

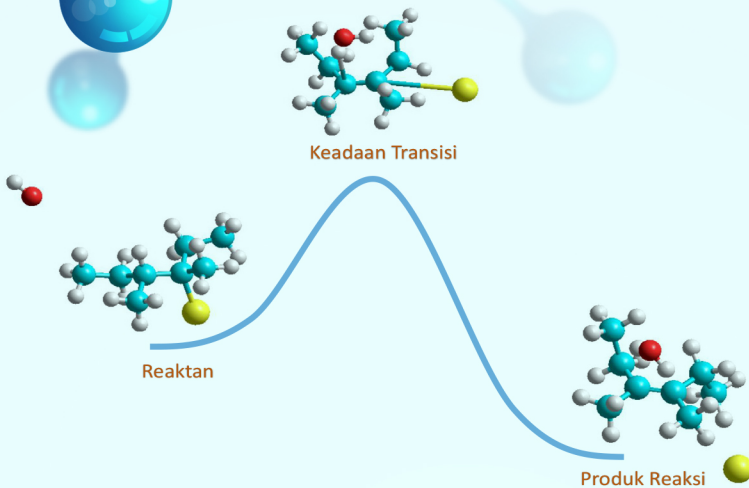
ISBN 978-602-285-263-6
e-ISBN 978-602-285-264-3



Kampus
Merdeka
INDONESIA JAYA

MODUL DIGITAL KIMIA ORGANIK FISIK

PROGRAM BANTUAN PENGEMBANGAN
INOVASI MODUL DIGITAL TAHUN 2020
DIREKTORAT BELMAWA
DIREKTORAT JENDRAL PENDIDIKAN TINGGI
KEMDIKBUD



Editor

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si.
Jurusan Kimia FMIPA
Universitas Negeri Semarang

MODUL DIGITAL KIMIA ORGANIK FISIK

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si. (Editor)
Dr. Nanik Wijayati, M.Si.
Samuel Budi Kusumawardhana, M.Sc., Ph.D
Dr. Sri Mursiti, M.Si.
Dante Alighiri, M.Sc.
Dr. Agung Tri Prasetya, M.Si.
Harjono, M.Si.
Drs. Kasmui, M.Si.

Penerbit:



Hak Cipta © pada penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan.
Hak Penerbitan pada UNNES PRESS.
Dicetak oleh UNNES Press. Jl. Kelud Raya No. 2 Semarang 50237
Telp./Tax. (024) 8415032.

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun tanpa izin dari penerbit.

MODUL DIGITAL KIMIA ORGANIK FISIK

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si (Editor)
Dr. Nanik Wijayati, M.Si.
Samuel Budi Kusumawardhana, M.Sc., Ph.D
Dr. Sri Mursiti, M.Si.
Dante Alighiri, M.Sc.
Dr. Agung Tri Prasetya, M.Si.
Harjono, M.Si.
Drs. Kasmui, M.Si.

Desain Cover & Layout:
Munta'alim Unnes Press

xii + 220 hal. 23,5 cm.

Cetakan Pertama, Desember 2020

ISBN 978-602-285-263-6
e-ISBN 978-602-285-264-3

Sanksi Pelanggaran Pasal 72 Undang-undang Nomor 19 Tahun 2002 Tentang Hak Cipta

1. Barangsiapa dengan sengaja melanggar dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) atau pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/ atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima Milyar).
2. Barangsiapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan atau menjual, kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/ atau denda paling banyak Rp. 50.000.000,00 (limapuluh juta rupiah).

MODUL DIGITAL KIMIA ORGANIK FISIK

PROGRAM BANTUAN PENGEMBANGAN
INOVASI MODUL DIGITAL TAHUN 2020
DIREKTORAT BELMAWA
DIREKTORAT JENDRAL PENDIDIKAN TINGGI
KEMDIKBUD

Editor
Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si.
Jurusan Kimia FMIPA
Universitas Negeri Semarang

Penerbit:



DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
PANDUAN PENGGUNAAN MODUL DIGITAL KIMIA ORGANIK FISIK	ix
PEMBELAJARAN BERBASIS PROYEK (PROJECT-BASED LEARNING) (SUATU PENGANTAR)....	1
MODUL 1 REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK.....	21
MODUL 2 REAKSI ELIMINASI.....	73
MODUL 3 REAKSI RADIKAL BEBAS	91
MODUL 4 REAKSI ADISI	117
MODUL 5 REAKSI PERISIKLIK	145
OPTIMASI MOLEKUL/SPESI REAKSI UNTUK MENG GAMBAR DIAGRAM ENERGI REAKSI ORGANIK.	173
JAWABAN SOAL LATIHAN.....	177
GLOSARIUM	197

MODUL 5

REAKSI PERISIKLIK

Capaian Pembelajaran

Capaian Pembelajaran Mata Kuliah (CPMK)

Menganalisis mekanisme reaksi organik berdasar konsep sifat-sifat intramolekuler, energetika, kinetika, katalisis dan stereokimianya.

Sub CPMK

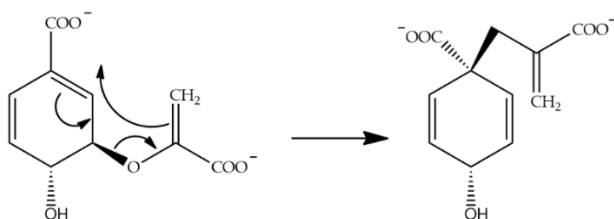
- 1) Menerapkan konsep kinetika, termodinamika, dan stereokimia dalam menjelaskan mekanisme dan selektifitas reaksi perisiklik.
- 2) Menganalisis struktur, pereaksi, pereaksi, dan kondisi reaksi untuk menentukan mekanisme reaksi perisiklik.

A. Pendahuluan

Reaksi perisiklik disebut juga reaksi Diels-Alder. Diena terkonjugasi mengalami beberapa reaksi yang unik. Salah satunya ditemukan pada tahun 1928 ketika Otto Diels dan Kurt Alder menunjukkan bahwa banyak diena terkonjugasi mengalami reaksi adisi dengan alkena atau alkuna tertentu. Atas penemuan ini mereka berhasil mendapatkan hadiah Nobel di bidang Kimia pada tahun 1950. Reaksi Diels-Alder adalah reaksi kimia organik antara diena terkonjugasi dengan alkena tersubstitusi, umumnya dinamakan sebagai dienofil, membentuk sikloheksena tersubstitusi. Reaksi ini dapat berjalan bahkan jika beberapa atom dari cincin yang terbentuk bukanlah karbon.

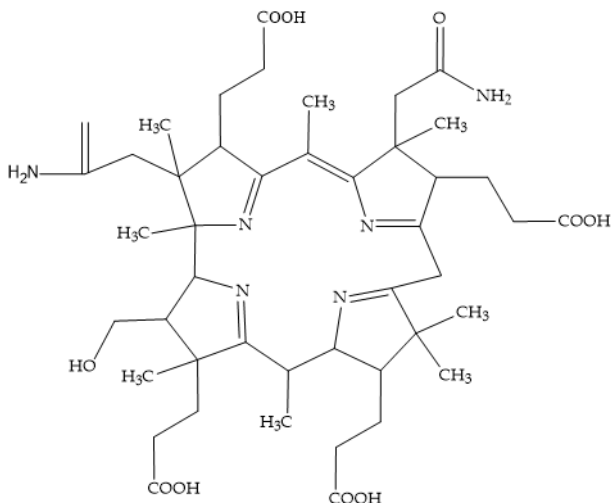
Reaksi perisiklik yang terdapat dalam beberapa proses biologis, diantaranya adalah berikut ini.

1. Penataan ulang Claisen korismat menjadi prenat di hampir semua organisme prototrofik ditunjukkan pada gambar 1.



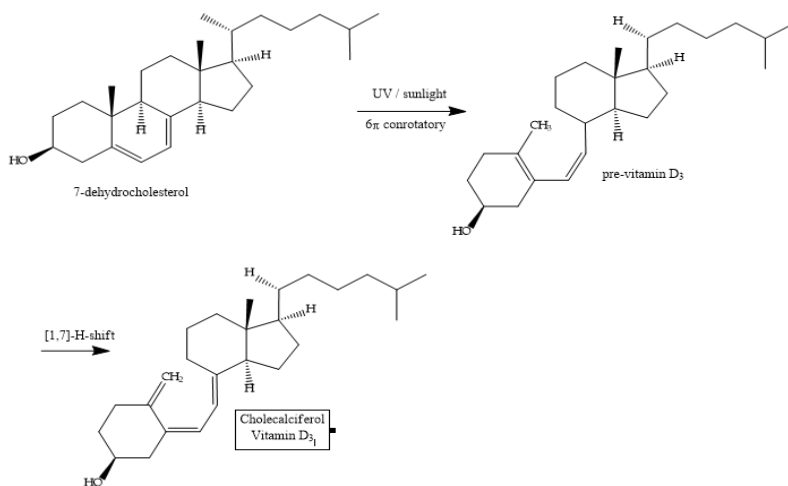
Gambar 1. Reaksi korismat menjadi prefenat melalui penataan ulang Claisen

2. Penataan ulang sigmatropik-[1,5] dalam transformasi precorrin-8x menjadi asam hidrogenobirinat ditunjukkan pada gambar 2.



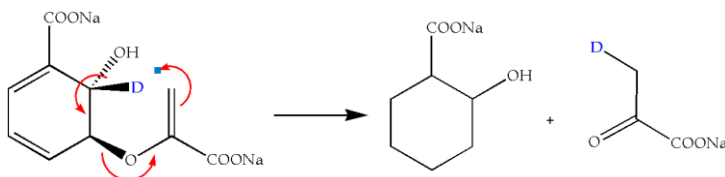
Gambar 2. Transformasi precorrin-8x menjadi asam hidrogenobirinat melalui penataan ulang sigmatropik

3. Pembukaan cincin elektrosiklik [3] fotokimia, non-enzimatik, dan pergeseran hidrida sigmatropik (1,7) dalam sintesis vitamin D ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Pembukaan cincin elektrosiklik [3] fotokimia, non-enzimatis, dan pergeseran hidrida sigmatropik (1,7) dalam sintesis vitamin D

4. Konversi berkatalis isokorimat piruvat liase pada isokorimat menjadi salisilat dan piruvat ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Konversi berkatalis isokorimat piruvat liase pada isokorimat menjadi salisilat dan piruvat

B. Pengertian Reaksi Perisiklik

Reaksi perisiklik dikenal juga sebagai reaksi poliena. Reaksi ini berjalan dalam satu tahap, bersifat reversibel, serta cahaya dan kalor digunakan sebagai katalisatornya. Reaksi perisiklik merupakan jenis reaksi organik dimana keadaan transisi molekul memiliki geometri siklik, reaksi berlangsung secara bersamaan, dan orbital ikatan yang terlibat dalam reaksi tumpang tindih dalam siklus kontinu pada keadaan transisi.

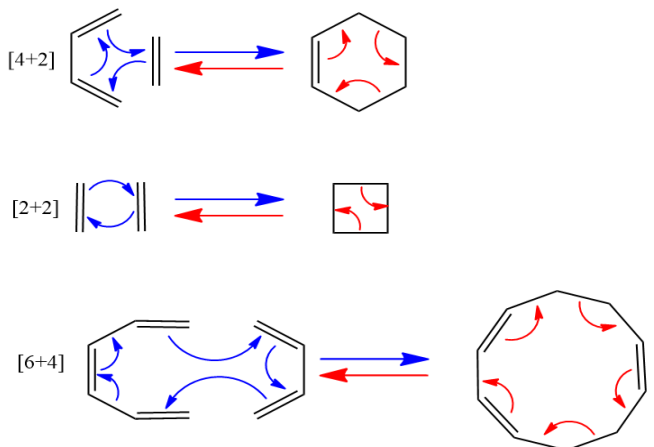
Reaksi poliena terkonjugasi disebut reaksi perisiklik yang berasal dari perkataan *peri* (disekitar atau sekeliling cincin). Reaksi perisiklik dicirikan oleh suatu keadaan transisi siklik yang melibatkan ikatan π . Jenis-jenis reaksi perisiklik adalah reaksi sikloadisi, reaksi elektrosiklik, dan penataan ulang sigmatropik.

C. Reaksi Sikloadisi

Reaksi sikloadisi ini merupakan suatu reaksi karena adanya 2 molekul tak jenuh menjalani suatu reaksi adisi untuk menghasilkan produk siklik. Dalam reaksi ini dua ikatan π menjadi dua ikatan σ . Pembentukan ikatan dapat terjadi pada sistem π pada sisi yang sama (suprafasial) atau pada sisi berseberangan (antarafasial). Reaksi Diels-Alder adalah proses perisiklik, yang terjadi pada satu langkah dengan pendistribusian kembali elektron ikatan secara melingkar (siklik). Dua ikatan reaktan yang sederhana bersatu melalui keadaan transisi siklik dan dua ikatan karbon baru terbentuk pada saat yang sama. Pada keadaan transisi Diels-Alder, dua karbon alkena dan karbon 1,4 pada diena terhibridisasi ulang dari sp^2 menjadi sp^3 untuk membentuk dua ikatan tunggal baru, sehingga karbon 2,3 pada diena terhibridisasi sp^2 membentuk ikatan rangkap baru pada produk sikloheksena.

Reaksi Diels-Alder disebut juga sikloadisi (4+2) karena cincin terbentuk oleh interaksi 4 elektron π pada diena dan 2 elektron π pada alkena atau alkuna. Reaksi sikloadisi adalah reaksi dimana dua molekul bergabung membentuk sebuah cincin. Reaksi Diels-Alder akan terjadi lebih cepat jika dienofil mempunyai gugus substituen penarik elektron, karena substituen penarik elektron ini menyebabkan ikatan rangkap dua atau tiga dari dianofil menjadi terpolarisasi positif. Dalam reaksi Diels-Alder, diena adalah gugus yang kaya elektron, sedang dienofil (diena-lover) adalah gugus yang miskin elektron. Reaksi ini merupakan kombinasi gabungan dua sistem π -elektron untuk membentuk cincin atom yang memiliki dua ikatan σ baru dan dua ikatan π yang lebih sedikit disebut reaksi sikloadisi. Jumlah elektron π yang berpartisipasi di

setiap komponen diberikan dalam tanda kurung sebelum namanya, dan reorganisasi elektron dapat digambarkan dengan siklus panah melengkung, masing-masing mewakili pergerakan sepasang elektron. Reaksi sikloadisi pembentuk cincin digambarkan dengan panah biru, sedangkan proses sikloreversi pembukaan cincin ditandai dengan panah merah. Perhatikan bahwa jumlah panah melengkung yang diperlukan untuk menunjukkan reorganisasi obligasi adalah setengah dari jumlah total dalam tanda kurung. Contoh reaksi sikloadisi (4+2) ditunjukkan pada gambar 5.



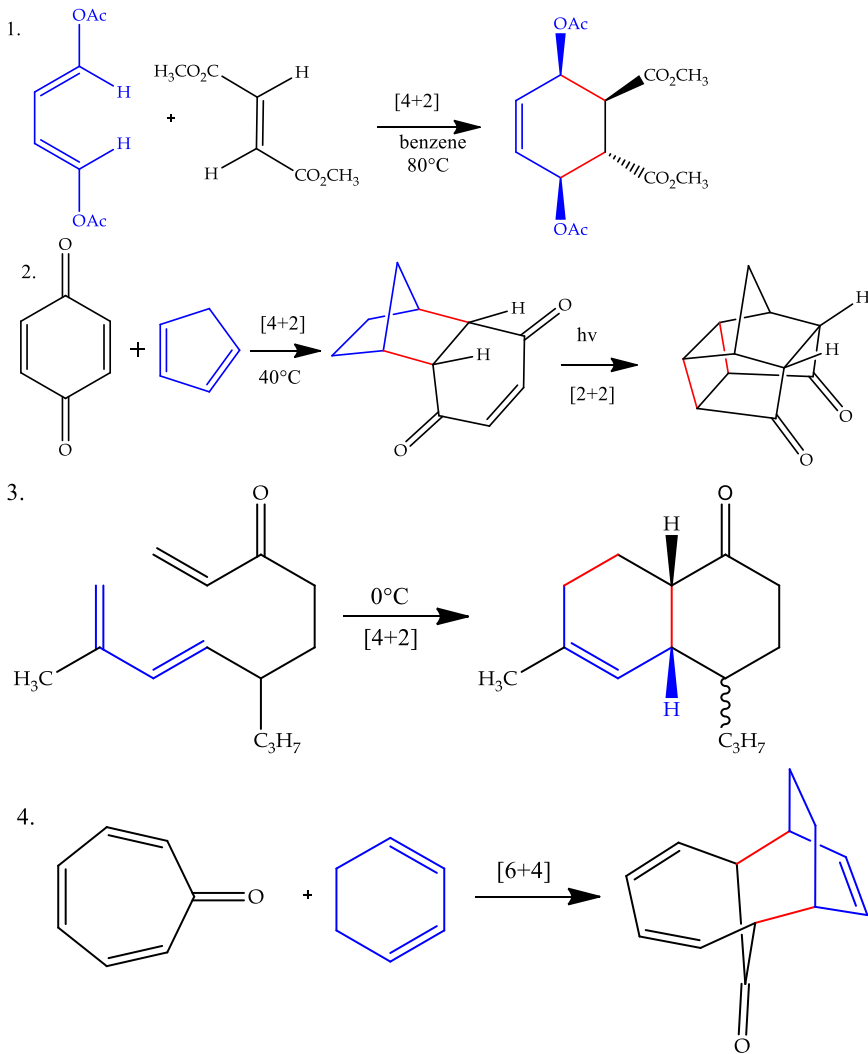
Gambar 5. Jenis-jenis reaksi sikloadisi

Reaksi sikloadisi yang paling umum adalah siklisasi $[4\pi + 2\pi]$ yang dikenal sebagai reaksi Diels-Alder. Dalam terminologi Diels-Alder, dua reaktan disebut sebagai diena dan dienofil. Diagram tersebut menunjukkan dua contoh siklus $[4\pi + 2\pi]$, dan dalam persamaan kedua cahaya berikutnya menginduksi siklus $[2\pi + 2\pi]$. Dalam setiap kasus reaktan diena diwarnai biru, dan ikatan σ baru dalam hasil adisi diberi warna merah. Stereospesifitas reaksi ini harus terbukti. Pada dasarnya semua reaksi Diels - Alder adalah proses satu langkah. Jika reaksinya bersifat stereogenik, maka sering muncul dengan stereokimia yang dapat diprediksi. Misalnya, *cis*, *trans*-1,4-disubstitusi 1,3-butadiena menghasilkan sikloheksena dengan pengaturan *trans*- substituen pada C3 dan C6. Sebaliknya, 1,3-butadiena *trans*, *trans*-1,4 terdisubstitusi

menghasilkan sikloheksena di mana substituen pada C3 dan C6 adalah cis terhadap satu sama lain. Dengan demikian, reaksi Diels-Alder menunjukkan stereospesifitas ke diena. Pada contoh pertama, substituen asetoksi pada diena memiliki konfigurasi-E yang identik, dan substituen tersebut tetap cis satu sama lain dalam hasil adisi siklik. Demikian juga, substituen ester pada dienofil memiliki konfigurasi trans yang dipertahankan dalam hasil adisi. Reaktan dalam persamaan kedua bersifat monosiklik, sehingga hasil adisi sikloadisi memiliki tiga cincin. Orientasi cincin beranggota enam kuinon terhadap sistem bicycloheptane (berwarna biru) adalah endo, yang berarti berorientasi cis ke jembatan terpanjang atau lebih tak jenuh. Konfigurasi alternatif disebut exo.

Dienofil (kuinon) memiliki dua ikatan rangkap yang teraktivasi, reaksi sikloadisi ke-2 dimungkinkan, asalkan diena yang cukup disediakan. Cycloaddition kedua lebih lambat dari yang pertama, sehingga monoadduct yang ditampilkan di sini mudah disiapkan dengan hasil yang baik. Meskipun produk [4 + 2] ini stabil untuk pemanasan lebih lanjut, produk ini mengalami siklus [2 + 2] saat terkena sinar matahari. Perhatikan hilangnya dua ikatan-karbon-karbon dan pembentukan dua ikatan- σ (berwarna merah) dalam transformasi ini. Juga perhatikan bahwa subskrip- π sering dihilangkan dari notasi [m + n] untuk sebagian besar sikloadisi yang melibatkan sistem π -elektron.

Dua contoh reaksi sikloadisi ditampilkan berikut ini. Reaksi 3 adalah reaksi Diels-Alder intramolekul. Diena dan dienofil bergabung dengan rantai atom, sikloadisi [4 + 2] yang dihasilkan sebenarnya membentuk dua cincin baru, satu dari sikloadisi dan yang lainnya dari rantai penghubung. Penambahan bersifat stereospesifik, mengabaikan substituen isopropil, fusi cincin menjadi cis dan endo. Reaksi ke-4 adalah sikloadisi [6 + 4].

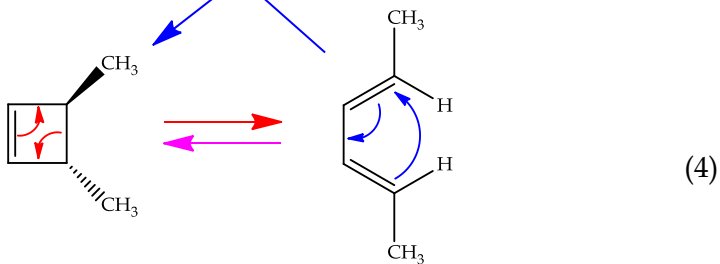
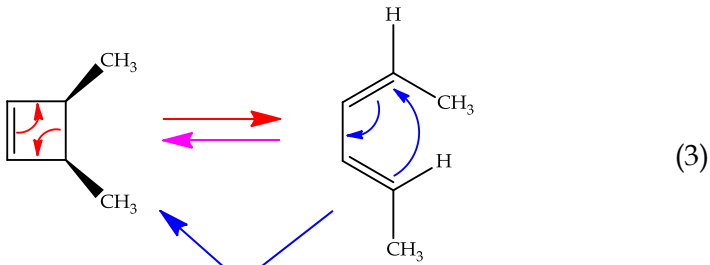
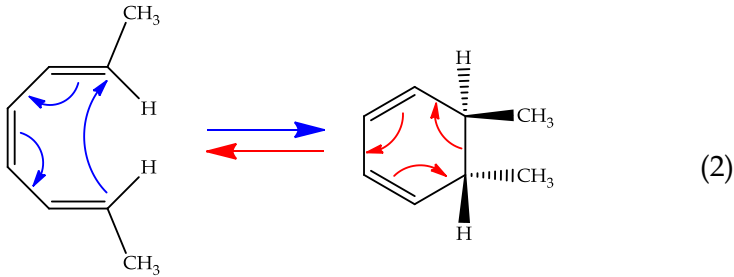
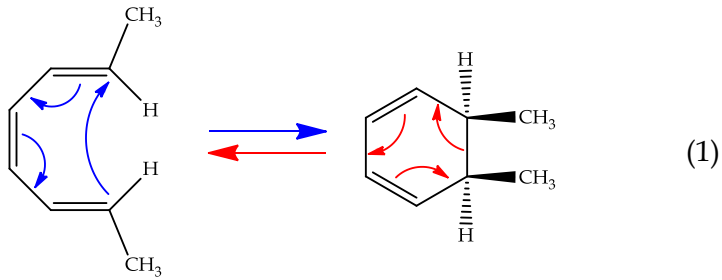


D. Reaksi Elektrosiklik

Reaksi elektrosiklik ini sering dikenal dengan ring form dimana poliena terkonjugasi mengalami reaksi siklisasi yaitu diena membentuk empat siklik sedangkan triena membentuk enam siklik. Reaksi ini bersifat bolak balik (reversibel). Reaksi elektrosiklik merupakan siklisasi bersama dari sistem elektron π terkonjugasi dengan mengubah satu ikatan π menjadi cincin yang membentuk ikatan σ . Reaksi sebaliknya dapat disebut pembukaan

cincin elektrosiklik. Dua contoh ditampilkan pada reaksi 1 dan 2 berikut. Penutupan cincin elektrosiklik ditandai dengan panah biru, dan pembukaan cincin dengan panah merah. Sekali lagi, jumlah panah melengkung yang menggambarkan reorganisasi ikatan adalah setengah dari jumlah elektron yang terlibat dalam proses. Dalam kasus pertama, trans, cis, trans-2,4,6-oktatriena mengalami penutupan cincin termal menjadi cis-5,6-dimetil-1,3-sikloheksadiena. Sterospesifitas reaksi ini ditunjukkan dengan penutupan isomerik trans, cis, cis-triene menjadi trans-5,6-dimetil-1,3-sikloheksadiena, seperti yang dicatat pada contoh kedua.

Dua contoh pembukaan elektrosiklik termal dari siklobutena menjadi butadiena terkonjugasi ditampilkan pada reaksi 3 dan 4. Mode reaksi ini disukai oleh pembebasan regangan cincin, dan penutupan cincin balik (panah biru muda) biasanya tidak diamati. Penutupan cincin fotokimia dapat dilakukan, tetapi stereospesifitasnya berlawanan dengan pembukaan cincin termal.

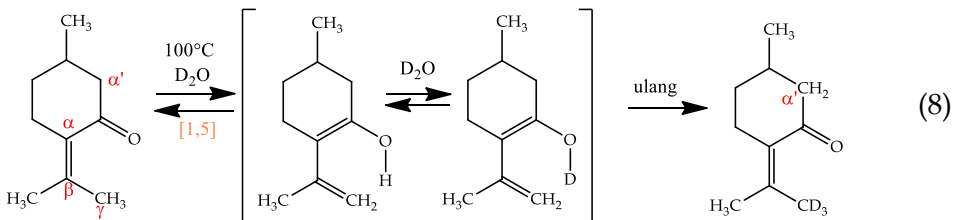
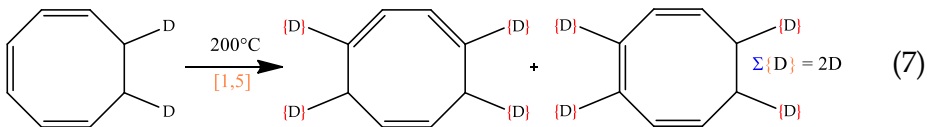
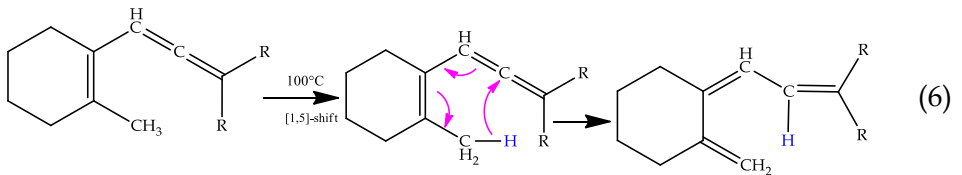
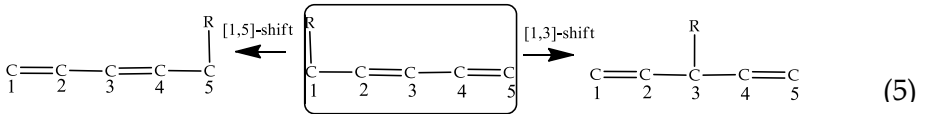


E. Penataan Ulang Sigmatropik

Reaksi penataan ulang sigmatropik ini merupakan suatu penataan ulang antar molekul secara bersamaan pada suatu atom atau gugus asam yang bergerak dari posisi satu ke posisi yang lain. Pengelompokan pada reaksi ini berdasarkan pada penomoran rangkap yang menunjukkan suatu keposisiian relatif suatu atom

yang terlibat dalam suatu perpindahan.

Penataan ulang molekul di mana atom atau kelompok berikatan σ , yang diapit oleh satu atau lebih sistem elektron π , bergeser ke lokasi baru dengan reorganisasi yang sesuai dari ikatan π disebut reaksi sigmatropik. Jumlah total ikatan σ dan ikatan π tidak berubah. Atom yang paling umum mengalami pergeseran sigmatropik adalah hidrogen atau salah satu isotopnya. Persamaan reaksi (6) dalam diagram berikut menunjukkan pergeseran hidrogen [1,5] yang mengubah sistem alena yang relatif tidak stabil menjadi triena terkonjugasi. Perhatikan bahwa penataan ulang ini, yang melibatkan relokasi tiga pasang elektron ikatan, dapat dijelaskan dengan tiga panah melengkung. Penataan ulang ini dijelaskan oleh dua angka yang diatur dalam tanda kurung, yang mengacu pada jarak relatif (dalam atom) setiap ujung ikatan σ telah bergerak, seperti yang digambarkan oleh persamaan (5) pada diagram berikut.

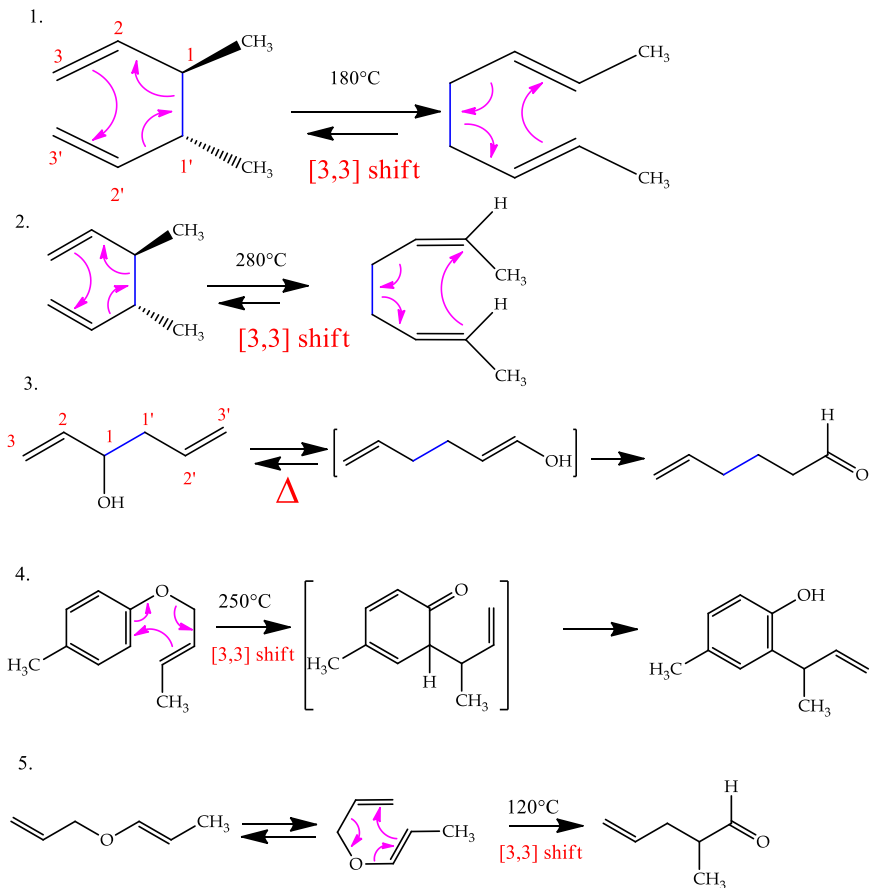


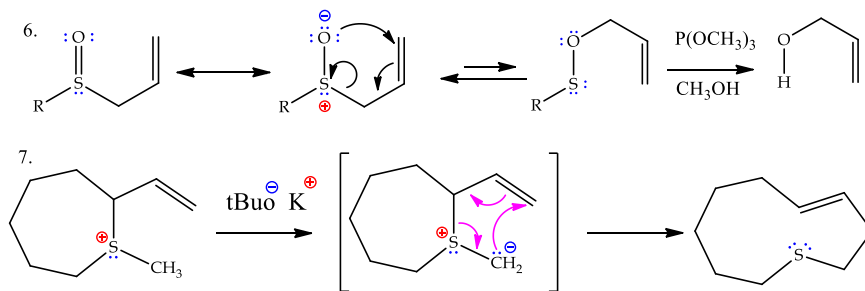
Dua contoh tambahan pergeseran termal [1,5] hidrogen ditampilkan. Reaksi ini sangat informatif karena [1,3] pergeseran hidrogen tidak diamati. Reaktan dalam persamaan (7) adalah deuterium berlabel 1,3,5-siklooktatriena. Pada pemanasan, senyawa ini menyeimbangkan dengan 1,3,6-triene isomernya, dan dua atom deuterium teracak di antara empat lokasi yang dicatat. Jika [1,3] atau [1,7] pergeseran hidrogen terjadi, maka atom deuterium akan terdistribusi secara merata di antara delapan atom karbon. Pada pemanasan yang berkepanjangan, atau pada suhu yang lebih tinggi, siklooktatriena ini mengalami pembukaan cincin elektrosiklik menjadi 1,3,5,7-oktatetraena dan ditutup kembali menjadi vinil-1,3-sikloheksadiena.

Contoh ke-2 ditunjukkan pada persamaan (8) yang menunjukkan pergeseran hidrogen [1,5] lainnya, dari gugus metil proksimal ke atom oksigen karbonil. Dienol yang dihasilkan dengan cepat menukar OH dengan OD sebelum pergeseran [1,5] berbalik. Dengan cara ini metil reaktif segera diubah menjadi CD₃. Karena hidrogen alfa menjadi gugus karbonil diketahui mengalami pertukaran katalis asam atau basa melalui zat antara enol, kita mungkin mengharapkan gugus α '-CH₂ untuk bertukar juga. Namun, jika hati-hati dilakukan untuk menghilangkan katalis asam atau basa potensial, pergeseran termal [1,3] yang diperlukan untuk pertukaran ditemukan menjadi sangat lambat.

Penataan ulang [3,3] sigmatropik 1,5-diena atau alil vinil eter, masing-masing dikenal sebagai penataan ulang Cope dan Claisen, adalah di antara reaksi sigmatropik yang paling umum digunakan. Tiga contoh penataan ulang Cope ditunjukkan pada diagram berikut. Reaksi 1 dan 2 menunjukkan stereospesifitas dari reaksi ini. Ikatan σ biru muda menggabungkan dua kelompok alil, berorientasi sehingga ujungnya berdekatan satu sama lain. Setiap segmen tempat terjadinya pergeseran [1,3], reaksi keseluruhan diklasifikasikan sebagai penataan ulang [3,3]. Tiga panah melengkung berwarna merah muda menggambarkan redistribusi

tiga pasangan elektron ikatan selama penataan ulang bolak-balik ini. Reaktan diena dalam reaksi ketiga ditarik dalam konformasi diperpanjang. Molekul ini harus mengasumsikan konformasi melingkar sebelum penyusunan ulang [3,3] dapat berlangsung. Produk dari penataan ulang ini adalah enol yang segera tautomerisasi menjadi bentuk keto. Varian semacam itu disebut penataan ulang oxy-Cope, dan berguna karena penataan ulang terbalik diblokir oleh ketonisasi cepat. Jika substituen hidroksil diubah menjadi garam alkoksida, energi aktivasi dari pengaturan ulang tersebut diturunkan secara signifikan.





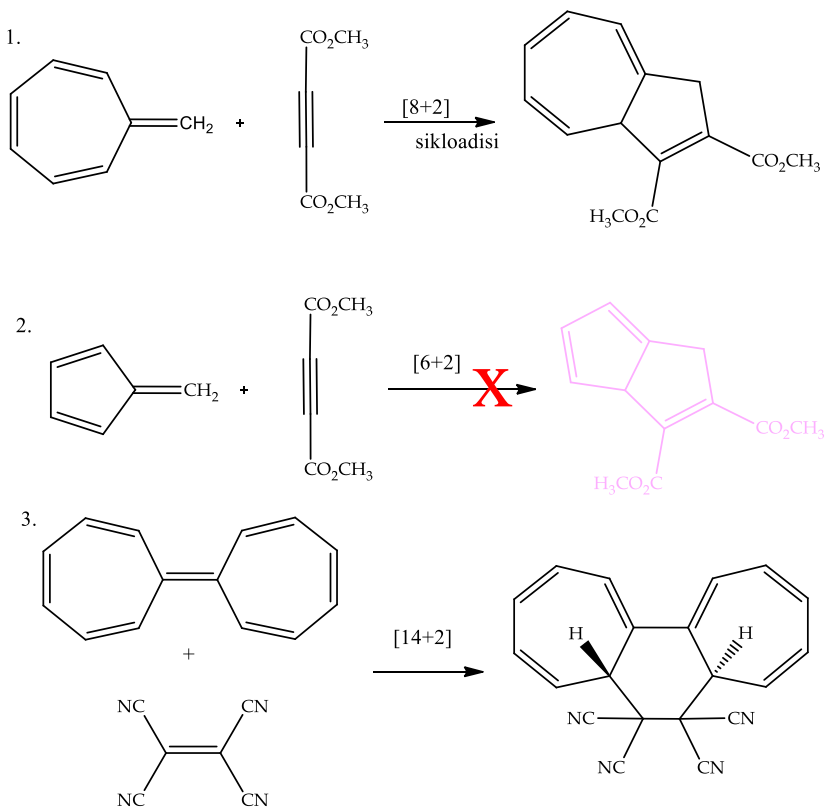
Dua contoh pengaturan ulang Claisen dapat dilihat di atas. Reaksi 4 adalah penataan ulang klasik dari alil fenil eter menjadi fenol orto-alil. Substituen metil pada bagian alil berfungsi untuk menunjukkan pergeseran ikatan di situs tersebut. Produk awal sikloheksadienon segera tautomerisasi menjadi fenol, mendapatkan kembali kestabilan cincin aromatik. Reaksi 5 adalah analog alifatik di mana gugus vinil menggantikan cincin aromatik. Dalam kedua kasus tersebut, tiga pasang elektron ikatan mengalami reorganisasi.

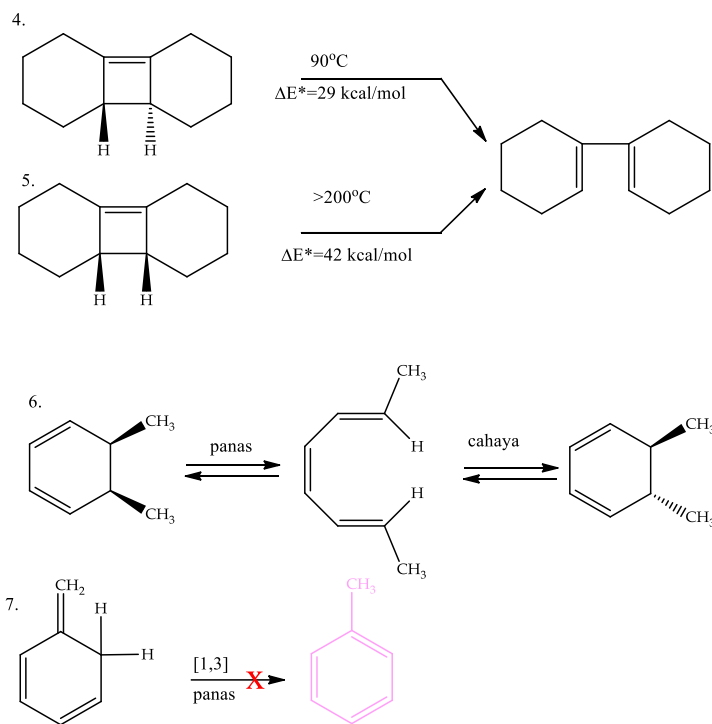
Dua contoh [2,3] adalah penataan ulang sigmatropik. Sulfoksida alilik dalam reaksi 6 disusun kembali secara reversibel menjadi ester sulfenat yang kurang stabil. Ikatan S-O yang lemah dapat secara reduktif dibelah oleh trimetil fosfit menjadi alkohol alilik dan tiol (tidak ditampilkan). Reaksi 7 menunjukkan penataan ulang sulfur ylida yang serupa dengan siklik sulfida. Penataan ulang [2,3]-Wittig adalah contoh lain.

F. Reaksi Perisiklik yang Menakjubkan

Contoh reaksi perisiklik yang disajikan di sini memberikan banyak bukti tentang kegunaannya dalam membangun atau memodifikasi molekul kompleks, seringkali dengan derajat stereospesifik yang tinggi. Berbeda dengan penerapan umum reaksi ionik yang paling umum, reaksi perisiklik sering kali menunjukkan sensitivitas yang nyata terhadap perubahan struktural kecil. Stereospesifiknya dapat berubah-ubah, dan tingkatnya dapat bervariasi satu juta kali lipat atau lebih.

Persamaan 1 dan 2 menunjukkan dua transformasi yang sangat mirip, tetapi yang pertama terjadi dengan panas sedang dan yang kedua tidak. Perhatikan bahwa dalam setiap kasus ikatan rangkap tiga hanya memberikan kontribusi dua elektron ke keadaan transisi sikloadisi. Sikloadisi [4 + 2] umum yang dikenal sebagai reaksi Diels-Alder berlangsung secara stereospesifik dalam gaya suprafasial (pada sisi yang sama), tetapi sikloadisi [14 + 2] dalam persamaan 3 adalah antaramuka (berseberangan) sehubungan dengan poliena.





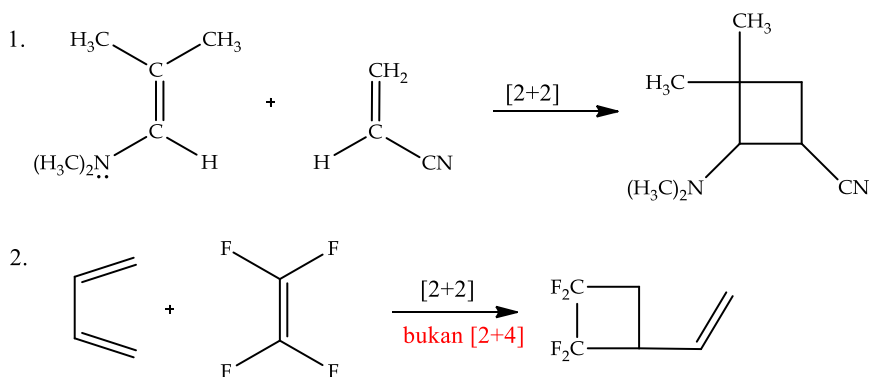
Reaksi elektrosiklik dan sigmatropik juga menunjukkan perbedaan perilaku yang menakjubkan. Persamaan 4 dan 5 menjelaskan bukaan cincin elektrosiklik serupa dari stereoisomer siklobutena. Yang pertama terjadi di bawah pemanasan yang relatif ringan, tetapi yang kedua membutuhkan panas yang ekstrim dan dapat dilanjutkan dengan homolisis ikatan ke diradikal. Persamaan 6 menunjukkan dua penutupan cincin elektrosiklik dari trans, cis, trans-2,4,6-oktatriena. Reaksi termal bersifat disrotatori, dan proses fotokimia bersifat konrotatori.

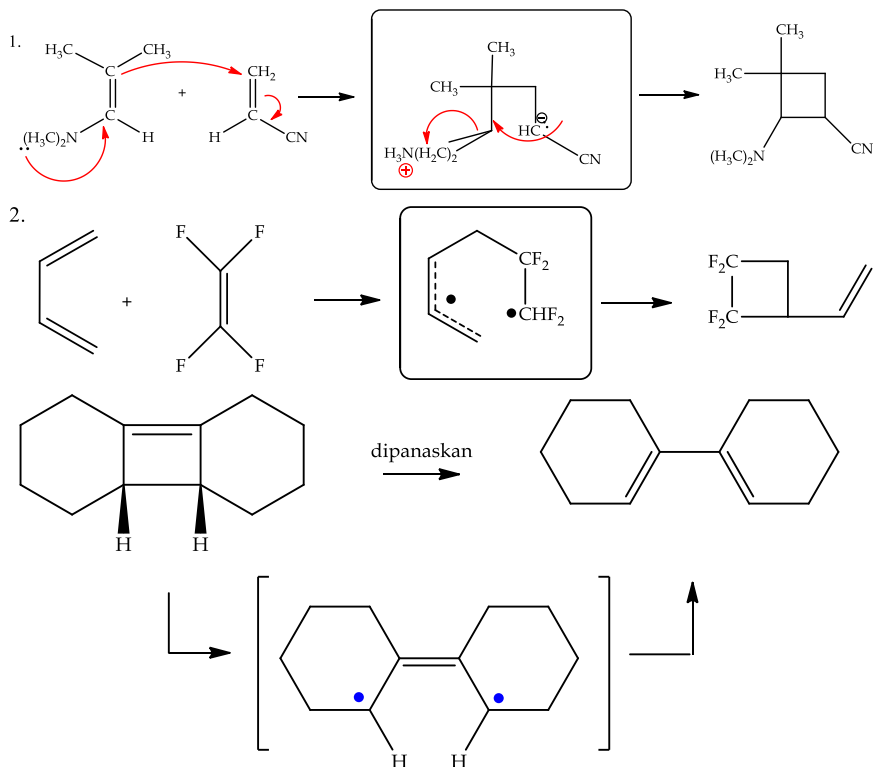
Tidak adanya [1,3] pergeseran sigmatropik hidrogen telah dicatat sebelumnya, dan contoh yang jelas ditunjukkan pada persamaan 7. Isomerisasi triena terkonjugasi menjadi toluena harus sangat eksotermik, tetapi penataan ulang terpadu semacam ini akan menjadi a [1,3] proses sigmatropik. Dengan tidak adanya katalis asam, triena ini benar-benar stabil hingga pemanasan sedang. Setiap [1,5] pergeseran hidrogen yang terjadi akan membentuk

kembali triena awal dan akan membutuhkan pelabelan isotop untuk membuktikannya. Isomerisasi menjadi toluena terjadi dengan cepat jika asam ditambahkan.

Pendekatan Woodward dan Hoffmann melibatkan konstruksi "diagram korelasi orbital" untuk setiap jenis reaksi perisiklik. Kesimetrian reaktan yang sesuai dan orbital produk dicocokkan untuk menentukan apakah transformasi dapat dilanjutkan tanpa perubahan yang dikenakan simetri dari orbital reaktan ikatan menjadi orbital produk anti ikatan. Jika diagram korelasi menunjukkan bahwa reaksi dapat terjadi tanpa menemui penghalang yang diberlakukan simetri, maka hal itu disebut simetri diperbolehkan. Jika penghalang simetri hadir, maka reaksi tersebut dianggap sebagai larangan simetri. Dua metode terkait untuk menganalisis reaksi perisiklik adalah pendekatan aromatisitas keadaan transisi, dan pendekatan orbital molekul frontier.

Dua persamaan yang ditunjukkan pada diagram berikut menjelaskan reaksi sikloadisi [2 + 2]. Contoh kedua sangat menarik karena sikloadisi [4 + 2] Diels-Alder dimungkinkan, tetapi hanya menyediakan produk kecil. Intermediet dipolar dan diradikal yang diusulkan untuk reaksi diilustrasikan sebagai berikut.





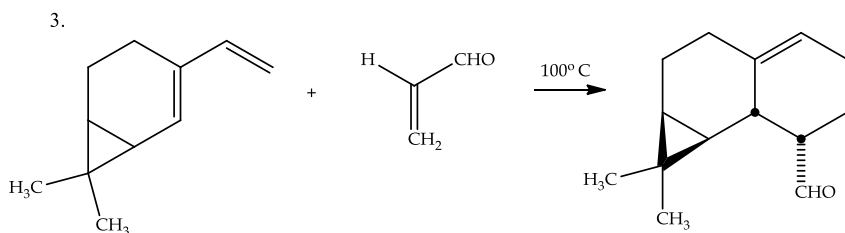
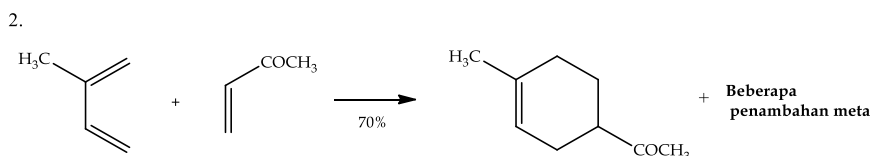
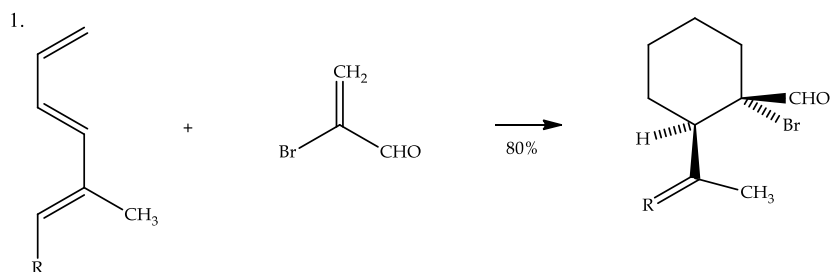
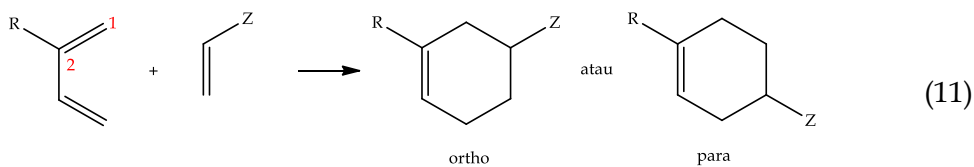
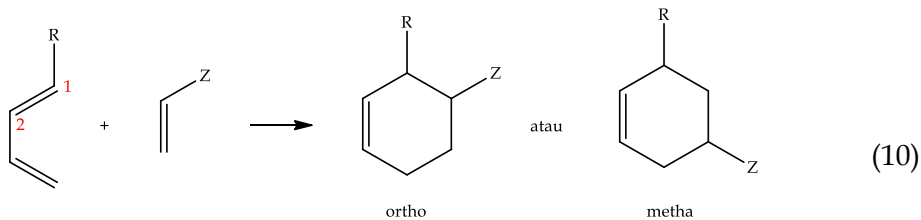
(9)

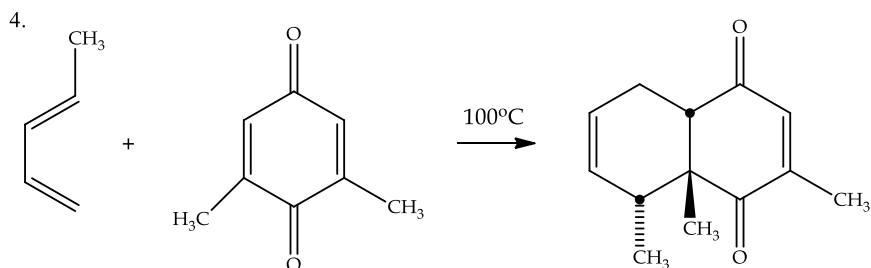
Jalur terpadu konrotatori simetri yang disukai akan menghasilkan ikatan rangkap trans-sikloheksen yang sangat tegang, dan sebaliknya, pembelahan ikatan energi aktivasi yang lebih tinggi ke perantara diradikal terjadi pada pemanasan. Diastereomer rasemat dari senyawa ini mengalami pembukaan cincin yang sama pada suhu yang lebih rendah, dan ini diyakini sebagai reaksi elektrosiklik konrotatori bersama (persamaan 9).

G. Regioselektivitas dan Katalisis Asam Lewis

Jika kedua komponen reaksi sikloadisi secara tidak simetris tersubstitusi, maka regioisomerik dimungkinkan. Dalam kasus reaksi Diels-Alder, ditunjukkan untuk diena tersubstitusi C-1 dan C-2 dan dienofil tersubstitusi (Z). Beberapa ahli kimia mengacu pada isomer disubstitusi benzena yang serupa sebagai orto, meta dan para. Biasanya, diena tersubstitusi C-1 lebih dominan

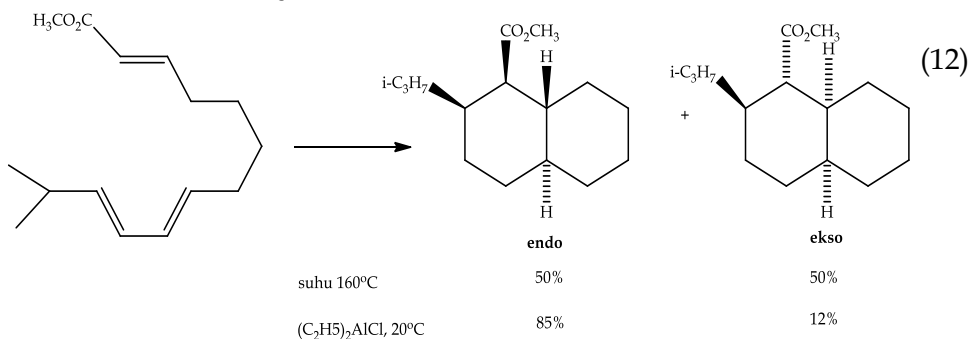
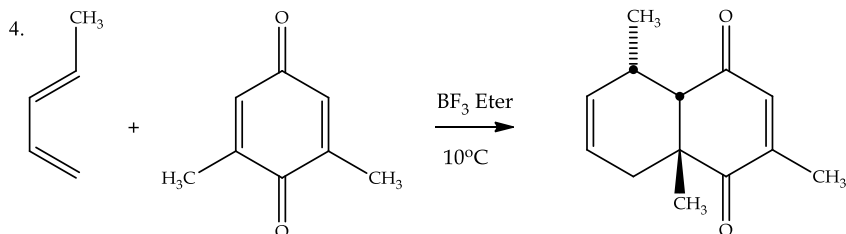
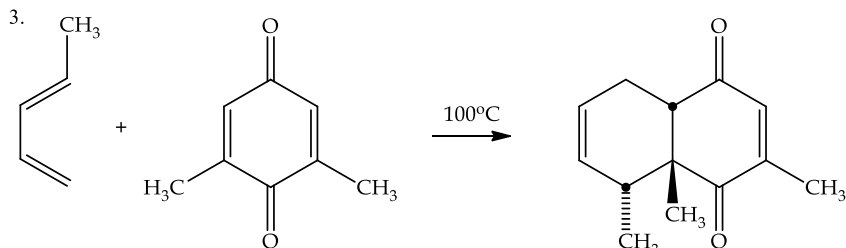
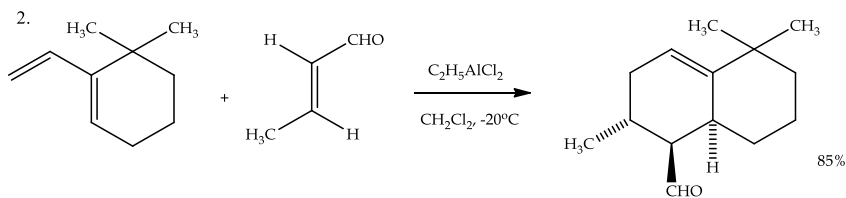
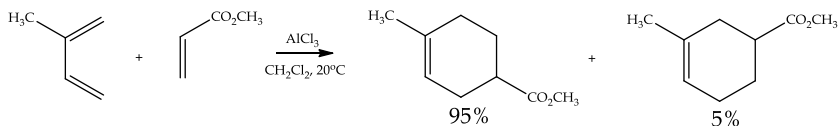
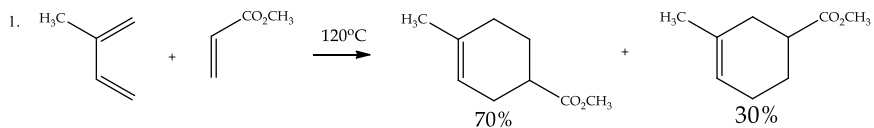
membentuk adisi orto, dan diena tersubstitusi C-2 menghasilkan para sebagai produk utama. Dua contoh regioselektivitas ditampilkan pada persamaan 10 dan 11.





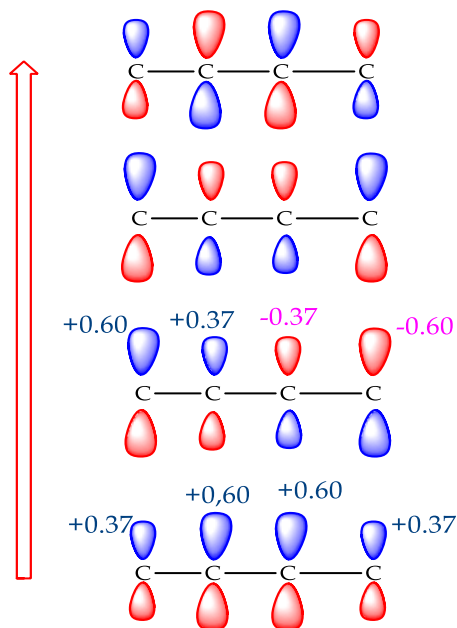
Contoh pertama sangat menarik karena triena terkonjugasi mencakup dua gugus diena, yang masing-masing dapat berpartisipasi dalam reaksi Diels-Alder. Dalam hal ini diena yang kurang tersubstitusi bereaksi lebih cepat, yang mencerminkan sensitivitas umum dari siklus ini terhadap rintangan sterik. Produk utama [4 + 2] tidak hanya isomer orto, meskipun substituenya berkumpul bersama, tetapi juga stereoisomer endo (perhatikan hubungan cis dari rantai samping tak jenuh dan fungsi aldehida). Contoh ke-2 menunjukkan preferensi untuk para dari diena tersubstitusi C-2. Produk dari 1,2-disubstitusi diena dalam contoh 3 menunjukkan pengaruh pengarahan yang lebih kuat dari substituen C-1. Kuinon yang tidak tersubstitusi dalam contoh 4 juga menunjukkan pengaruh direktif substituen alkil pada dienofil.

Dua contoh katalisis Diels-Alder pada diagram berikut menggambarkan peningkatan hasil dan regioselektivitas yang sering menyertai katalisis tersebut. Meskipun aluminium triklorida dapat berfungsi sebagai katalis (baris kedua dalam contoh 1), turunan mono- atau di-etil yang lebih mudah larut dan kurang keras biasanya digunakan, seperti yang dicatat dalam contoh 2. Meskipun disubstitusi diena dan dienofil dalam kasus ini, hasil adisi endo dibentuk dengan regioselektivitas yang tinggi dan hasil pada suhu yang relatif rendah (persamaan 12).



Dalam beberapa kasus, katalisis asam Lewis dapat mengubah regioselektivitas reaksi Diels-Alder. Diskusi

sebelumnya tentang faktor-faktor simetri orbital telah difokuskan pada kongruensi fasa dalam interaksi ikatan. Untuk memperluas perlakuan ini untuk memperhitungkan orientasi relatif reaktan yang berbeda, perlu untuk mengevaluasi besarnya orbital HOMO dan LUMO pada setiap atom. Besaran orbital ini biasanya diwakili oleh koefisien, yang diturunkan dari persamaan gelombang untuk orbital π . Koefisien orbital ini juga memiliki tanda (plus atau minus) yang mencerminkan fase. Dalam kasus 1,3-butadiena, ditunjukkan ke kiri, orbital π berenergi terendah (π_1) memiliki koefisien orbital yang lebih kecil pada C-1 dan C-4, dan koefisien yang lebih besar pada C-2 dan C-3. Angka-angka yang diberikan dalam diagram diambil secara acak dari kalkulasi fungsi gelombang sederhana. Tiga orbital π lainnya memiliki koefisien yang serupa ($\pm 0,37$ atau $0,60$), tetapi lokasi koefisien yang lebih tinggi bergeser ke ujung karbon di orbital HOMO dan LUMO (masing-masing π_2 & π_3), ditunjukkan dalam Gambar 6.



Gambar 6. Koefisien orbital π

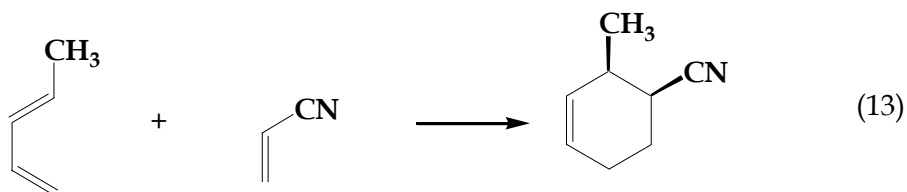
Dalam model berikut, atom karbon sp^2 dari diena berwarna

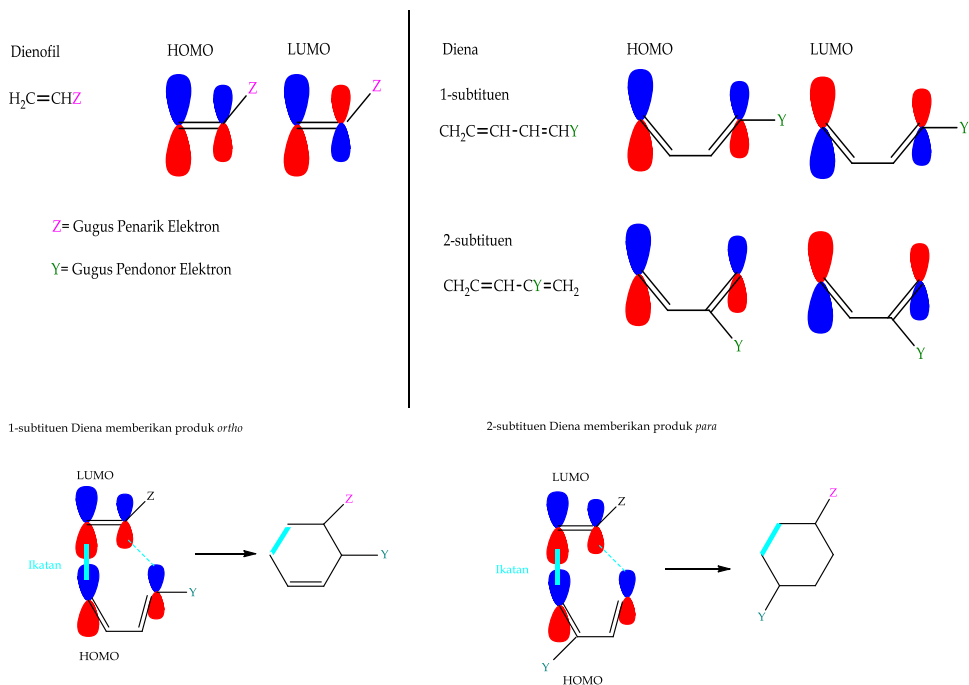
abu-abu tua dan substituen-R pada ikatan rangkap berwarna abu-abu muda. Orbital p pada tampilan adalah bola di atas dan di bawah bidang ikatan sigma. Fase yang berbeda dari orbital ini diberi warna biru dan merah, dan dipisahkan oleh permukaan nodal yang kerapatan elektronnya nol. Keempat orbital π dibentuk oleh tumpang tindih orbital p yang memiliki fasa serupa. Orbital π berenergi terendah, π_1 , memiliki bidang node tunggal, yang merupakan bidang atom diena. Koefisien orbital π di C-2 dan C-3 lebih besar dari koefisien di terminal karbon. Jumlah node yang bertambah sejajar dengan peningkatan energi, dan koefisien orbital pada empat karbon diena juga berubah. Dua orbital π berenergi terendah adalah ikatan. Dua orbital energi yang lebih tinggi, π_3^* dan π_4^* anti ikatan. HOMO adalah π_2 ; LUMO adalah π_3^* .

Substitusi tidak simetris dari diena atau dienofil mengganggu koefisien orbital dengan cara yang tidak simetris. Perhitungan koefisien orbital dalam kasus seperti itu mengarah pada penjelasan yang menarik tentang regioselektivitas yang menjadi ciri kimia Diels-Alder mereka. Situasi yang paling umum menemukan substituen penarik elektron (Z) pada ikatan rangkap dienofilik, dan substituen penyumbang elektron (Y) pada diena. Oleh karena itu, interaksi ikatan akan membuat elektron mengalir dari HOMO diena ke LUMO dienofil. Tidak ada orbital lain yang perlu dipertimbangkan, dan interaksi ikatan awalnya yang paling signifikan diharapkan antara situs-situs yang memiliki koefisien orbital terbesar. Representasi kualitatif dari besaran relatif koefisien orbital terminal untuk orbital HOMO dan LUMO dari alkena (dienofil) dan diena yang disubstitusi dengan cara umum ini diilustrasikan dalam diagram berikut. Data dienofil cukup konsisten, tetapi koefisien diene LUMO menunjukkan variabilitas. Seperti disebutkan di atas, pola diena HOMO dan dienofil LUMOlah yang paling penting. Dengan mengklik diagram, orientasi reaktan yang disukai untuk interaksi ikatan awal akan ditampilkan. Orientasi ini sesuai dengan regioselektivitas yang dilaporkan di atas.

H. Koefisien Terminal Beberapa Frontier Orbital Molekuler

Sifat gabungan dari reaksi sikloadisi [4 + 2] tidak ditiadakan dengan memfokuskan pada situs ikatan awal. Memang, substitusi reaktan yang tidak simetris menyiratkan bahwa perkembangan suprafasial dari dua ikatan σ baru juga tidak simetris (yaitu satu ikatan mungkin hampir terbentuk dalam keadaan transisi, sementara yang lain hanya terbentuk sedikit). Dengan demikian, serangkaian keadaan transisi mulai dari simetris hingga sangat tidak simetris dapat dibayangkan. Keadaan ini berbagi karakteristik umum dari diena yang padat, sangat terorganisir, kompleks suprafasial dengan dienofil, sebagaimana dibuktikan dengan entropi aktivasi negatif yang besar serta volume aktivasi negatif. Persamaan (13) adalah reaksi (E) -1,3-pentadiene dan akrilonitril. Gambar 7 menggambarkan keadaan transisi reaksi Diels-Alder antara (E) -1,3-pentadiene dan akrilonitril. Atom karbon berwarna abu-abu, hidrogen berwarna cyan dan nitrogen berwarna biru. Atom karbon berwarna abu-abu, hidrogen berwarna cyan dan nitrogen berwarna biru. Ikatan parsial antara karbon C1 dan C4 dari diena dan karbon ikatan rangkap dienofil diberi warna merah jambu. Perhitungan menunjukkan bahwa salah satu ikatan parsial ini lebih pendek dari yang lain (2.00 vs 2.28Å), menunjukkan pembentukan ikatan yang tidak simetris namun menyatu. Perhatikan juga konfigurasi endo dari keadaan transisi ini.





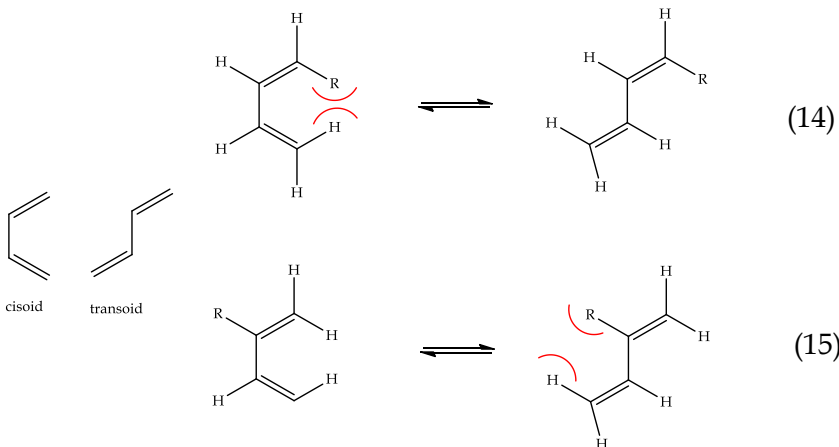
Gambar 7. Reaksi Diels-Alder antara (E)-1,3-pentadiene dan akrilonitril

Dalam banyak kasus, analisis koefisien orbital HOMO dan LUMO ini juga memberikan penjelasan yang baik tentang pengaruh menguntungkan dari katalisis asam Lewis. Dienofil dalam persamaan (12) semuanya diaktivasi oleh gugus karbonil penarik elektron. Asam Lewis kompleks dengan atom oksigen dasar dari fungsi-fungsi tersebut, menjadikannya lebih elektrofilik. Konjugasi dengan ikatan rangkap dienofilik meningkatkan koefisien orbital jauh ke gugus karbonil, dan oleh karena itu memfasilitasi [4 + 2] sikloadisi ke regioisomer terkait. Jika kedua ujung dienofil masing-masing memiliki substituen karbonil, seperti dalam kasus kuinon dan anhidrida, maka katalisis asam Lewis dapat mengubah regioselektivitas sikloadisi.

I. Reaksi Perisiklik dalam Stereokimia

Sudah sangat diketahui bahwa diena hanya bisa masuk

dalam reaksi sikloadisi dengan dienofil dalam bentuk cisoid. Laju reaksi dengan diena rantai terbuka bergantung pada proporsi keseimbangan dari konformer cisoid/transoid, sehingga substituen di dalam diena secara signifikan dapat mempengaruhi laju reaksi tidak hanya karena karakter elektroniknya tetapi dengan pengaruhnya terhadap proporsi relatif dari konformer yang berbeda. Pada contoh butadiena I tersubstitusi- cis I (persamaan 14) kurang reaktif dibanding trans isomer II nya (persamaan 15) karena meruahnya R tidak disukai pada konformasi cisoid. Substituen-2 yang meruah pada diena disukai oleh konformasi cisoid melebihi transoid sehingga diena dalam hal ini menjadi lebih reaktif.



J. Rangkuman

Reaksi perisiklik adalah reaksi poliena terkonjugasi yang berlangsung dengan mekanisme serempak seperti reaksi $\text{S}_{\text{N}}2$ yakni ikatan ikatan lama terputus ketika ikatan baru terbentuk dan semuanya terjadi dalam satu tahapan. Reaksi perisiklik dikarakteristikan oleh suatu keadaan transisi siklik yang melibatkan ikatan ikatan π . Dalam reaksi perisiklik terdapat tiga macam reaksi, yaitu reaksi sikloadisi, reaksi elektrosiklik, dan penatan ulang sigmatropik.

Reaksi perisiklik juga rerjadi dalam proses biologis,

misalnya pada sintesis vitamin D.

Referensi

- Bruckner, R., (Edited by Michael Harmata), M., 2010, *Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, - Verlag Berlin Heidelberg: Springer.
- Fessenden, 1999, *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid Dua*, Jakarta: Erlangga.
- Pine, S.H., 1988, *Kimia Organik Jilid 2*, Bandung: ITB Press.
- Rzepa, H.S, 2009, *Pericyclic Reaction*, London: Department of Chemistry, Imperial College.
- Wikipedia, English, the free encyclopedia, diakses tanggal 29 November 2020.
- Wikipedia Bahasa Indonesia, ensiklopedia bebas, diakses tanggal 30 November 2020

Tautan Video Pembelajaran

https://www.youtube.com/watch?v=DWjlmh_MyZ8

Penugasan Proyek

Lakukan dalam kelompok kerja!

1. Diskusikan dalam kelompok anda senyawa dalam kehidupan sehari-hari yang disintesis berdasarkan reaksi perisiklik! Sajikan dengan mekanisme reaksinya!
2. Modelkan dengan aplikasi Jmol
3. Buatlah materi presentasi dalam video berdurasi 15 s.d 20 menit! Kita tunggu paparan kreatif dari kelompok anda!

Soal Latihan

Petunjuk pengerjaan: Jawablah dengan lengkap dan jelas!

1. Reaksi perisiklik dikenal juga dengan reaksi Diels-Alder, karena yang menemukan yaitu Otto Diels dan Kurt Alder. Reaksi Diels-Alder ini juga dikenal dengan reaksi sikloadisi (4+2). Bagaimana

cara pemanfaatan reaksi Diels-Alder dalam kehidupan sehari-hari?

2. Apakah bisa reaksi Diels-Alder ini bergerak lebih cepat? Jika bisa, bagaimana caranya? Mengapa bisa demikian?
3. Pada penataan ulang sigmantropik, terdapat 3 jenis pergeseran. Apa yang membedakan ketiga pergeseran tersebut?
4. Kapan stereokimia dapat dikatakan produk "endo" dan produk "exo"?
5. Apa yang terjadi jika komponen dari reaksi sikloadisi secara tidak simetris itu diganti?

Soal Tes Formatif

1. Reaksi retro Diels-Alder dapat berlangsung secara...
 - A. serentak
 - B. reversibel
 - C. preparatif
 - D. fotokimia
2. Orbital-orbital fasa yang Akan berada dalam keadaan anti ikatan yang tolak menolak.
 - A. berikatan
 - B. sama
 - C. nisbi
 - D. berbeda
3. Reaksi elektrosiklik merupakan reaksi pembukaan cincin suatu senyawa siklik dan membentuk....
 - A. diena
 - B. triena
 - C. poliena
 - D. siklobutana
4. Faktor-faktor berikut tidak mempengaruhi reaksi perisiklik, kecuali....
 - A. perubahan pelarut
 - B. inisiator radikal
 - C. pengaruh secara fotokimia
 - D. pereaksi mengutub

5. Berikut ini adalah jenis-jenis utama dari reaksi perisiklik, **kecuali....**
 - A. reaksi nukleofilik
 - B. reaksi sikloadisi
 - C. reaksi elektrosiklik
 - D. penataan ulang sigmatropik
6. Berikut ini adalah dienofil pada suatu sikloadisi $[4 + 2]$, **kecuali....**
 - A. alkana
 - B. alkena
 - C. alkuna
 - D. karbonil
7. Reaksi sebaliknya dari Diels-Alder yang membentuk kembali diena dan dienofilnya disebut....
 - A. reaksi sikloadisi
 - B. reaksi elektrosiklik
 - C. penataan ulang sigmatropik
 - D. reaksi retro Diels-Alder
8. Penghadapletakan cuping-cuping orbital yang berlawanan fasadalam keadaan anti ikatan merupakan akibat dari....
 - A. gerakan disrotatori
 - B. gerakan konrotatori
 - C. reaksi elektrosiklik
 - D. hibridisasi
9. Tipe sikloadisi berikut ini yang diramalkan berlangsung dengan mudah bila dipanasi adalah....
 - A. $[6 + 2]$
 - B. $[6 + 4]$
 - C. $[8 + 2]$
 - D. $[8 + 4]$
10. Sumber vitamin D adalah ergosterol yang disinari, yang lazim ditambahkan ke dalam susu. Ergosterol dapat diperoleh dari sumber-sumber berikut ini, **kecuali....**
 - A. jamur ergot
 - B. ragi
 - C. minyak kedelai
 - D. beras merah

OPTIMASI MOLEKUL/SPEZI REAKSI UNTUK MENG GAMBAR DIAGRAM ENERGI REAKSI ORGANIK

Mekanisme reaksi adalah suatu alur yang menjelaskan tahap-tahap reaksi berlangsung. Telaah terhadap mekanisme reaksi dapat dipelajari dari beberapa data, yaitu struktur hasil reaksi, data kinetika, penggunaan isotop dan prasyarat stereokimia. Analisis struktur hasil reaksi pada prinsipnya adalah mengidentifikasi struktur sesungguhnya dari senyawa hasil reaksi. Untuk elucidasi struktur pada perkembangan kimia organik sekarang ini dapat ditempuh melalui banyak cara seperti kromatografi gas-spektroskopi massa, spektrofotometer IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, spektrofotometer UV, dan penetapan sifat fisik. Metode terpilih sangat ditentukan oleh karakter produk reaksi yang diharapkan. Pemurnian hasil reaksi penting untuk dilakukan agar mempermudah analisis yang dilakukan.

Setiap konfigurasi atom selama proses perubahan dari reaktan menjadi produk berhubungan dengan energi yang dinyatakan dalam diagram energi. Dalam suatu reaksi, molekul reaktan saling mendekat dan mulai terjadi perubahan struktur molekul diikuti peningkatan energi. Energi potensial bertambah hingga tercapai struktur yang memiliki energi maksimum, disebut keadaan transisi. Perubahan terus terjadi hingga terbentuk produk diikuti dengan penurunan energi.

Kimia komputasi telah banyak diaplikasikan untuk mengungkap keadaan transisi suatu reaksi. Perhitungan kimia komputasi dan visualisasi struktur molekul keadaan transisi dapat membantu memecahkan permasalahan yang sulit diungkap dari penelitian eksperimen. Metode untuk menentukan keadaan transisi adalah **ab initio**, semi empiris, atau **density functional theory (DFT)** yang terdapat pada program **Gaussian 98**, **MOPAC 93**, atau **Hyperchem**.

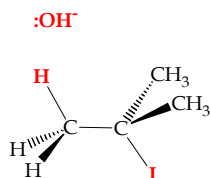
Metode kimia komputasi secara garis besar dibedakan atas mekanika molekular dan metode struktur elektronik. Mekanika molekular didasarkan pada mekanika klasik dan digunakan untuk menentukan sifat senyawa yang memiliki massa molekul besar. Metode struktur elektronik dapat berupa **ab initio**, semiempiris dan **DFT (Density Functional Theory)**, ketiga metode menentukan sifat senyawa yang didominasi oleh peran elektronik (Pranowo, 2004).

Reaksi kimia pada prinsipnya adalah peristiwa pemutusan ikatan lama dan pembentukan ikatan baru. Mekanisme reaksi menjelaskan tahapan pemutusan dan pembentukan ikatan yang ditentukan oleh sifat elektronik molekul spesi reaksi, karenanya metode kimia komputasi yang tepat untuk menjelaskan mekanisme reaksi adalah metode struktur elektronik. Metode **ab initio** paling baik dalam analisis sifat senyawa dibandingkan dengan metode semiempiris maupun mekanika molekular, tetapi diperlukan waktu dan kemampuan komputer tinggi. Sifat senyawa seperti muatan atom neto, dipol, spektra UV, NMR dan IR dapat ditentukan. Keberhasilan metode ini ditentukan oleh ketepatan dalam memilih himpunan basis.

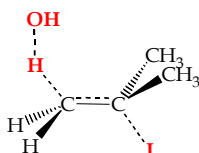
Mekanisme reaksi organik dapat didalami dengan mengoptimasi spesi reaksi dari molekul pereaksi, keadaan transisi, hasil antara dan produk reaksi. Data energi yang diperoleh dapat digunakan untuk menggambarkan diagram energi mekanisme suatu reaksi.

Optimasi struktur reaktan, zat antara, keadaan transisi, dan senyawa produk dengan kimia komputasi. Beberapa program aplikasi dapat menjadi pilihan seperti HyperChem, Gaussian, Jmol dan sebagainya. Tentu dimulai dari menggambar struktur spesi reaksi pereaksi misal eliminasi t-butil Iodida dengan basa kuat OH⁻ maka yang digambarkan adalah struktur berikut:

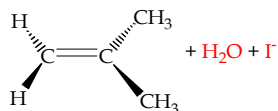
Reaktan



Keadaan Transisi



Produk Reaksi



Pemilihan basis set sangat menentukan hasil perhitungan mekanika kuantum. Untuk latihan optimasi dilakukan dengan metode perhitungan semi empiris. Jika ingin lebih mendalam dapat menggunakan metode yang lain seperti B3LYP dan varisasi basis set yaitu : STO-3G, STO-3G*, 3-21G, 3-21G*, 6-31G. Hasil perhitungan dicatat untuk parameter energi pembentukan, energi total, muatan atom, panjang ikatan dan sudut ikatan tertentu.

Tutorial aplikasi dapat diikuti di <https://blogchem.com>
<https://blogchem.com>

Referensi

Pranowo, H.D., 2004. *Kimia Komputasi*. Pusat Kimia Komputasi Indonesia-Austria, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

Tautan

<https://blogchem.com>

Matakuliah kimia organik fisik membahas tentang mekanisme reaksi organik dengan pendekatan fisika, kinetika, termodinamika dan sifat-sifat intramolekular yang ikut menentukan jalan suatu reaksi. Modul ini menjadi salah satu bahan ajar yang membantu mahasiswa mempelajari konsep sifat-sifat intramolekular, energetika, kinetika, katalisis, dan stereokimia dalam kaitannya dengan mekanisme reaksi organik serta aplikasi konsep green chemistry dalam proses reaksi organik. Reaksi substitusi, radikal bebas, eliminasi, adisi, dibahas berdasarkan aspek mekanisme, stereokimia, kinetika, dan energetika reaksi. Keterampilan menggunakan aplikasi kimia untuk pemodelan mekanisme reaksi memperkuat kemampuan representasi.

Salah satu kendala yang dihadapi mahasiswa dalam mata kuliah kimia organik fisik adalah materi perkuliahan yang bersifat abstrak, utamanya terkait stereokimia dan mekanisme reaksi. Diperlukan kemampuan multi representasi dalam proses belajar mahasiswa. Untuk itu dirancang modul digital pembelajaran yang dapat menguatkan kemampuan representasi mahasiswa dalam pembelajaran berbasis proyek.

Modul digital dirancang untuk memenuhi kebutuhan sumber belajar mahasiswa agar mahasiswa dapat belajar mandiri dan berkolaborasi dalam menyelesaikan proyek yang dirancangnya. Modul ini juga dilengkapi dengan video pembelajaran, soal-soal tes formatif pilihan ganda dan pemodelan reaksi dengan aplikasi kimia.

**Edy Cahyono | Nanik Wijayati | Samuel Budi Kusumawardhana
Sri Mursiti | Dante Alighiri | Kasmui | Harjono**



Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan.
Hak Penerbitan pada Unnes Press
Dicetak oleh Unnes Press
Jl. Kelud Raya No.2 Semarang 50232 Telp./Fax. (024)8415032

ISBN 978-602-285-263-6



9 786022 852636