

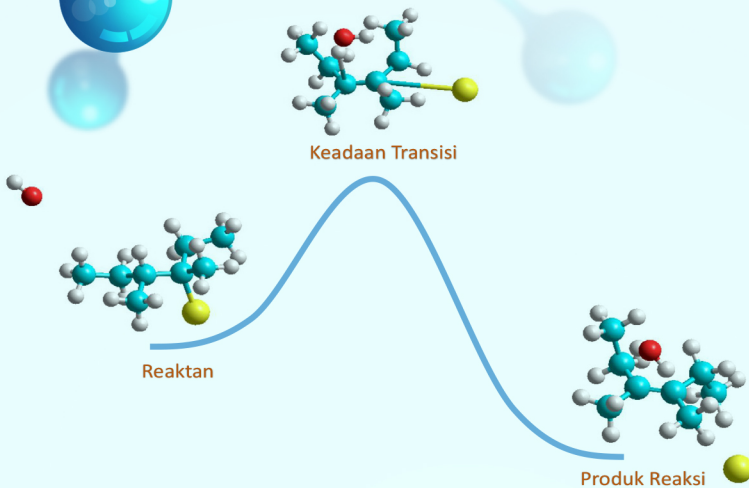
ISBN 978-602-285-263-6  
e-ISBN 978-602-285-264-3



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 4

## REAKSI ADISI

### Capaian Pembelajaran

#### Capaian Pembelajaran Mata Kuliah (CPMK)

- 1) Menganalisis mekanisme reaksi organik berdasar konsep sifat-sifat intramolekuler, energetika, kinetika, katalisis dan stereokimianya
- 2) Terampil menggunakan program aplikasi kimia untuk menjelaskan mekanisme reaksi organik

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

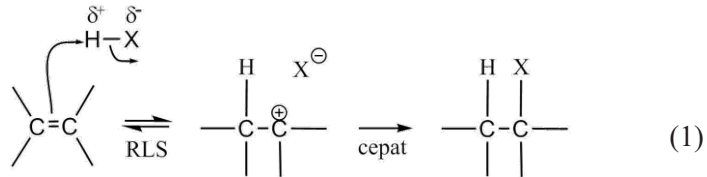
#### Sub CPMK

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

### A. Pendahuluan

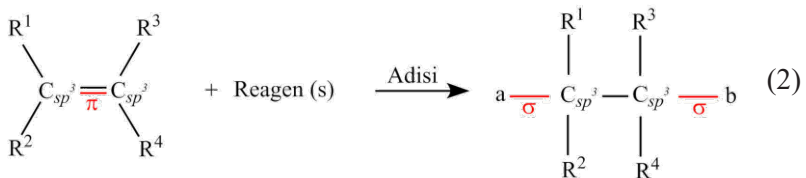
Reaksi Adisi merupakan Reaksi Penggabungan dua atau lebih molekul menjadi sebuah molekul yang lebih besar dengan disertai berkurangnya ikatan rangkap dari salah satu molekul yang bereaksi akibat adanya penggabungan. Biasanya satu molekul yang terlibat mempunyai ikatan rangkap. Reaksi ini hanya terjadi hidrokarbon tak jenuh (alkena dan alkuna). Seperti halnya reaksi adisi terjadi pada hidrokarbon tak jenuh seperti alkena dan alkuna ini merupakan reaksi adisi elektrofilik, sedangkan adisi nukleofilik terjadi pada senyawa keton dan aldehyd. Reaksi Adisi terjadi jika senyawa karbon yang mempunyai ikatan rangkap menerima atom atau gugus atom lain sehingga ikatan rangkap berubah menjadi ikatan tunggal. Reaksi adisi terjadi dari ikatan tak jenuh (ikatan rangkap) menjadi ikatan jenuh (ikatan tunggal). Molekul tak jenuh dapat menerima tambahan atom atau gugus dari suatu pereaksi.

Dua contoh pereaksi yang mengadisi pada ikatan rangkap adalah brom dan hidrogen. Adisi brom biasanya merupakan reaksi cepat, dan sering dipakai sebagai uji kualitatif untuk mengidentifikasi ikatan rangkap dua atau rangkap tiga. Reaksi adisi secara umum dapat digambarkan sebagai berikut:



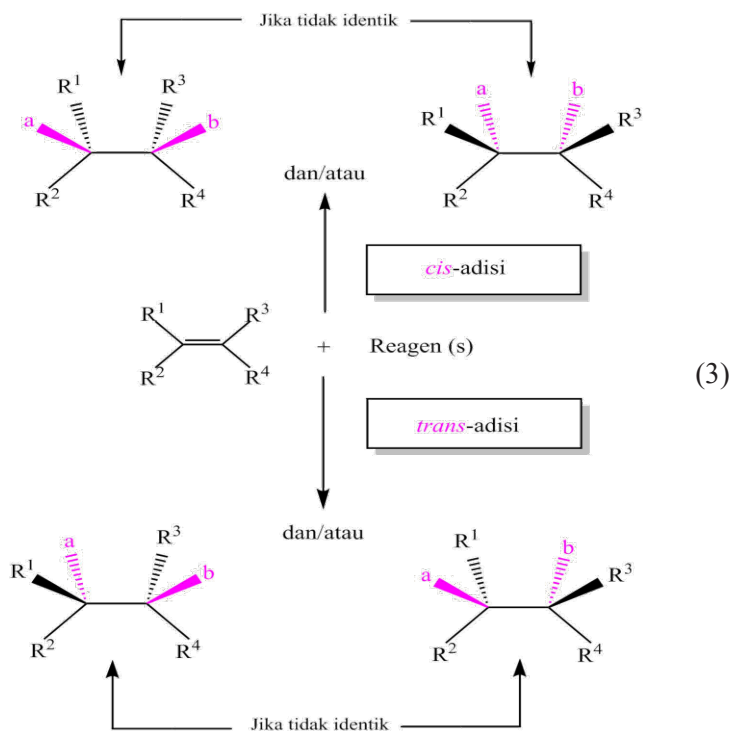
Reaktivitas : HI > HBr > HCl >> HF (asam lebih kuat = elektrofil baik )

Pada dasarnya reaksi adisi adalah Reaksi penggabungan dua atau lebih molekul menjadi sebuah molekul yang lebih besar dengan disertai berkurangnya ikatan rangkap dari salah satu molekul yang bereaksi akibat adanya penggabungan. Dalam hal ini elektrofilik merupakan suatu istilah dalam kimia untuk reagen yang tertarik pada elektron, umumnya elektrofil merupakan suatu zat bermuatan positif yang mudah mendekati suatu pusat gugus yang kaya electron. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwasannya reaksi adisi elektrofilik terjadi apabila gugus yang pertama menyerang suatu ikatan rangkap pereaksi elektrofil. Reaksi adisi elektrofilik ditemukan pada senyawa C yang mengandung ikatan rangkap antara dua atom C seperti alkena dan alkuna.



## 1. Konsep *cis*- dan *trans*- adisi

Adisi fragmen pada ikatan rangkap C=C akan menghasilkan dua produk yang berbeda. Jika dua fragmen tersebut ditambahkan ke ikatan rangkap C=C pada sisi yang sama akan menghasilkan senyawa *cis*, sedangkan jika ditambahkan pada sisi yang berlawanan akan menghasilkan produk *trans*. Istilah adisi *cis* dan adisi *trans* digunakan jika hasil adisi adalah asiklik.



## 2. Sterokimia dan stereoselektif

### a. Isomer, diastereoisomer/enantiomer dan kiralitas

Molekul dengan rumus empiris yang sama bisa identik atau isomer. Isomer berbeda dalam susunan atom penyusunnya ini disebut dengan isomer struktur atau disebut stereoisomer jika mempunyai atom C chiral. Stereoisomer yang terkait satu sama lain sebagai gambar dan bayangan cermin nonsuperimposable adalah



enantiomer; jika tidak, mereka adalah diastereomer. Diastereomer yang mengandung beberapa stereosenter tetapi berbeda dalam konfigurasi hanya satu stereocenter yang disebut epimer.

Konformer seperti *gauche*- dan *anti*-butane atau *chair* dan *twist-boat* sikloheksana akan dianggap sebagai diastereomer satu sama lain. Namun, dalam kebanyakan kondisi, konformer ini saling bertukar begitu cepat sehingga butana dan sikloheksana dianggap spesies tunggal dan bukan campuran stereoisomer. Hanya molekul yang berbeda dari bayangan cermin mereka memiliki enansiomer.

### **b. Kemo, diastereo- dan enantioselektivitas**

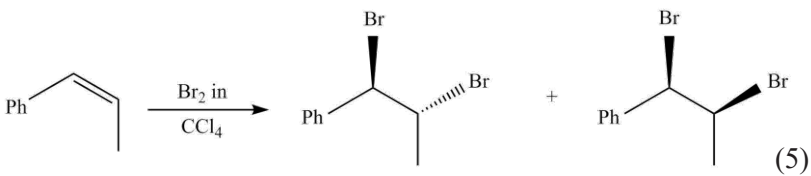
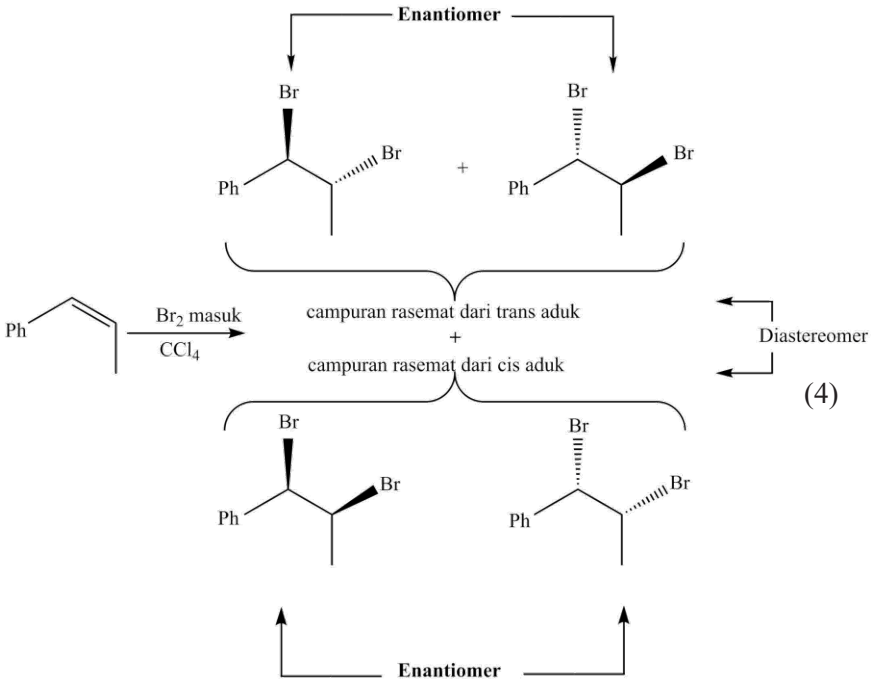
Kemoselektivitas adalah memilih untuk dapat mereaksikan salah satu gugus fungsional dari dua gugus yang berada pada satu molekul. Gugus pelindung tersebut ditambahkan ke dalam molekul melalui modifikasi kimia pada suatu gugus fungsi untuk mencapai kemoselektivitas pada reaksi kimia selanjutnya.

Reaksi yang secara khusus memberikan salah satu dari beberapa stereoisomer yang merupakan bayangan cermin disebut stereoselektif. Reaksi stereoselektif adalah reaksi dimana terdapat pilihan jalur, tapi stereoisomer produk terbentuk karena jalur reaksi yang menjadi lebih menguntungkan atau disukai daripada jalur lain yang tersedia. Jika stereoisomer yang bukan merupakan bayangan cermin adalah diastereomer, sehingga ada istilah reaksi diastereoselektif dan diastereoselektivitas. Ketika stereoisomer yang merupakan bayangan cermin adalah enansiomer, sehingga ada reaksi enansioselektif, atau enansioselektivitas. Reaksi stereospesifik adalah reaksi dimana stereokimia reaktan sepenuhnya menentukan stereokimia produk tanpa pilihan.

#### *Contoh:*

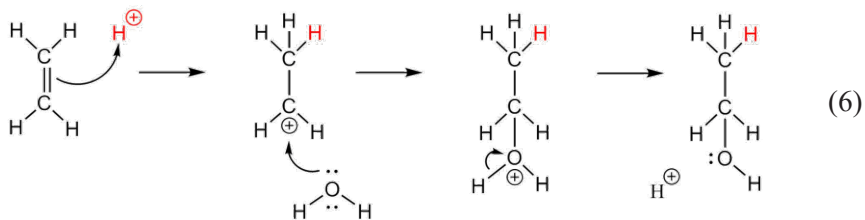
Brominasi alkena merupakan salah satu contoh reaksi stereospesifik. Kedua karbon terikat ke salah satu bromida kemudian bromida lain datang melalui bagian belakang

menyerang salah satu karbon. Hidrogenasi alkena selalu stereoselektif. Jika terdapat gugus metil atau tertbutil lebih disukai bentuk trans.



## B. Mekanisme Reaksi Adisi Elektrofilik Pada Ikatan Ganda C=C

Pada senyawa alkena terdapat elektron  $\pi$  yang letaknya lebih jauh dari inti dibanding elektron pada ikatan  $\sigma$ , sehingga lebih mudah diserang oleh suatu elektrofil. Elektron  $\pi$  adalah suatu nukleofil lemah. Mekanisme reaksi adisi dari air terhadap etilen, suatu alkena sederhana.



Tahapan reaksi

Serangan elektrofil terhadap ikatan  $\pi$  membentuk suatu karbokation

Serangan nukleofil terhadap karbokation

Dalam hal ini dapat disimpulkan bahwasannya dasar untuk memahami reaksi adisi elektrofilik HX (halida asam) pada alkena adalah: alkena dapat bertindak sebagai nukleofil dalam reaksi polar. Ikatan rangkap karbon-karbon kaya akan elektron dan dapat disumbangkan kepada spesies elektrofilik. Oleh karenanya dapat disimpulkan bahwa Materi penting dalam memahami reaksi adisi elektrofilik, yaitu sebagai berikut :

- a. Adisi elektrofilik pada alkena asimetris akan menghasilkan karbokation yang lebih tersubstitusi yang kemudian dengan cepat bereaksi dengan nukleofil menghasilkan produk akhir.
- b. Urutan stabilitas karbokation adalah: karbokation tersier > sekunder > primer > metil.

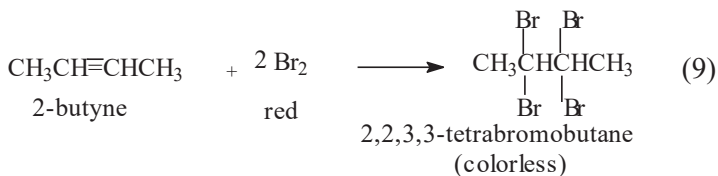
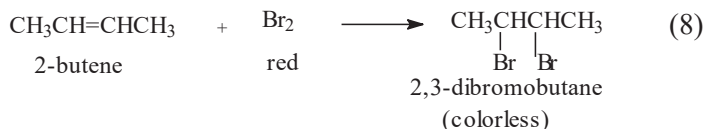
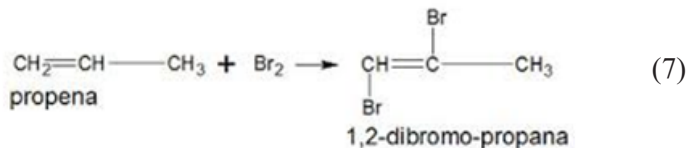
### 1. Reaksi Adisi dengan Halogen

Reaksi adisi dengan brom digunakan untuk membedakan senyawa alkena ( $C = C$ ) dengan sikloalkana. Hal ini karena kedua senyawa mempunyai isomer fungsional (rumus molekul sama, tetapi gugus fungsi berbeda). Pengamatan reaksinya dengan membedakan warna dari brom yaitu merah coklat. Alkena dapat bereaksi dengan brom sehingga warna merah coklat dari brom hilang menjadi tidak berwarna. Akan tetapi, sikloalkana tidak

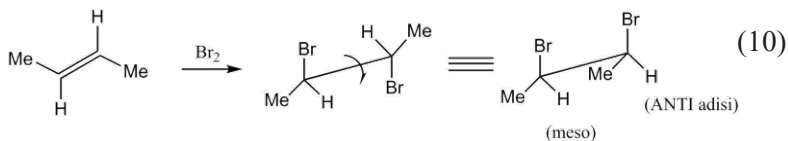
bereaksi dan warna merah coklat dari brom tetap.

Alkena + brom → bereaksi, warna merah coklat dari brom hilang  
Sikloalkana + brom tidak bereaksi, warna merah coklat dari brom tetap.

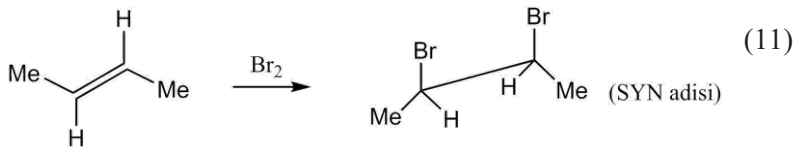
Contoh :



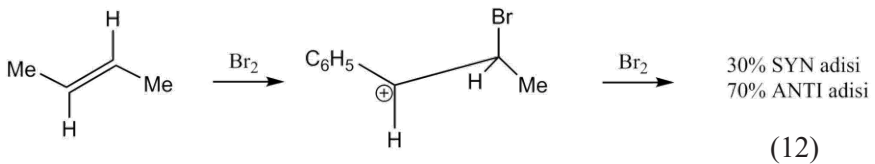
Adisi senyawa trans-2-butena dengan brom, hampir semua stereoselektif ANTI, kedua atom brom akan masuk dari dua sisi yang berlawanan, Produknya adalah meso dibromide simetrik.



Jika penambahan atom brom dari sisi yang sama, akan menghasilkan dibromide asimetrik, hal ini yang disebut dengan Adisi SYN.

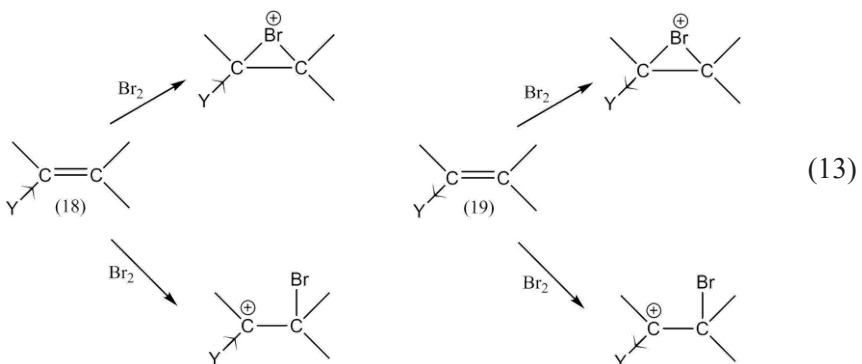


Reaksi adisi senyawa *trans*-1-fenilpropena, memungkinkan terbentuknya karbokation jenis benzil yang menghasilkan stereoselektivitas ANTI jauh lebih rendah (70%) daripada adisi *trans*-2-butena (hampir 100%).

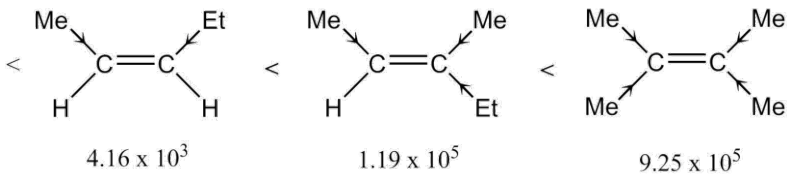
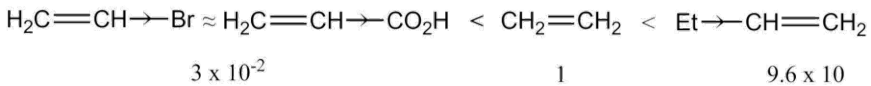


### Pengaruh gugus terhadap laju reaksi adisi

Zat antara akan bermuatan positif pada reaksi adisi brom, baik itu ion bromonium atau karbokation. Keadaan transisi ini merupakan tahap penentu laju, karena termantapkan oleh gugus ganti penyumbang electron. Gugus ganti ini akan mempecepat laju adisi elektrofil, hal ini berlaku sebaliknya jika gugus ganti adalah penarik elektron.

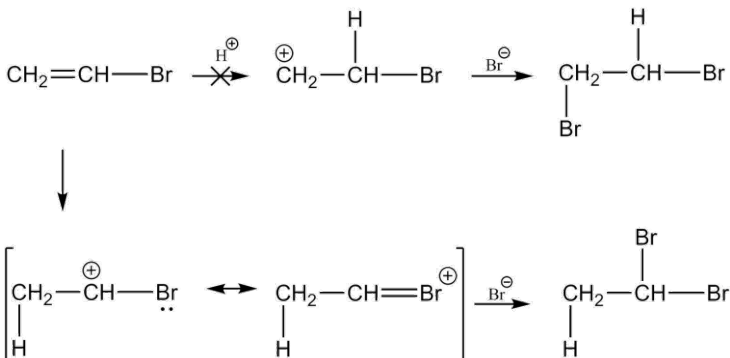


Pada kondisi analog dalam eksperimen laju reaksi adalah sebagai berikut:

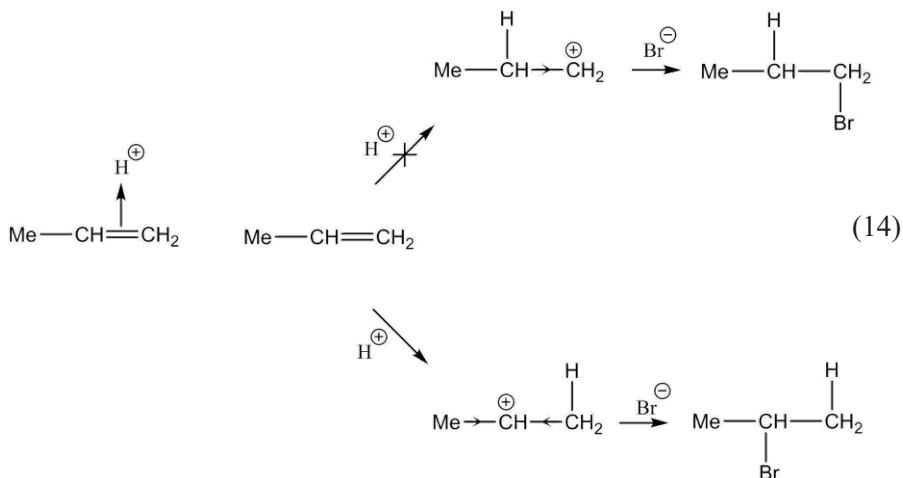


## 2. Adisi dengan Hidrogen Halida (Hidrohalogenasi).

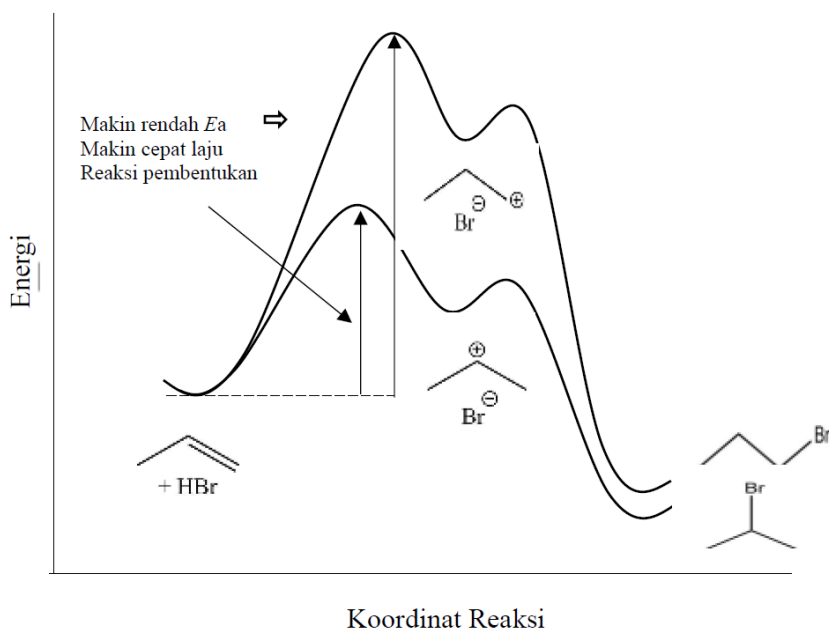
Bila elektrofil yang ditambahkan, tidak seperti halogen, tak simetrik, seperti halnya alkena tak simetrik. Hal ini terjadi dalam kasus hidrogen halida, yang urutan sifat adisi pada alkena adalah  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ , sesuai dengan urutan kuat asamnya. Adisi proton ke alkena berperan sebagai penentu laju reaksi, diikuti serangan nukleofil  $\text{Hal}^-$  yang menyempurnakan reaksi adisi. Pada mekanisme adisi elektrofilik, elektron  $\pi$  yang memulai serangan terhadap elektrofil membentuk karbokation yang stabil. Selanjutnya Nukleofil menyerang karbokation untuk membentuk produk. Karena serangan awal dilakukan oleh electron  $\pi$  terhadap sebuah elektrofil, maka adisi  $\text{HX}$  pada alkena disebut reaksi adisi elektrofil (menyukai electron).



Karbokation sekunder lebih mantap daripada karbokation primer. Hal ini bisa dilihat dari reaksi adisi propena berikut. Produk dari adisi senyawa propena dengan HBr adalah 2-bromopropana > 1-bromopropana.



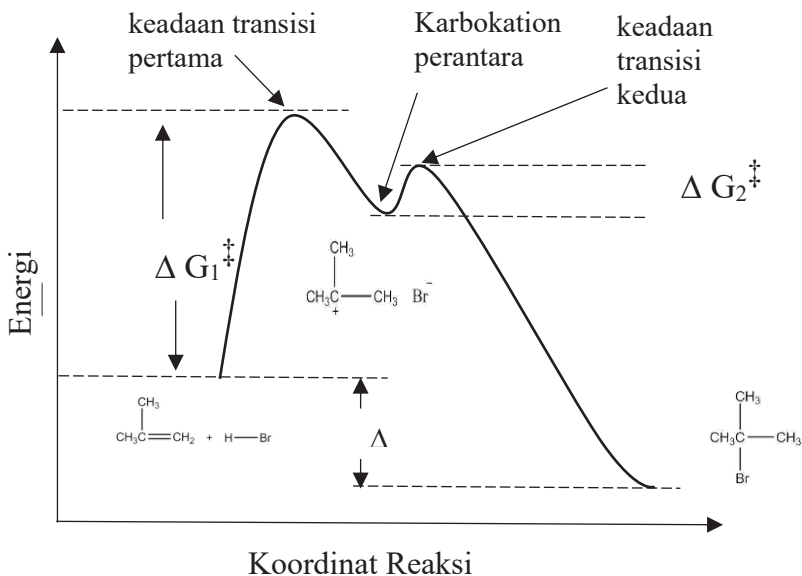
Pada contoh diatas terdapat mekanisme laju reaksi yang terjadi pada reaksi yang disebut dengan diagram energy reaksi adisi elektrofilik. Pada dasarnya Diagram Energi reaksi adisi elektrofilik memiliki dua puncak transition state yang dibatasi oleh pembentukan intermediet karbokation. Tingkat energi intermediet lebih tinggi dibandingkan tingkat energi alkena awal, tetapi keseluruhan reaksi adalah eksergonik ( $\Delta G^0$  bernilai negatif). Tahap pertama, protonasi alkena menghasilkan intermediet kation, berjalan relatif lambat. Akan tetapi sekali terbentuk, karbokation tersebut dengan cepat bereaksi dengan nukleofil dan menghasilkan produk akhir reaksi adisi.



Gambar 1. Diagram reaksi adisi 1-propena dengan HBr

Selain adanya diagram energi pada reaksi adisi elektrofilik ini juga menganut Aturan Markovnikov, dimana dalam hal ini aturan markovnikov menyatakan bahwa dengan penambahan asam protik HX pada alkena, menyebabkan hidrogen asam (H) terikat pada atom karbon dengan substituen alkil yang lebih sedikit, dan halida (X) terikat pada atom karbon dengan substituen alkil lebih banyak). Atau, aturan tersebut dapat dinyatakan dengan hidrogen asam ditambahkan ke atom karbon yang memiliki jumlah atom hidrogen lebih banyak (kaya atom hidrogen) sedangkan halida (X) ditambahkan ke atom karbon dengan yang jumlah atom hidrogennya sedikit (miskin atom hidrogen).





Gambar 2. Diagram energi reaksi adisi elektrodilil HBr pada 2-metilpropena

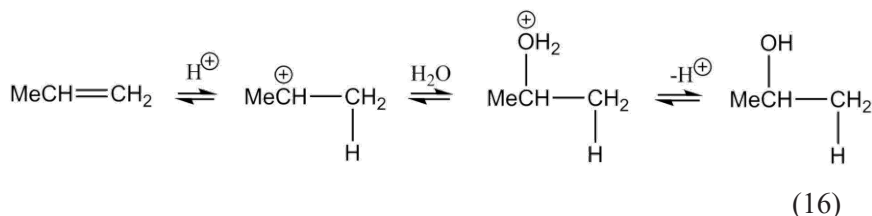
Dasar kimia dari Kaidah Markovnikov adalah pembentukan karbokation yang paling stabil selama proses adisi. Adisi ion hidrogen untuk satu atom karbon pada alkena menghasilkan muatan positif pada atom karbon lainnya, sehingga terbentuk karbokation intermediet. Atom H dari HX akan terikat pada atom C yang berikatan rangkap yang mengikat H lebih banyak atau atom H dari HX akan terikat pada atom C yang berikatan rangkap yang mengikat gugus alkil yang lebih sederhana. Atom X akan cenderung terikat pada atom karbon yang mengikat gugus alkil yang lebih panjang (kecuali bila ada pengaruh gugus lain yang berpengaruh terhadap muatan atom C pada ikatan rangkap). Inti dari aturan markovnikov ini adalah bahawasannya pada reaksi adisi HX pada alkena, hidrogen menyerang karbon yang kurang tersubstitusi, sedangkan X menyerang karbon yang lebih tersubstitusi.

### 3. Hidrasi alkena

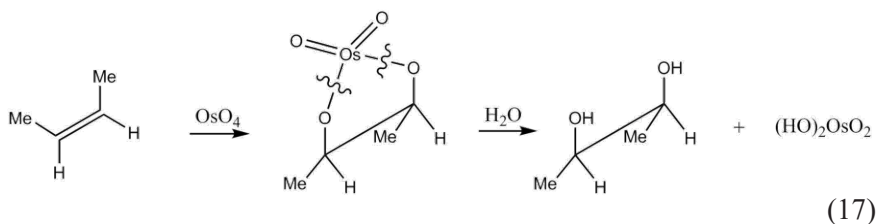
Hidrasi terkatalis asam suatu alkena merupakan kebalikan dehidrasi terkatalis asam. Dalam larutan asam kuat (seperti asam sulfat pekat), jika air ditambahkan ke ikatan rangkap akan menghasilkan senyawa alkohol. Contoh reaksi hidrasi propena akan menghasilkan senyawa 2-propanol.



Pembentukan zwitter karbokation, baik langsung atau lewat kompleks phi, ini yang menentukan laju dan orientasi dari adisi Markovnikov. Peristiwa ini yang dapat menerangkan terjadinya stereoselektivitas ANTI, akan tetapi tergantung dari alkena dan kondisi reaksi.

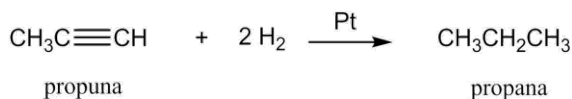
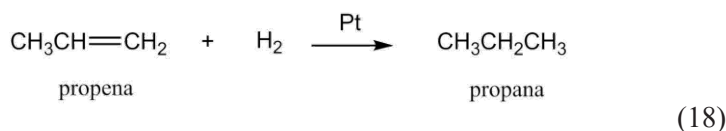


Pada reaksi cis-2-butena dengan osmium tetroksida (OsO<sub>4</sub>) dapat menghasilkan senyawa meso-1,2-diol. Pada reaksi ini reaksi adisi menghasilkan senyawa ester osmat siklik yang ikatan Os-O nya dapat diputus dengan mudah (hidrolitik menghasilkan senyawa diol. terjadi hidroksilasi.

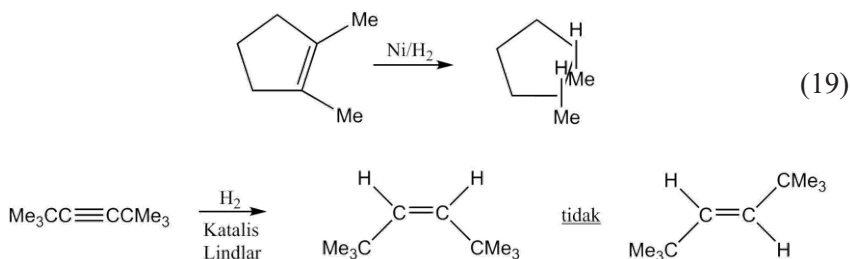


#### 4. Hidrogenasi

Adisi katalitik gas hidrogen ke alkena atau alkuna adalah suatu reaksi reduksi senyawa yang mempunyai ikatan phi.

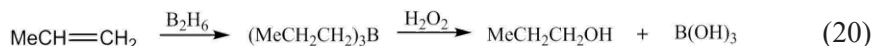


Alkuna sering dapat direduksi secara selektif menjadi alkena dengan menggunakan katalis Lindlar [Pd pada  $\text{CaCO}_3$ ]. Stereoselektivitas SYN terjadi dalam reaksi ini, meskipun menghasilkan *cis*-alkena yang secara termodinamik kurang mantap, karena lebih berdesakan dibandingkan yang *trans*-alkena.

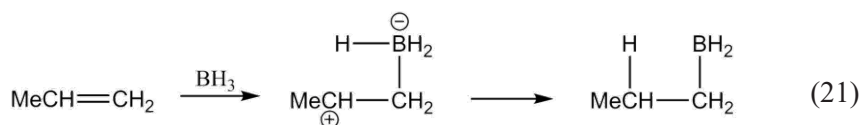


## 5. Regioselektif Hidroborasi asimetrik pada alkena

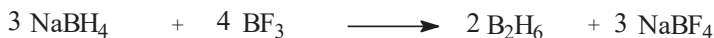
Hidrasi *anti*-Markovnikov alkena dapat dilakukan secara tidak langsung dengan penambahan B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (hidroborasi) diikuti oksidasi trialkilboron dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> basa. Diborana (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) adalah gas yang toksik yang dibuat dari reaksi sodium borohidrida dengan Boron trifluorida.

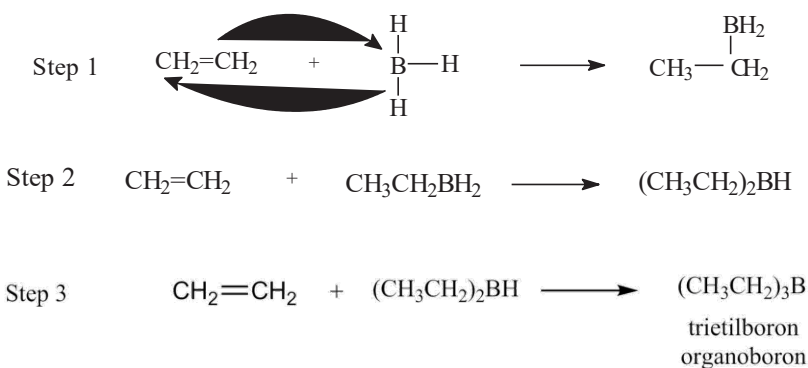


Diborana terbentuk (*in situ* atau secara terpisah; dari NaBH<sub>4</sub> dan Et<sub>2</sub>O..BF<sub>3</sub>) dan kemungkinan mengkompleks sebagai BH<sub>3</sub> monomer dengan pelarut eter yang dipergunakan dalam reaksi. BH<sub>3</sub> merupakan asam Lewis dan ditambahkan pada atom karbon pada alkena (adisi Markovnikov); adisi sempurna dengan alih hidrida ke atom karbon tetangga yang terkutub positif.

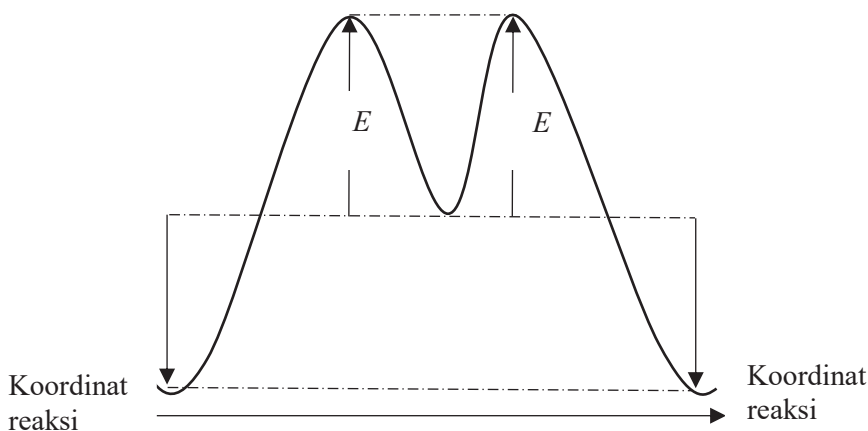


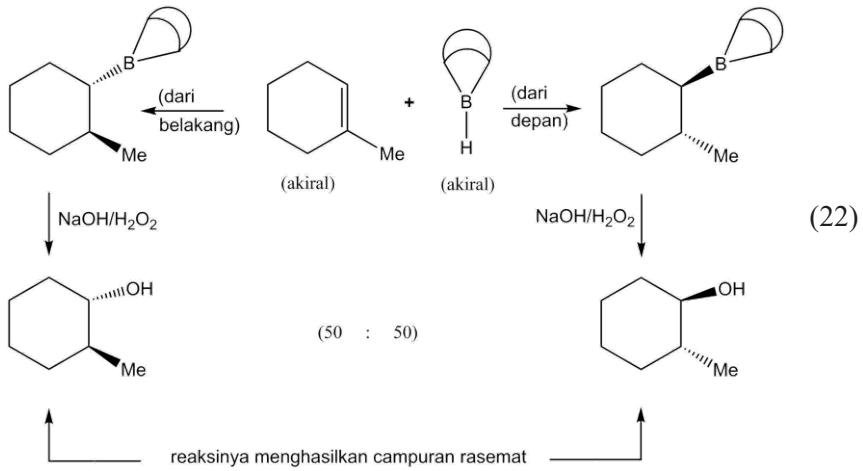
Adisi BH<sub>3</sub> agak bersifat siklik karena secara menyeluruh terjadi stereoselektif SYN. Dalam hal ini RBH<sub>2</sub> yang pertama terbentuk akan bereaksi lebih lanjut dengan alkena menghasilkan trialkilboron, R<sub>3</sub>B. pada oksidasi dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> terjadi pemutusan ikatan C-B, dan terbentuklah alcohol. Secara keseluruhan merupakan hidrasi *anti*-Markovnikov yang cenderung bersifat stereoselektif SYN.





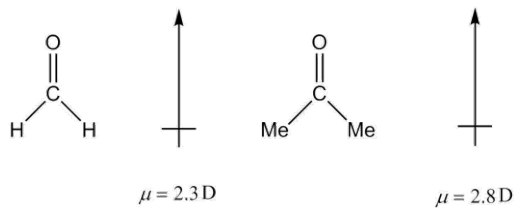
Hidroborasi alkena unsimetris sehingga menghasilkan monoalkilboran (penambahan H–BH<sub>2</sub>), dialkilboranes (penambahan H–BHR), atau trialkilboranes (tambahan H–BR<sub>2</sub>), yang merupakan produk anti-Markovnikov yang khas. Oleh karena itu, urutan reaksi hidroborasi / oksidasi / hidrolisis menyebabkan penambahan anti-Markovnikov dari H<sub>2</sub>O menjadi tidak simetris alkena tersubstitusi.



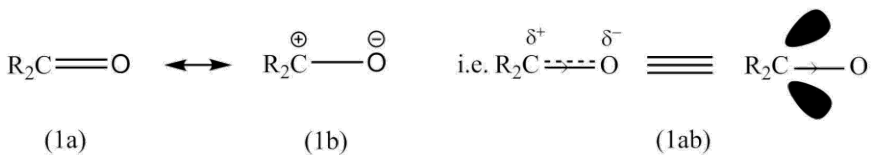


### C. Mekanisme Reaksi Adisi Pada Senyawa Karbonil (C=O)

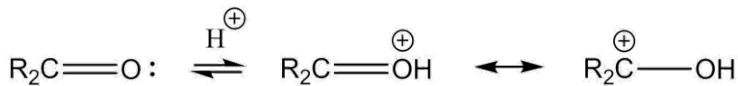
Gejala momen dwikutub ditunjukkan pada senyawa karbonil karena atom oksigen pada gugus C=O lebih elektronegatif daripada atom karbonnya.



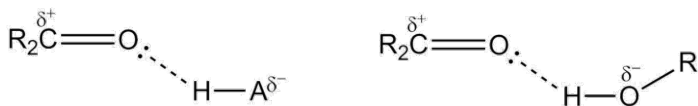
Sebagaimana gejala induksi C-O dalam ikatan sigma yang menghubungkan dua atom, electron phi yang lebih mudah terkutupakan juga ikut terpengaruh, sehingga gugus karbonil dinyatakan sebagai struktur hibrida.



Adisi ikatan C=O berbeda dengan adisi ikatan C=C. Kalau adisi ikatan C=C diawali dengan serangan elektrofil saja, sedangkan pada adisi C=O, karena adanya sifat dwi kutubnya, serangan elektrofil (E) pada oksigennya maupun serangan nukleofil (Nu) pada karbon. Protonasi akan meningkatkan sifat positif dari atom karbon karbonil sehingga memudahkan serangan nukleofil terhadapnya.



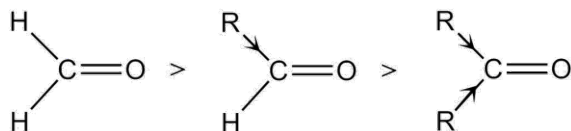
Pengaktifan juga dapat melalui ikatan hidrogen suatu asam, bahkan juga dapat dengan pelarut hidroksilat ke atom karbonil.



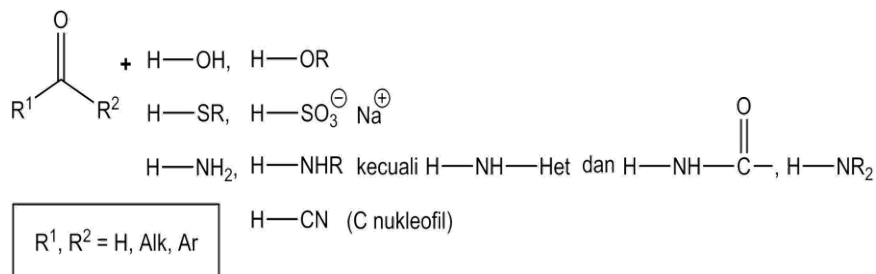
Jika mekanisme pengaktifan tidak ada, maka nukleofil lemah seperti H<sub>2</sub>O, akan bereaksi lambat, sedangkan nukleofil kuat seperti CN<sup>-</sup>, tidak memerlukan mekanisme tersebut.

### Struktur dan Kereaktifan

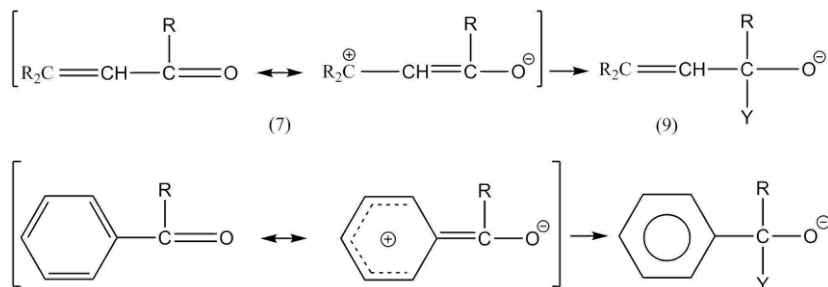
Pada penambahgugusan nukleofil sederhana (Nu-) adalah sebagai tahap penentu laju, maka sifat positif atom karbon karbonil menjadi berubah ke keadaan transisi, sehingga adanya gugus R sebagai pendonor electron akan menurunkan laju reaksi adisi demikian juga sebaliknya, adanya gugus penarik electron akan mempercepat laju reaksi.



Pada umumnya senyawa karbonil bereaksi dengan nukleofil berikut:



Gugus R yang bergugus C=O terkonjugasi dengan C=C akan terjadi persaingan dengan adisi 1,4. Hal ini bisa dilihat pada reaksi dengan cincin benzene, akan menunjukkan reaksi lebih lambat jika dibandingkan dengan analog senyawa jenuhnya. Hal ini karena adanya pemantapan lewat delokalisasi pada senyawa karbonil.



Pada contoh di atas, laju reaksi dipengaruhi oleh efek sterik dan efek elektronik, akan tetapi pada senyawa di bawah ini hanya terlihat efek elektronik saja.



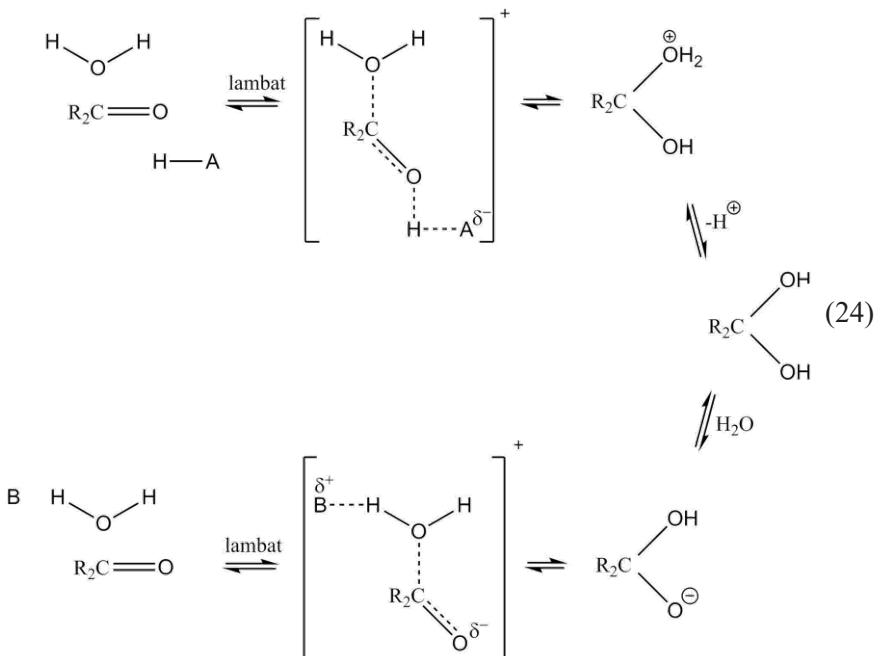


## 1. Pembentukan Alkohol (Hidrasi)

Banyak senyawa karbonil mengalami reaksi reversible dalam larutan berair. Adapun nilai K pada 20°C bagi  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{MeHC}=\text{O}$ , dan  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  adalah  $2 \times 10^3$ ; 1,4; dan  $2 \times 10^{-3}$ . Urutan ini mencerminkan pengaruh meningkatnya donor elektron.



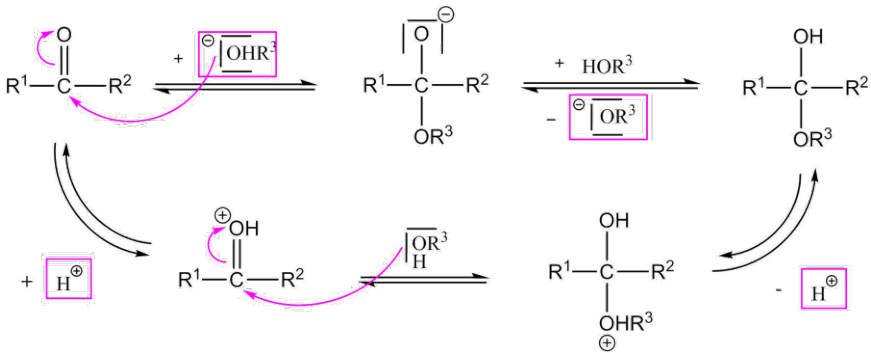
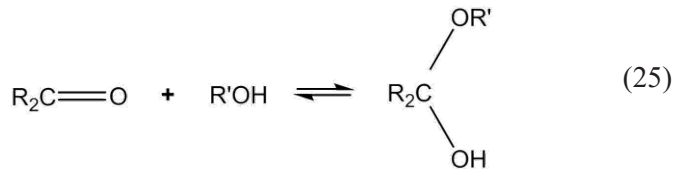
Hidrasi amat rentan terhadap katalis asam atau basa. Hal ini karena tahap penentu laju reaksi melibatkan baik protonasi senyawa karbon maupun pengubahan  $\text{H}_2\text{O}$  menjadi nukleofil lebih kuat  $\text{OH}^-$ .



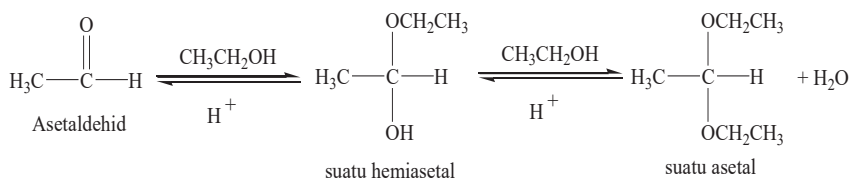
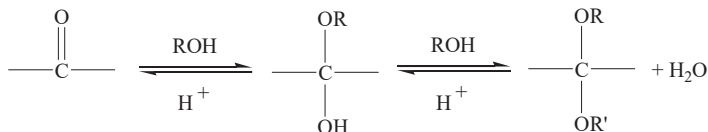
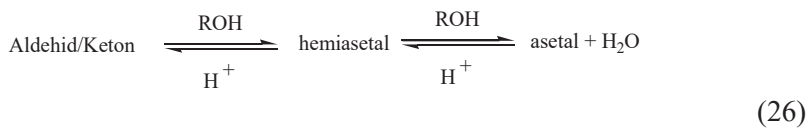
Berlainan dengan  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ , senyawa  $\text{H}_2\text{CO}$  terhidrasi dengan mudah pada pH 7. Hal ini menunjukkan bahwa atom karbon karbonil yang lebih positif akan diserang  $\text{H}_2\text{O}$  tanpa protonasi atom oksigen dari karbonil terlebih dahulu, maka akan terhidrasi lebih cepat pada pH 4 atau 11.

## 2. Pembentukan Hemiasetal dan asetal

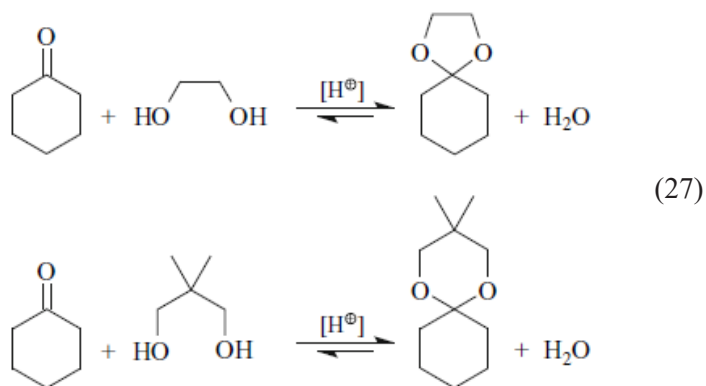
Pada reaksi senyawa karbonil dengan alkohol  $\text{R}'\text{OH}$  menghasilkan senyawa hemi-asetal.



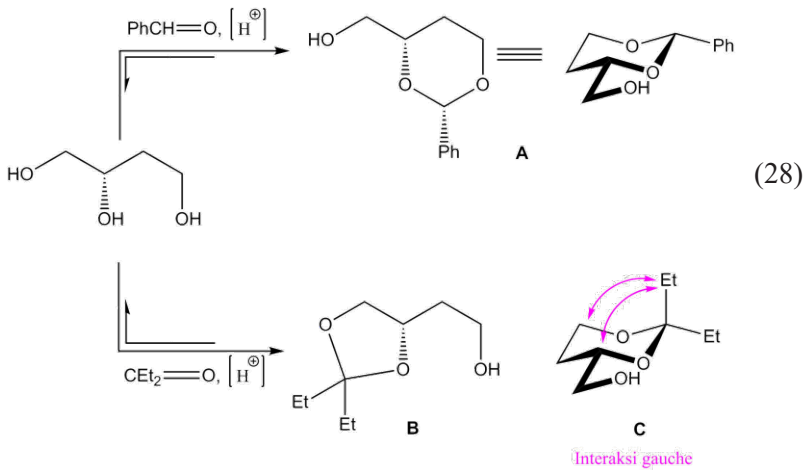
Mekanisme reaksi dengan alkohol mengikuti pola pembentukan hidrat. Hemiasetal dapat dipisahkan dari senyawa karbonil yang membawa gugus penarik electron seperti  $\text{Br}_3\text{CCHO}$  dengan  $\text{EtOH}$ . Pengubahan hemiasetal menjadi asetal memerlukan katalis asam khusus yaitu lepasnya  $\text{H}_2\text{O}$  sebagai penentu laju yang selanjutnya diikuti dengan serangan nukleofil cepat oleh  $\text{R}'\text{OH}$ .



Reaksi tidak lazim terjadi pada keton dengan senyawa 1,2-diol akan membentuk asetal siklik.

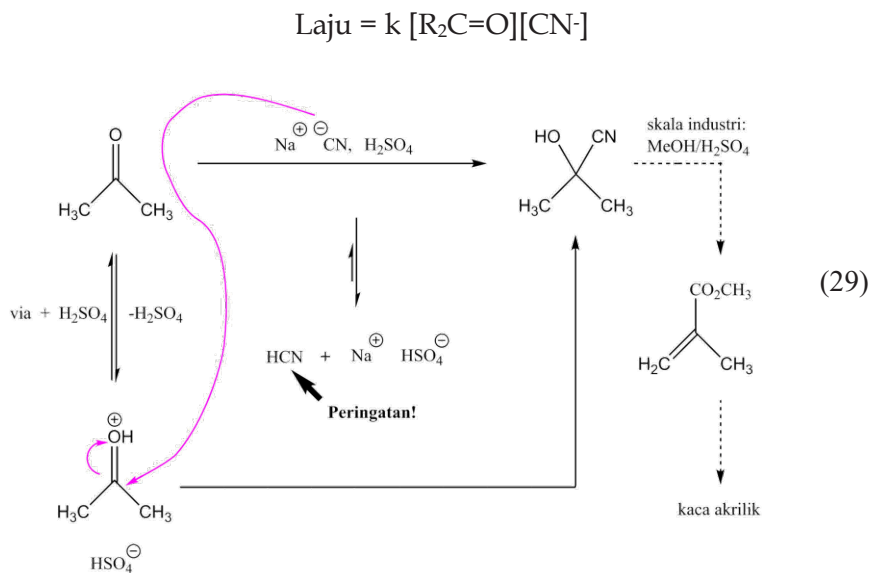


Reaksi pembuatan senyawa asetal dapat terjadi pada senyawa benzaldehida dengan senyawa polihidroksi.



### 3. Pembentukan sianohidrin

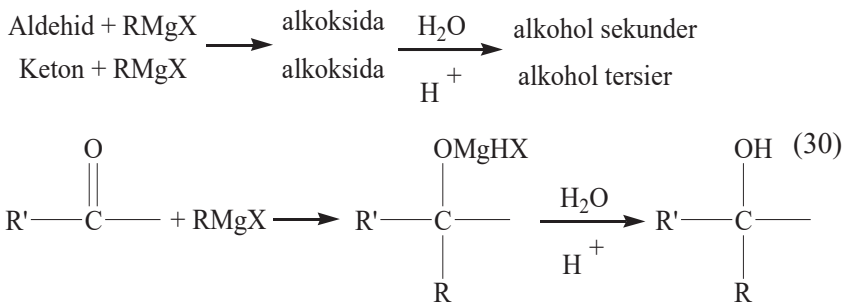
Penambahan gugus HCN dapat dilihat sebagai karbanion, tetapi biasanya proses ini dianggap melibatkan anion sederhana. HCN bukan merupakan nukleofil yang cukup kuat untuk menyerang C=O dan memerlukan katalis basa untuk mengubah HCN menjadi CN<sup>-</sup> yang lebih nukleofil.



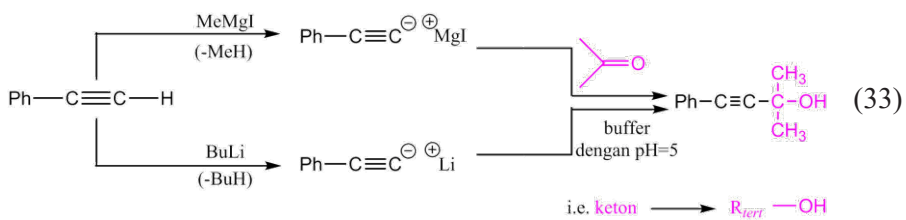
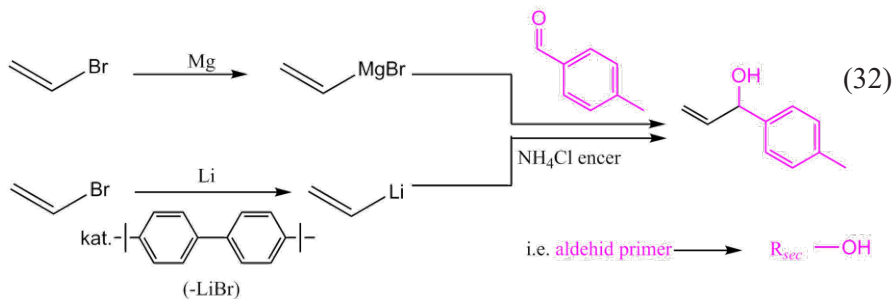
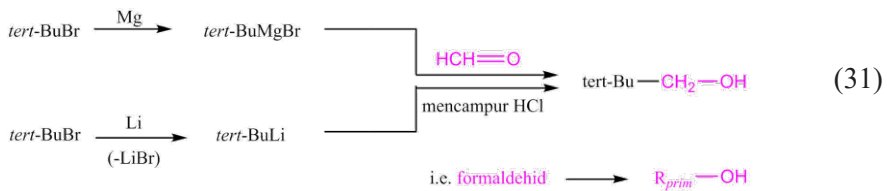
Penambahan  $\text{CN}^-$  ini adalah reversible dan cenderung ke reaktan, kecuali jika ada donor electron akan mendorong reaksi ke produk yang melibatkan sianohidrin. Serangan oleh  $\text{CN}^-$  berlangsung lambat (penentu laju), sedangkan beralihnya proton dari pelarut protik misalnya  $\text{H}_2\text{O}$  berlangsung cepat.

#### 4. Adisi dengan Reagen Grignard

Reagen Grignard ditulis  $\text{RMgX}$  bergantung pada jenis R-nya, juga pada pelarutnya. Oleh karena itu reagen Grignard dapat dianggap bertindak sebagai sumber karbon terkuatub negative yakni sebagai  $^-\text{RMgX}^+$ .



Molekul  $\text{RMgX}$  dapat dipandang sebagai katalis asam Lewis, yaitu dapat meningkatkan dipol positif atom karbon karbonil melalui pengompleksan dengan oksigen. Reagen Grignard dapat bertindak sebagai nukleofil kuat dan dalam reaksi adisi bersifat reversibel. Reagen Grignard jika direaksikan dengan formaldehida akan menghasilkan alkohol primer, dengan aldehida selain formaldehida menghasilkan alkohol sekunder dan jika direaksikan dengan keton akan menghasilkan alkohol tersier.



## D. Rangkuman

Reaksi adisi adalah reaksi penggabungan dua atau lebih molekul menjadi sebuah molekul yang lebih besar dengan disertai berkurangnya ikatan rangkap dari salah satu molekul yang bereaksi akibat adanya penggabungan. Dalam hal ini elektrofilik merupakan suatu istilah dalam kimia untuk reagen yang tertarik pada elektron, umumnya elektrofil merupakan suatu zat bermuatan positif yang mudah mendekati suatu pusat gugus yang kaya electron. Sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwasannya reaksi adisi elektrofilik terjadi apabila gugus yang pertama menyerang suatu ikatan rangkap pereaksi elektrofil. Reaksi adisi elektrofilik ditemukan pada senyawa C yang mengandung ikatan rangkap antara dua atom C (C=C) maupun pada senyawa yang mengandung gugus karbonil (C=O).

## Referensi

- Carey, F. A. 2000. *Organic Chemistry*. Singapore: McgrawHill.
- Braun, D., 2009 , Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes, *Int. J. of Poly. Sci.* Vol., 1-10.
- Bruckner, R. dan Harmata, M. 2010 . *Organic Mechanisms Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J. S. 2010. Kimia Organik, Jilid I (terjemahan Alloisius. Hadyono Pudjatomoko dan Surdin N. M.). Jakarta: Erlangga.
- Fessenden, R.J. dan Fessenden, J. S. 2010. Kimia Organik Jilid II (terjemahan Alloisius. Hadyono Pudjatomoko dan Surdin N. M.). Jakarta: Erlangga.
- Solomon, T. W. G. dan Fryhle, C. B., 2011. *Organic Chemistry*. Singapore: John Willey and Sons.

## Tautan Video Pembelajaran

<https://drive.google.com/file/d/1QdSSkojqGooqDy7jxXayNDG4b7lIRhln/view?usp=sharing>

## Penugasan Proyek

1. Diskusikan dalam kelompok senyawa dalam kehidupan sehari-hari yang disintesis dengan reaksi adisi
2. Tulis mekanisme reaksi, jelaskan pula kemo-, dastereo- dan enantioselektivitas
3. Modelkan dengan aplikasi Jmol
4. Buat materi presentasi dalam video berdurasi 15 sd 20 menit.

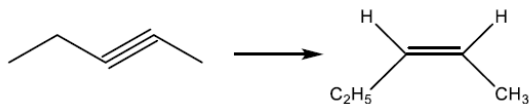
## Latihan Soal

1. Apakah yang dimaksud dengan reaksi adisi? Senyawa apakah yang dapat terjadi reaksi adisi?

2. Mengapa dalam reaksi brominasi dapat menghasilkan campuran resemitik yaitu dua produk *cis*- dan *trans*-? Produk mana yang lebih meruah?
3. Jelaskan reaksi adisi elektrofilik HX pada alkena bersifat stereospesifik!
4. Bagaimana mekanisme adisi pada senyawa karbonil?
5. Seorang peneliti akan mensintesis suatu alkohol sekunder dengan reagen Grignard. Alkohol yang akan disintesis tersebut adalah 2-butanol. Jelaskan semua kemungkinan yang terjadi dan Ramalkan mekanisme reaksi tersebut!

### Tes Formatif

- 1 Hasil adisi 2-metil-2-butena dengan HBr adalah :
  - A. 2-bromo-2-metilbutana
  - B. 1-bromo-2-metilbutana
  - C. 1-bromo-3-metilbutana
  - D. 3-bromo-2-metilbutana
- 2 Pada reaksi berikut, reagen mana yang cocok untuk menghasilkan produk di bawah ini?



- A.  $H_2, Pt$
  - B.  $D_2, Pd$
  - C.  $H_2, Pd/CaCO_3$
  - D. d.  $Na, NH_3$
- 3 Laju reaksi yang paling lambat jika alkena berikut direaksikan dengan dengan HBr adalah
    - A.  $CH_2=CH_2$
    - B.  $CH_3CH_2-CH=CH_2$
    - C.  $CH_3CH=CHCH_3$
    - D.  $(CH_3)_2C-CHCH_3$
  - 4 Ramalkan produk organik utama dari reaksi hidroborasi dan oksidasi dari senyawa (*Z*)-3 metil-2-pentena
    - A. (*2R,3S*) – 3 metil-2-pentanol
    - B. (*2R,3R*) – 3 metil-2-pentanol
    - C. (*2R,3S*) – 2 metil-3-pentanol



- D. (2*R*,3*R*)-2 metil-3-pentanol
- 5 Reaktivitas relatif alkena yang paling tinggi jika direaksikan dengan Br<sub>2</sub> dalam metanol adalah ...
- A. CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>
  - B. RCH=CH<sub>2</sub>
  - C. R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>
  - D. R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>
- 6 Aldehida berikut yang paling reaktif adalah....
- A. CH<sub>3</sub>CHO
  - B. ClCH<sub>2</sub>CHO
  - C. Cl<sub>2</sub>CHCHO
  - D. Cl<sub>3</sub>CCHO
- 7 Struktur alkohol dan aldehida/keton yang diperlukan untuk menghasilkan senyawa berikut adalah  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH(OH)CH<sub>3</sub>
- A. Sikloheksanol dan aseton
  - B. Etanol dan sikloheksanon
  - C. Siloheksanol dan etanal
  - D. Etanol dan sikloheksanol
- 8 Ramalkan produk hidrat yang stabil dari senyawa C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO
- A. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)<sub>2</sub>
  - B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H
  - C. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH
  - D. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHOHCH<sub>3</sub>
- 9 Reagen Grignard yang digunakan untuk konversi senyawa formaldehida ke benzil alkohol
- A. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>MgBr
  - B. CH<sub>3</sub>MgBr
  - C. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr
  - D. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>MgBr
- 10 Ramalkan produk utama dari reaksi 2-sikloheksenon dengan CH<sub>3</sub>MgI dilanjutkan dengan H<sup>+</sup> dan H<sub>2</sub>O.
- A. 1-metil-2-sikloheksenol
  - B. 1-metil-1-sikloheksenol
  - C. 1-metil-2-sikloheksanol
  - D. 1-metil-1-sikloheksanol



**M**atakuliah 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