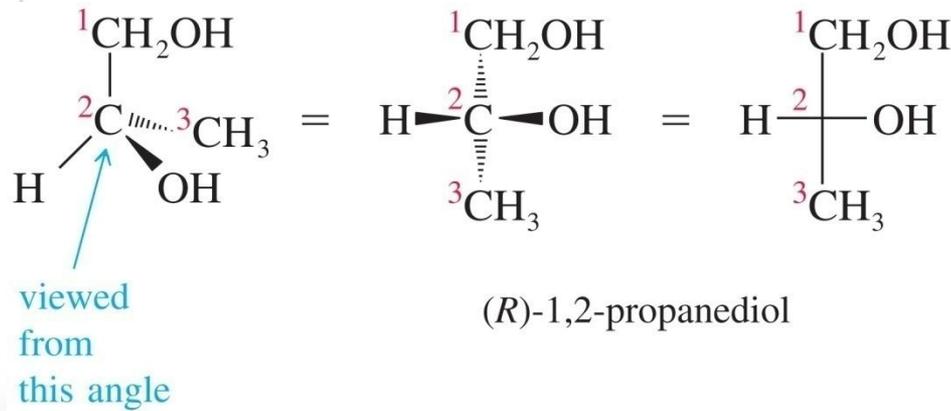


enantiomers of 2,3-pentadiene

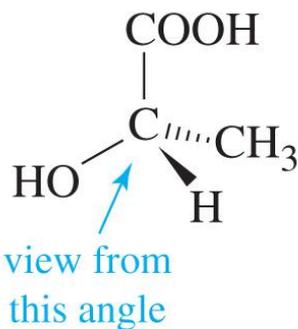
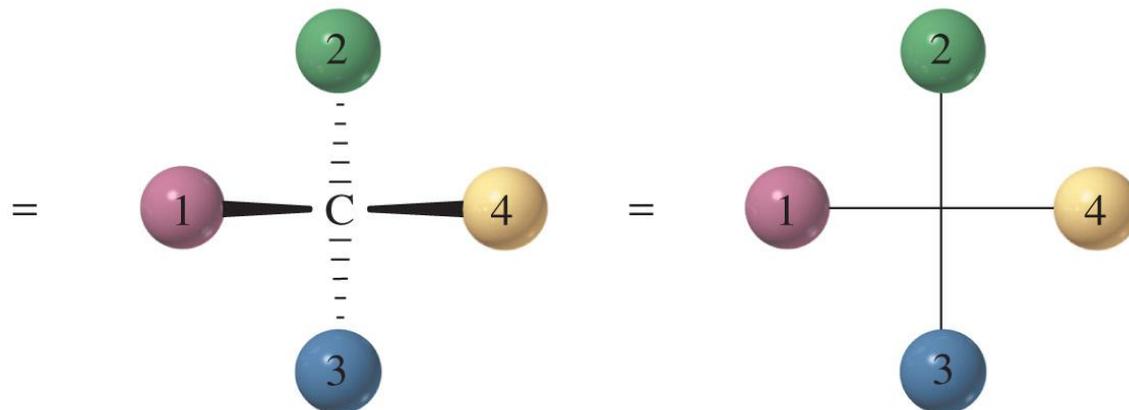
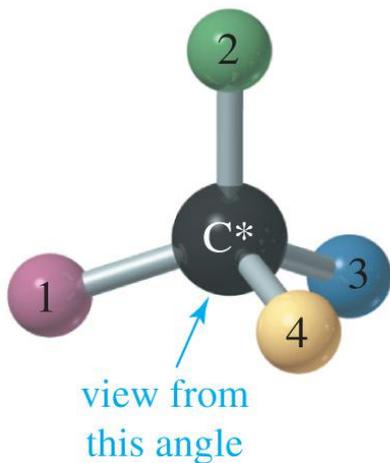
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proyeksi Fischer

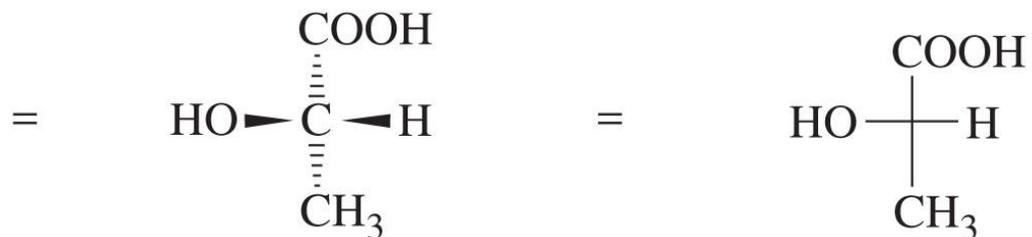
- Representasi datar dari molekul 3-D.
- Karbon kiral berada pada persimpangan garis horizontal dan vertikal.
- Garis horizontal mengarah ke depan bidang.



Proyeksi Fischer (lanjutan)



(S)-lactic acid
perspective drawing

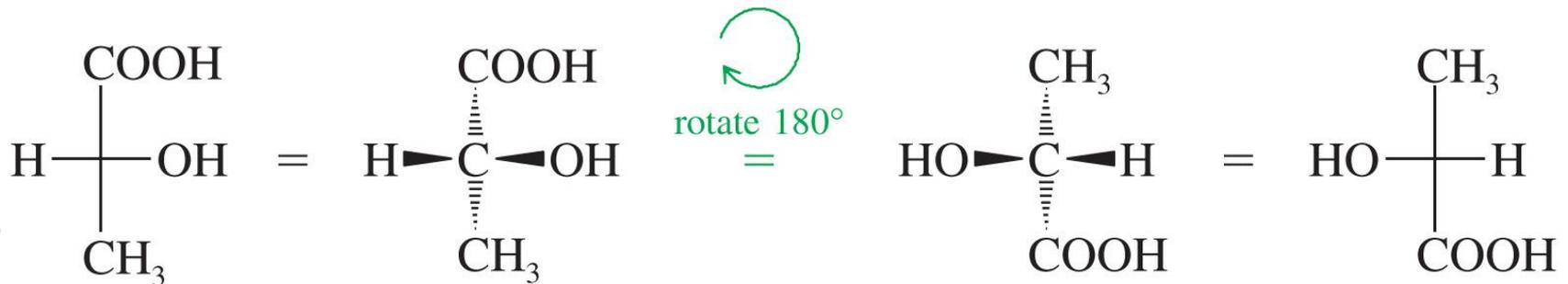


(S)-lactic acid
Fischer projection

Aturan Fischer

- Rantai karbon berada pada garis vertikal.
- Karbon dengan bilangan oksidasi tertinggi berada pada bagian atas.
- Rotasi 180° pada bidang tidak mengubah molekul.
- Jangan merotasi molekul 90° , rotasi ini akan mengubah molekul

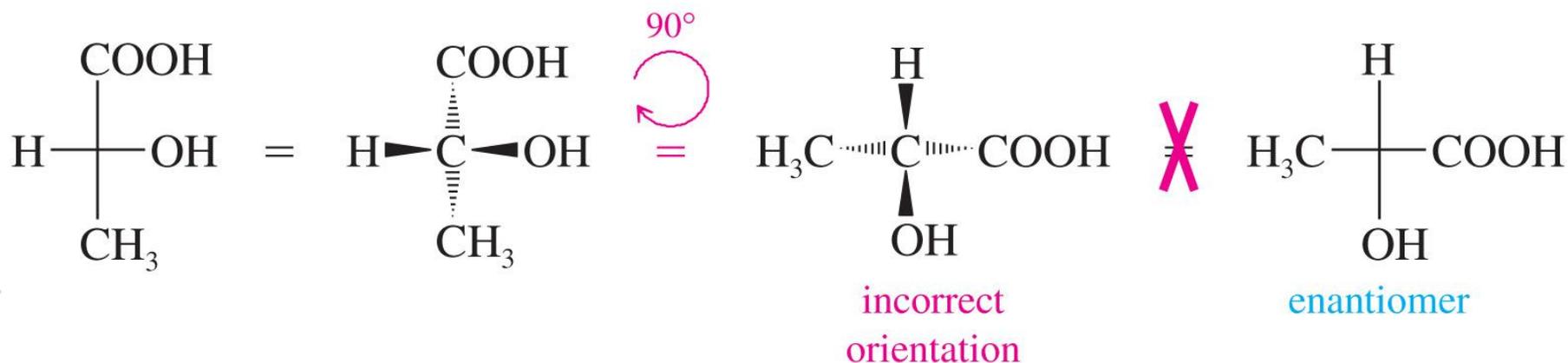
Rotasi 180°



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Suatu rotasi 180° masih dapat dimungkinkan karena tidak mengubah konfigurasi dari masing2 ikatan.

Rotasi 90°

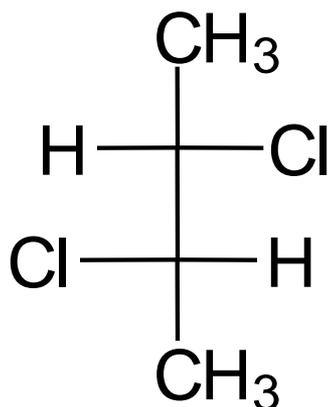


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Rotasi 90° akan mengubah orientasi dari gugus2 yang berada pada garis horizontal dan vertikal.
- Jangan merotasi proyeksi Fischer pada 90°.

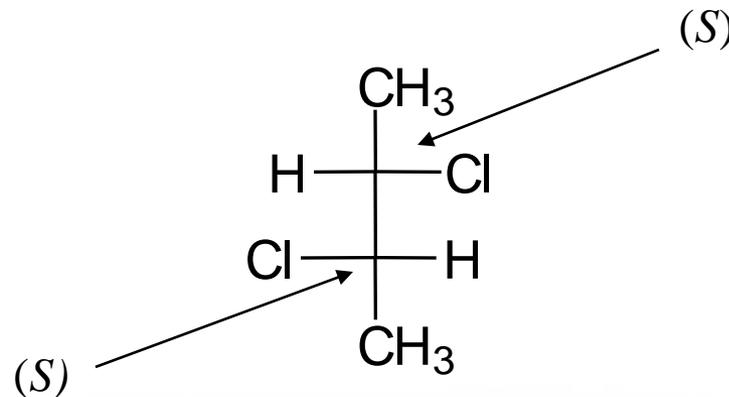
Bayangan cermin Fischer

- Proyeksi Fisher lebih mudah digambar dan dan lebih mudah untuk menemukan enansiomer dan bidang cermin internal ketika molekul memiliki dua atau lebih karbon kiral.



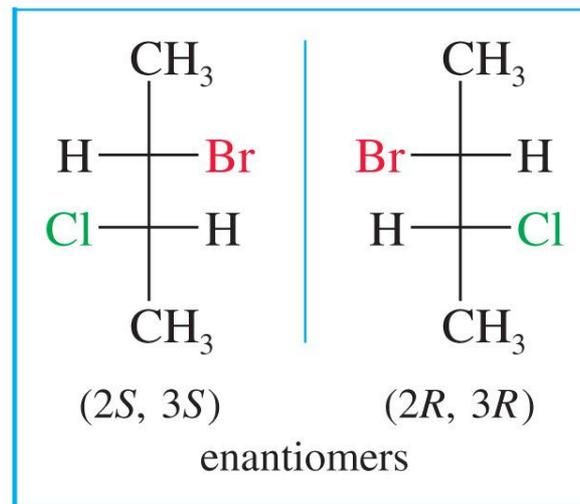
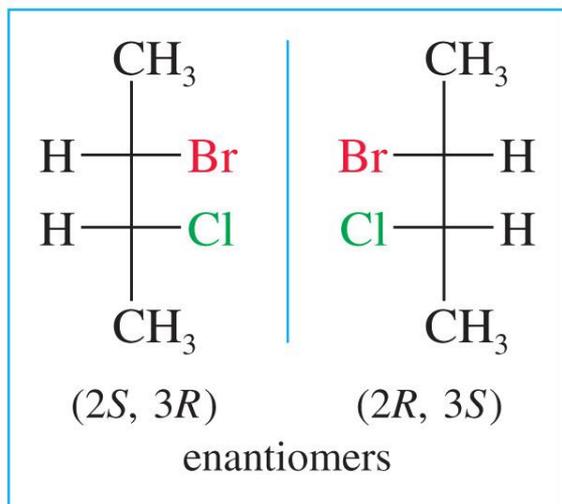
Fischer (*R*) dan (*S*)

- Prioritas terendah (biasanya H) diletakkan ke arah pengamat, sehingga aturan penandaan yang berkebalikan dibandingkan dengan aturan sebelumnya.
- Urutan prioritas searah jarum jam 1-2-3 merupakan konfigurasi (*S*) dan urutan prioritas berlawanan arah jarum jam 1-2-3 merupakan konfigurasi (*R*).
- Misalnya:



Diastereomer

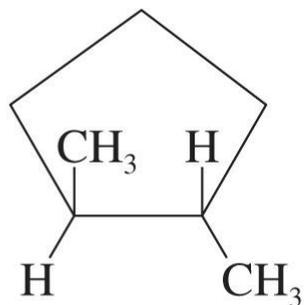
- Merupakan molekul dengan dua atau lebih karbon kiral.
- Stereoisomer yang bukan bayangan cermin satu sama lain.



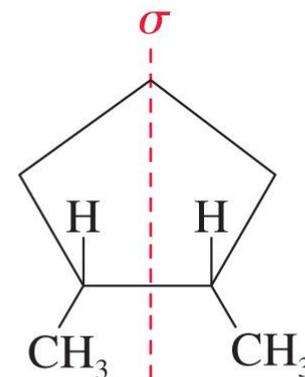
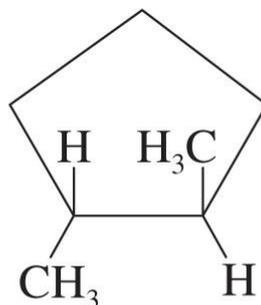
diastereomers

Alkena

- Isomer cis-trans bukan merupakan bayangan cermin satu sama lain, sehingga satu sama lain merupakan diastereomer.



enantiomers of *trans*-1,2-dimethylcyclopentane



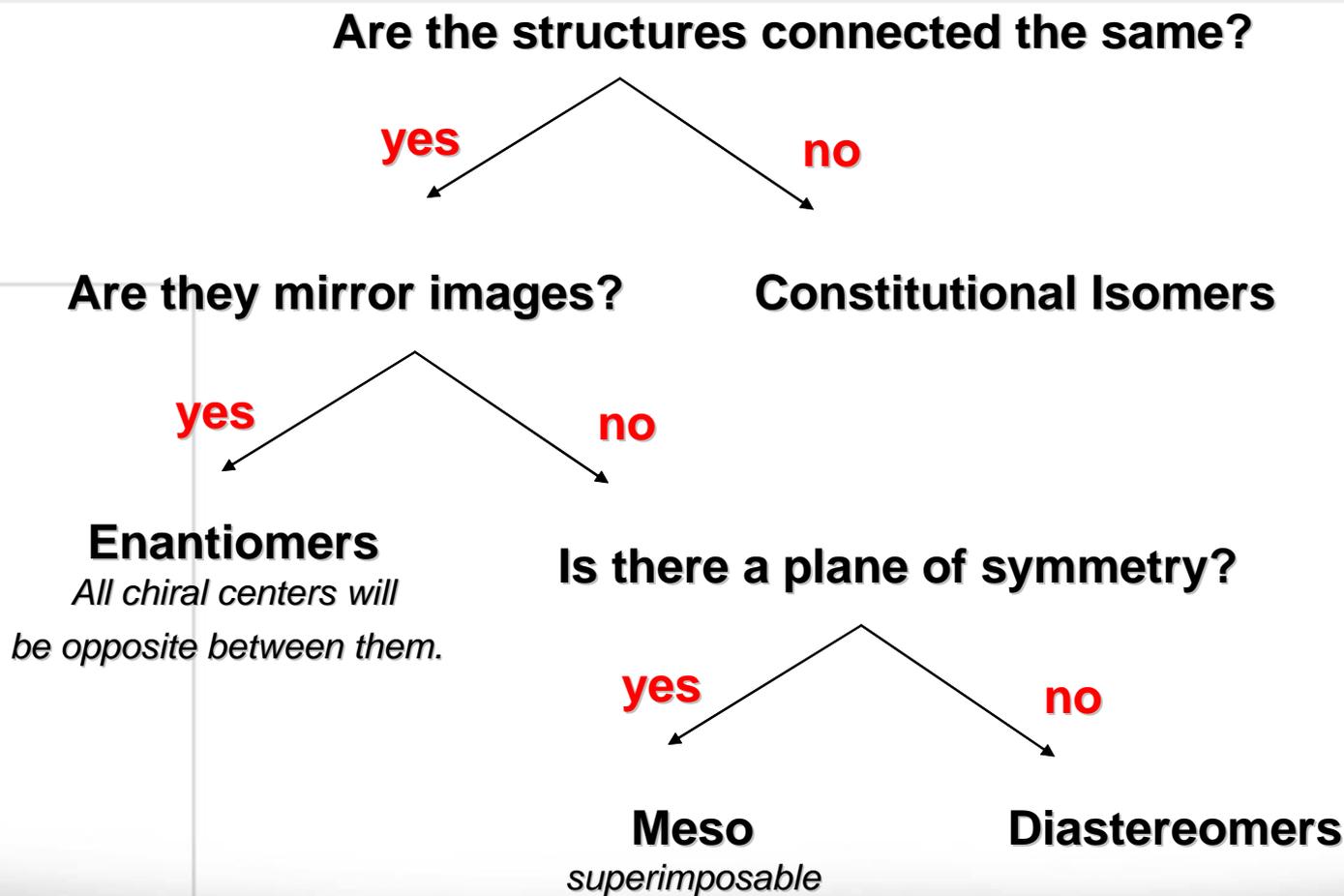
cis-1,2-dimethylcyclopentane (achiral)

diastereomers

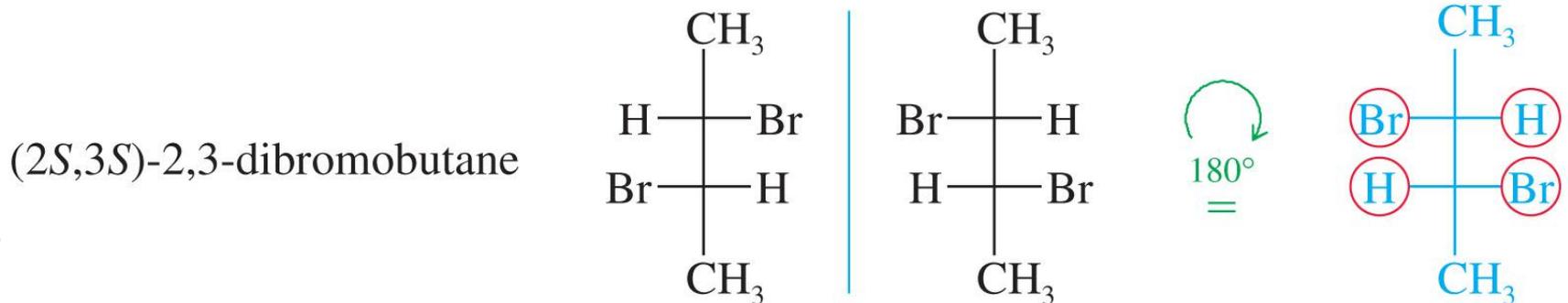
Molekul dengan dua atau lebih karbon kiral

- Ketika suatu senyawa memiliki dua atau lebih dari dua karbon kiral (pusat kiral), senyawa ini memiliki enansiomer, diastereomer, atau isomer meso.
- Enansiomer memiliki konfigurasi yang berlawanan satu sama lain pada karbon kiral tertentu.
- Senyawa meso memiliki bidang cermin internal.
- Jumlah isomer maksimum untuk suatu senyawa dengan jumlah karbon kiral n adalah 2^n .

Membandingkan struktur



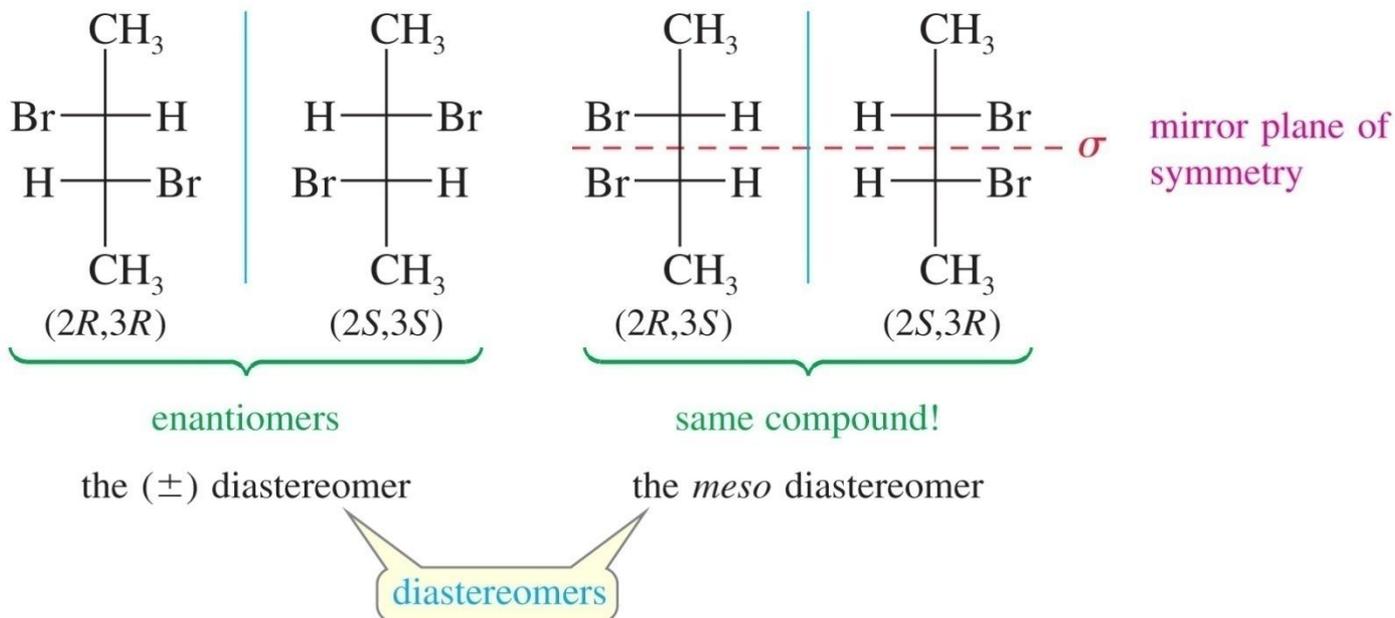
Senyawa meso



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Senyawa meso memiliki satu bidang simetri.
- Pada senyawa meso, jika satu gambar struktur dirotasi 180° , maka struktur tersebut dapat ditumpuk pada bayangan cerminnya.
- Senyawa meso bukan merupakan senyawa kiral walaupun memiliki karbon kiral (pusat kiral).

Jumlah stereoisomer



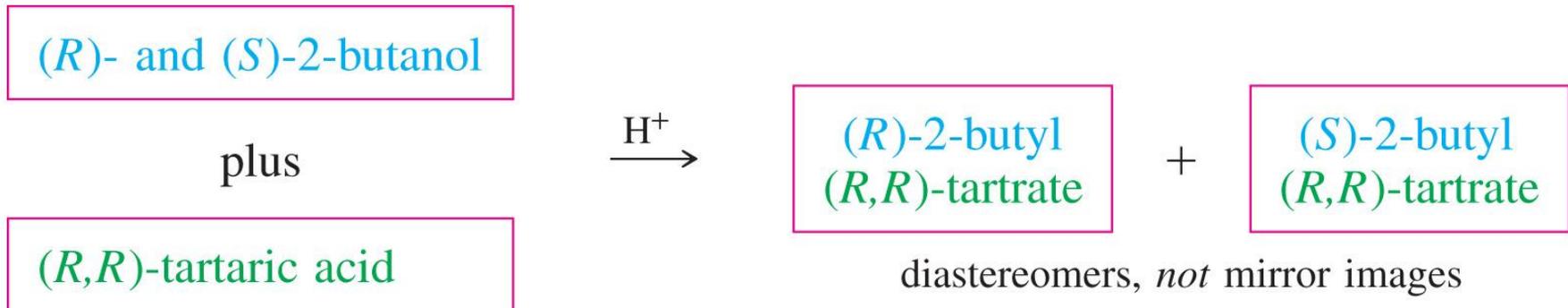
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Aturan 2^n tidak berlaku untuk senyawa-senyawa yang memiliki bidang simetri. 2,3-dibromobutana hanya memiliki 3 stereoisomer: (\pm) *diastereomer* dan *meso diastereomer*.

Perbandingan Sifat Diastereomer

- Diastereomer memiliki sifat fisik yang berbeda, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan.
- Sesama enantiomer hanya berbeda dalam hal reaksi dan arah interaksinya dengan molekul kiral yang lain.
- Campuran enansiomer relatif sulit untuk dipisahkan.
- Campuran enansiomer dapat dipisahkan dengan mengubahnya menjadi distereomer sehingga dapat dipisahkan.

Resolusi enansiomer



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

campuran enansiomer direaksikan dengan senyawa kiral murni seperti asam tartarat sehingga terbentuk diastereomer yang lebih mudah dipisahkan.

Kromatografi resolusi enansiomer

