

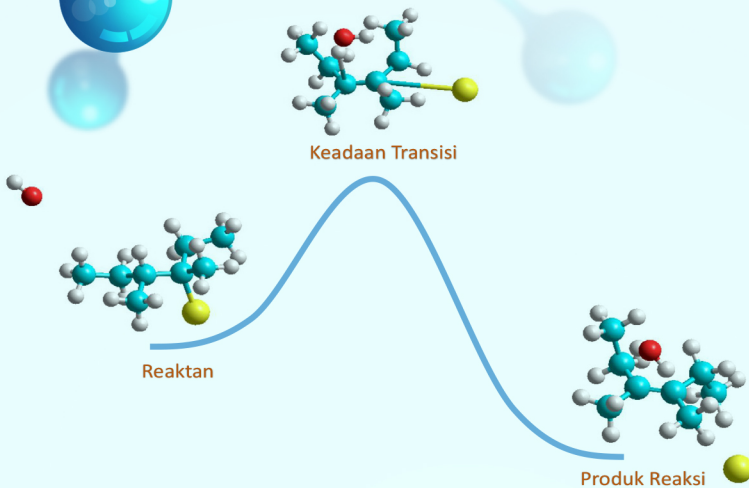
ISBN 978-602-285-263-6
e-ISBN 978-602-285-264-3



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 MENGGAMBAR DIAGRAM ENERGI REAKSI ORGANIK.	173
JAWABAN SOAL LATIHAN.....	177
GLOSARIUM	197

MODUL 3

REAKSI RADIKAL BEBAS

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.

Sub-CPMK

- 1) Menerapkan konsep kinetika, termodinamika, dan stereokimia dalam menjelaskan mekanisme dan selektivitas reaksi radikal.
- 2) Menganalisis mekanisme reaksi radikal bebas yang berperan dalam kehidupan.

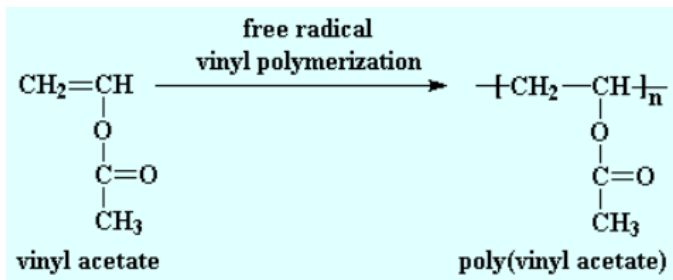
A. Pendahuluan

Reaksi radikal dapat kita temukan dalam kehidupan kita sehari-hari. Polivinil asetat atau PVA banyak kita temukan sebagai bahan perekat atau lem. PVA digunakan pada berbagai aplikasi seperti perekat kayu, kertas, tas, kemasan makanan, isolasi, plastik, foil dan lain sebagainya. PVA merupakan suatu polimer yang tersusun dari monomer vinil asetat yang dibuat melalui reaksi polimerisasi radikal bebas vinil. PVA dibuat dengan cara mencampurkan dan memanaskan air, surfaktan dan suatu inisiator (sodium atau potassium persulfate). lalu monomer vinil asetat ditambahkan secara perlahan sambil diaduk dan dipanaskan sampai reaksi selesai. hasilnya adalah suatu emulsi latex berwarna putih.

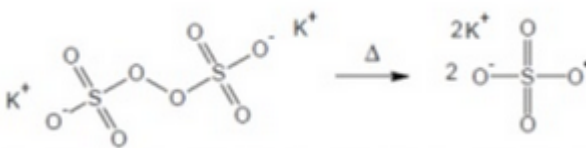
Pada bab ini kita akan mempelajari bagaimana mekanisme radikal bebas dapat berlangsung. Tahapan reaksi dalam pembuatan PVA dapat dilihat pada persamaan berikut. Pada Tahap inisiasi

terjadi pembentukan 2 radikal bebas dari pemanasan inisiator potasium persulfat (Persamaan 1). Dikuti dengan tahap propagasi dimana radikal akan menyerang ikatan rangkap pada vinil asetat menghasilkan senyawa radikal alkil. Selanjutnya radikal ini menyerang ke gugus vinilik dari monomer lainnya sehingga menyebabkan perpanjangan rantai (Persamaan 2). Sampai akhirnya diakhiri dengan tahap terminasi.

Banyak polimer dan karet sintetik dibuat melalui proses polimerisasi radikal bebas (Persamaan 3). Contoh polimer yang dibuat melalui proses ini adalah polystyrene, poly(methyl methacrylate), polyvinyl chloride, polybutadiene, polychloroprene dan polyethylene dan banyak polimer dan elastomers lainnya.

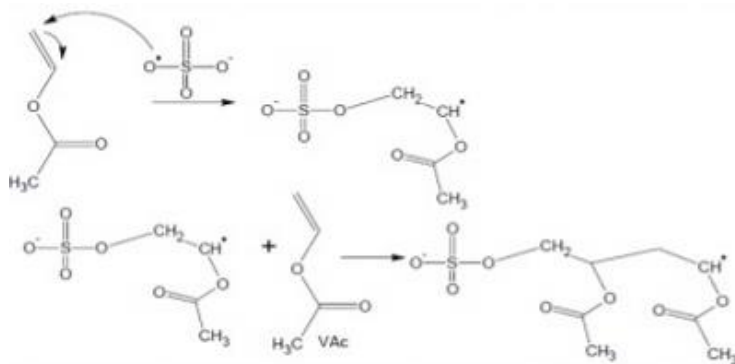


Tahap inisiasi

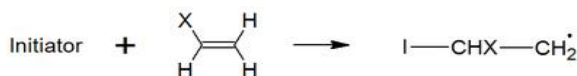


Tahap propagasi

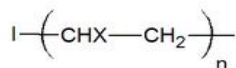
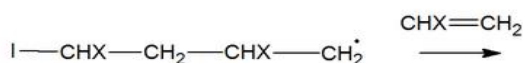
(1)



(2)

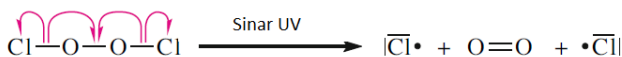
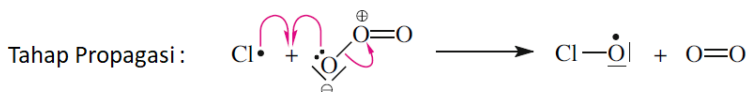
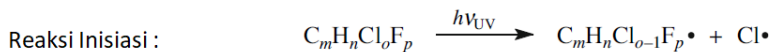
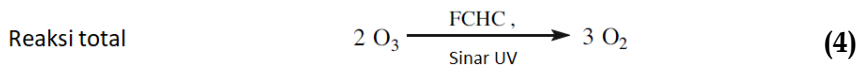


(3)



Contoh umum lain dari reaksi radikal bebas dalam kehidupan kita adalah terbentuknya lubang ozon akibat penggunaan CFC. Lapisan ozon sangat krusial bagi kehidupan makhluk hidup di bumi karena dapat menangkal radiasi berenergi tinggi dari sinar matahari. Akibat menipisnya lubang ozon menyebabkan lolosnya radiasi berenergi tinggi ke permukaan bumi yang dapat berbahaya bagi manusia karena menyebabkan kanker kulit. Penipisan lapisan ozon disebabkan oleh gas CFC yang dahulu digunakan sebagai gas pendingin pada lemari es, AC dan mesin pendingin lainnya. Gas ini naik ke lapisan stratosfer dan dengan adanya sinar UV memecah molekul menjadi 2 radikal bebas salah satunya radikal klorin. Radikal klorin ini selanjutnya bereaksi dengan O_3 menjadi molekul O_2 dan radikal Cl-O dalam tahap propagasi. Reaksinya cukup kompleks tapi secara umum molekul

O₃ dengan reaksi radikal bebas berubah menjadi O₂. Dengan demikian konsentrasi O₃ pada lapisan stratosfer menjadi menurun.



B. Reaksi berantai

Secara umum substitusi radikal bebas terjadi menurut persamaan: $\text{R-X} + \text{Y} \rightarrow \text{R-Y} + \text{X}$. Reaksi substitusi radikal bebas dapat terjadi dengan berbagai variasi substituen. Dalam pembahasan ini akan difokuskan pada substituen Y yaitu halogen. Semua reaksi substitusi radikal bebas adalah reaksi berantai. Secara umum ada 3 tahapan utama dari reaksi radikal bebas yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi (Gambar 1).

1. Tahap inisiasi

Setiap reaksi berantai dimulai dengan inisiasi reaksi. Pada tahap ini, molekul mengalami pemisahan homolitik membentuk molekul radikal bebas. Reaksi inisiasi terjadi pembentukan radikal bebas dari molekul netral. Tahap ini diperlukan energi dari sinar UV, pemanasan atau inisiator radikal bebas.

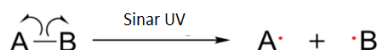
2. Tahap propagasi

Pada tahap propagasi, molekul radikal bebas bereaksi dengan molekul netral lain membentuk molekul radikal bebas baru. Tahap ini bisa terdiri dari beberapa langkah.

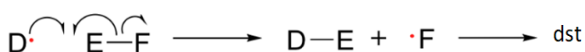
3. Tahap terminasi

Reaksi radikal bebas diakhiri dengan tahap terminasi dimana 2 radikal bebas bergabung menjadi molekul netral.

Tahap Inisiasi :



Tahap Propagasi :



Tahap Terminasi :



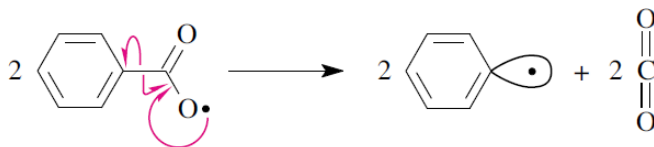
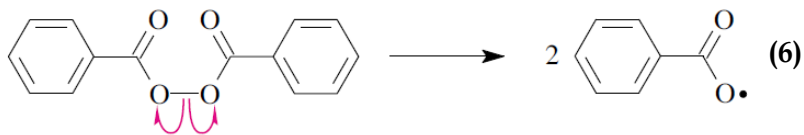
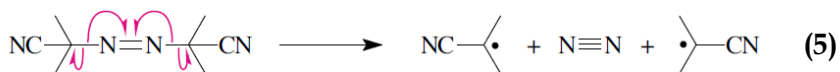
Gambar 1. Tahapan reaksi berantai: inisiasi, propagasi dan terminasi.

Senyawa radikal bebas memiliki satu atau lebih elektron tidak berpasangan. Senyawa radikal bebas sangat reaktif dan berenergi tinggi sehingga waktu hidupnya pun pendek. Karena bersifat reaktif senyawa radikal bebas umumnya akan bereaksi dengan senyawa yang didekatnya.

C. Inisiator / Pemrakarsa Radikal Bebas

Reaksi radikal bebas agar dapat berlangsung memerlukan baik energi dari sinar UV ataupun secara termal dari suhu yang tinggi. Untuk membentuk radikal bebas dapat digunakan senyawa inisiator radikal bebas. Suatu senyawa inisiator radikal bebas adalah senyawa yang labil secara termal, yang terurai menjadi radikal bebas melalui pemanasan sedang atau fotolisis. Inisiator radikal bebas yang paling sering digunakan adalah azobisisobutyronitrile (AIBN) dan dibenzoyl peroxide. Senyawa inisiator radikal bebas ditambahkan dalam jumlah substoikiometri untuk menghasilkan radikal awal.

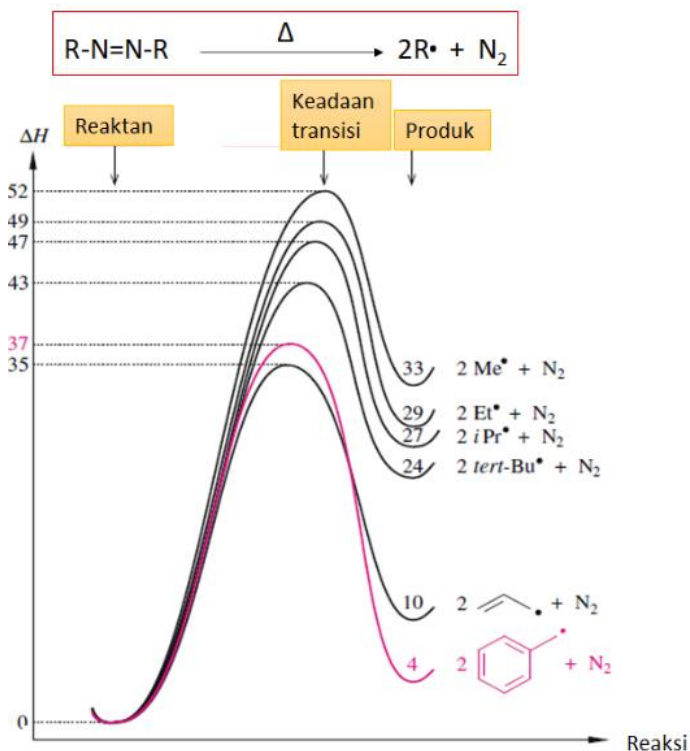
Pada AIBN terjadi pemutusan homolitik pada ikatan C-N menghasilkan 2 radikal isobutyronitril dan gas N₂ (Persamaan 5). Sedangkan pada dibenzoil peroksida terjadi pemutusan homolitik pada ikatan O-O menghasilkan radikal benzoil yang selanjutnya mengalami pemutusan lagi membentuk radikal aromatik dan CO₂ (Persamaan 6). AIBN memiliki waktu paruh 1 jam pada 80 ° C, dan dibenzoil peroksida waktu paruh 1 jam pada 95 ° C.



D. Stabilitas radikal bebas

Senyawa radikal bebas sangat reaktif dan memiliki waktu hidup yang sangat pendek sehingga sulit untuk diisolasi. Radikal bebas memiliki stabilitas yang berbeda-beda. Stabilitas radikal bebas dapat dilihat pada Gambar 2. Umumnya urutan stabilitas radikal bebas mulai dari yang kurang stabil sampai ke yang stabil adalah radikal metil < primer < sekunder < tersier < alilik < benzilik

Gambar 2 menunjukkan pemisahan homolitik ikatan C-N pada senyawa azo menjadi 2 radikal dan N₂. Reaksi pemutusan berlangsung secara endotermik dan kestabilan radikal bebas ditunjukkan dengan diagram energi produk dimana produk dengan energi terendah menunjukkan radikal bebas yang stabil.



Gambar 2. Kestabilan dari berbagai struktur radikal bebas

E. Halogenasi Radikal Hidrokarbon

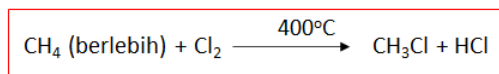
Senyawa hidrokarbon dapat dihalogenasi dengan unsur klorin atau bromin melalui pemanasan dan / atau radiasi dengan persamaan reaksi: $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H} + \text{Cl}_2 (\text{Br}_2) \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3} - \text{Cl}(\text{Br}) + \text{HCl} (\text{HBr})$. Reaksi halogenasi radikal pada hidrokarbon dijelaskan melalui reaksi klorinasi termal pada metana. Jika reaksi klorinasi metana dilakukan dalam kondisi dimana jumlah metana jauh lebih banyak dari klorin, maka akan diperoleh produk monoklorinasi.

Mekanisme reaksi radikal bebas diawali dengan tahap pemutusan homolitik Cl_2 dengan pemanasan menjadi 2 radikal klorin. Dilanjutkan tahap propagasi dimana radikal Cl mengambil atom hidrogen dari metana menjadi HCl dan radikal metil. Radikal metil selanjutnya mengambil atom Cl dari Cl_2 menjadi metil klorida

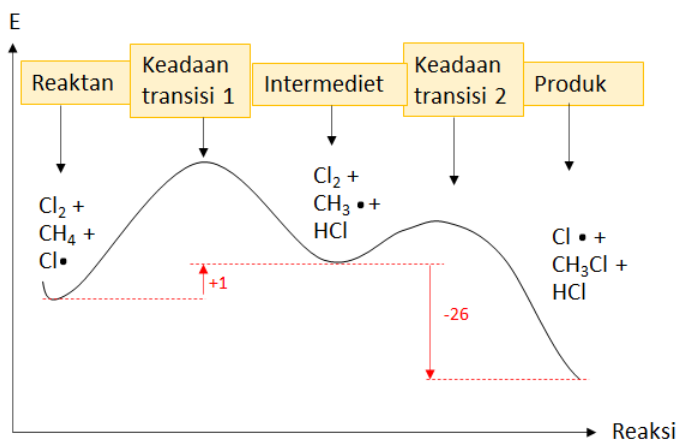
yaitu suatu produk monoklorinasi dan radikal Cl kembali. Mekanisme keseluruhan dapat dilihat pada persamaan 7.

Pada diagram energi pada Gambar 3 menunjukkan tahap propagasi pada reaksi klorinasi metana. Pada tahap propagasi awal dibutuhkan energi aktivasi yang cukup tinggi dimana radikal klorin mulai membentuk ikatan dengan hidrogen dari metana sembari ikatan C-H pada metana makin lama makin menjauh dan akhirnya putus menjadi senyawa antara/intermediet yaitu radikal metil.

Radikal metil ini selanjutnya pada tahap propagasi kedua membentuk ikatan dengan Cl dari Cl₂ menjadi keadaan transisi dimana ikatan C-Cl makin mendekat dan ikatan Cl-Cl makin menjauh dan akhirnya putus menghasilkan produk metil klorida, HCl dan Cl yang energinya lebih rendah.



(7)



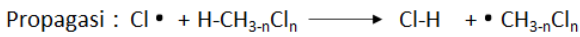
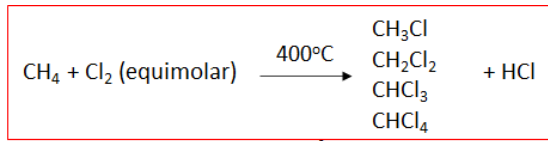
Gambar 3. Diagram energi dari reaksi monoklorinasi

F. Klorinasi Sederhana dan Ganda

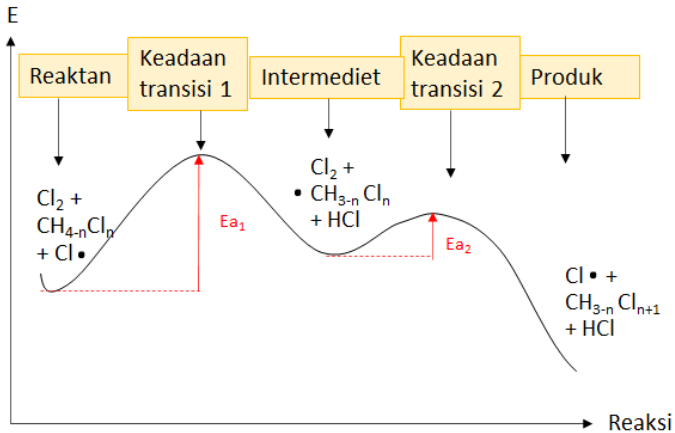
Jika reaksi klorinasi metana dilakukan pada kondisi dimana metana eksem terhadap klorin, maka akan dihasilkan produk monoklorinasi. Namun jika klorinasi termal pada metana dilakukan pada kondisi metana dan klorin equimolar, maka akan dihasilkan produk campuran dari metana, mono-, di-, tri-, and tetraklorometana dengan perbandingan 46 : 23 : 21 : 9 : 1. Dengan kata lain reaksi dari campuran metana dan klor 1: 1 tidak bersifat selektif. Dengan demikian, semua produk klorinasi ganda yang memungkinkan akan diproduksi.

Seperti halnya monoklorinasi, klorinasi ganda juga terjadi melalui substitusi rantai radikal. Mekanisme yang terjadi analog dengan monoklorinasi, perbedaannya adalah pada tahap propagasi. Karena konsentrasi radikal klorin lebih banyak maka produk monoklorinasi akan bereaksi kembali dengan radikal klorin menjadi produk di-, tri-, and tetraklorometana. Persamaan reaksi 8 menunjukkan reaksi yang terjadi pada klorinasi ganda dari metana meliputi langkah inisiasi, dan propagasi.

Profil diagram energi pada Gambar 4 juga mirip atau identik dengan monoklorinasi. Masing-masing dari dua langkah propagasi ditunjukkan dengan satu senyawa perantara atau intermediet dengan energi minimum diantara 2 keadaan transisi yang berenergi maksimum. Senyawa perantara yang memiliki umur singkat dan umumnya tidak dapat diisolasi. Energi dari keadaan transisi dalam profil energi adalah gambaran dari geometri siste molekuler.



(8)



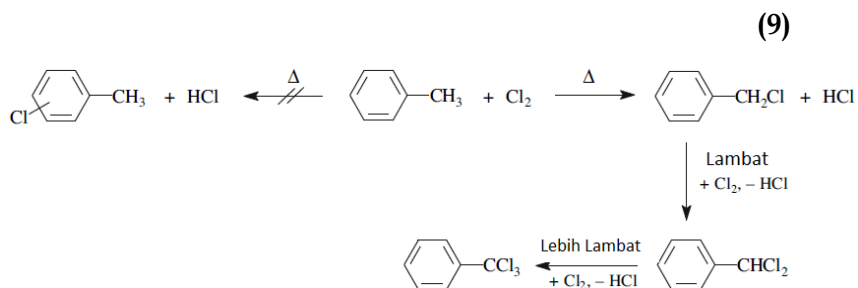
Gambar 4. Diagram energi dari reaksi monoklorinasi

Dengan demikian dapat disimpulkan jika hendak diperoleh hanya produk metil klorida, dapat diperoleh hanya jika metana berlebih direaksikan dengan klorin. Dalam hal ini, ada selalu lebih banyak metana yang tidak bereaksi tersedia untuk terjadinya lebih banyak monoklorinasi daripada metil klorida yang tersedia untuk klorinasi kedua.

G. Regioselektivitas Klorinasi Radikal

Suatu reaksi dikatakan regioselektif apabila reaksi terjadi secara eksklusif pada satu tempat dalam substrat. Monoklorinasi regioselektif dapat dicapai dengan hidrokarbon yang bereaksi melalui radikal bebas yang distabilkan oleh resonansi. Untuk menjelaskan regioselektivitas, maka kita lihat pada reaksi sintesis

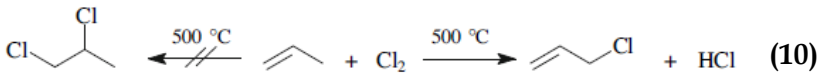
benzil klorida dari toluen dan Cl₂ dibawah ini.



Reaksi dari toluen dengan klorin tanpa pemanasan tidak dapat berlangsung. Sedangkan dengan pemanasan akan terbentuk menghasilkan benzil klorida dan HCl. Dalam sintesis benzil klorida, hanya atom H pada posisi benzik yang digantikan oleh Cl, Hal ini terjadi karena reaksi terjadi melalui radikal benzik yang terstabilkan secara resonansi. Pada suhu reaksi 100 °C, Atom H pertama dalam posisi benzik disubstitusi sedikit kurang dari 10 kali lebih cepat (benzil klorida) daripada yang kedua (benzal klorida) dan ini juga 10 kali lebih cepat dari yang ketiga (benzotriklorida). Dengan demikian, reaksi klorinasi radikal pada toluen berlangsung secara regioselektif menghasilkan benzil klorida dan produk di dan triklorobenzilik.

H. Kemoselektifitas dari reaksi klorinasi radikal.

Dikatakan kemoselektif jika reagen menjalani jenis reaksi tertentu dari sekian kemungkinan jenis reaksi transformasi yang lain. Untuk menjelaskan kemoselektifitas ini, kita bisa lihat pada reaksi sintesis allil klorida dari propena dan Cl₂. Reaksi klorin dengan propena bersifat kemoselektif.



Dalam kasus ini, satu-satunya transformasi yang terjadi adalah $\text{C} - \text{H} \rightarrow \text{C} - \text{Cl}$, yaitu substitusi, dan bukan transformasi adisi klorin pada ikatan rangkap $\text{C} = \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} - \text{C} - \text{C} - \text{Cl}$. Reaksi adisi klorin pada ikatan rangkap pada suhu tinggi 500°C tidak terjadi. Namun terjadi reaksi substitusi menghasilkan alil klorida dan HCl. Hal ini menunjukkan bahwa hanya atom H pada posisi alilik yang digantikan oleh Cl, karena reaksi terjadi melalui radikal alil yang terstabilkan secara resonansi. Dengan demikian reaksi klorinasi radikal pada toluen berlangsung secara kemoselktif menghasilkan alil klorida.

I. Regioselektifitas reaksi klorinasi dan brominasi radikal

Monoklorinasi isopentana menghasilkan empat kemungkinan produk monoklorinasi. Produk monoklorinasi ini diperoleh produk baik di posisi 2,3,1,4 dengan komposisi relatif 22% (substitusi dari C tert - H), 33% (substitusi C sec - H), 30% dan 15% (substitusi C prim - H). Hal ini jelas bukan reaksi yang regioselektif.

Tabel 1. Monoklorinasi isopentana.

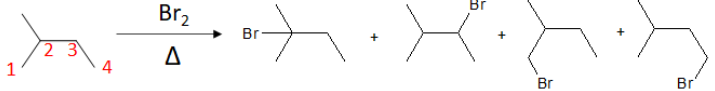
Rendemen	22%	33%	30%	15%
Jumlah H	1	2	6	3
Rendemen per atom H	22%	16.5%	5%	5%
Konstanta laju monoklorinasi - Rasio	4.4	3.3	$\frac{1}{6}$ and $\frac{1}{3}$	
Jenis ikatan	C _{tert} -H	C _{sec} -H	C _{prim} -H	

Terdapat dua faktor bertanggung jawab atas hasil ini. Yang pertama adalah faktor statistik. Pada isopentana terdapat 4 jenis atom H yang berbeda yaitu satu atom H yang merupakan bagian dari ikatan *C tert* - H, dua atom H yang menjadi bagian ikatan *C sec* - H, dan $6 + 3 = 9$ atom H sebagai bagian dari ikatan *C prim* - H. Jika setiap atom H sub- diasumsikan pada tingkat energi yang sama, monoklorida yang diproduksi akan memiliki perbandingan 1: 2: 6: 3. Namun perbandingan ini tidak sesuai dengan hasil relatif yaitu 8, 17, 50, dan 25%. Perbedaan dari nilai eksperimen ini disebabkan oleh fakta bahwa atom H terikat pada atom C yang berbeda jenis yang digantikan oleh klorin dengan laju yang berbeda.

Pada C-2 memiliki 1 atom H untuk disubstitusi dengan Cl, sedang C-3 ada 2 atom H, C-1 ada 6 atom H dan C-4 ada 3 atom H. Maka jika kita bagi yield dengan jumlah atom H maka kita peroleh angka 22 : 16,5 : 5 : 5 berturut-turut. Agar rasio tersebut menjadi bilangan bulat, maka kita bagi dengan angka terkecil dan akan diperoleh 4,4 : 3,3 : 1 : 1 yang menunjukkan laju relatif pembentukan produk monoklorinasi tersebut. Jadi pada klorinasi isopentana, substitusi klorin pada H posisi 2 adalah 4,4 kali lebih cepat, posisi 3 adalah 3,3 kali lebih cepat. Namun keempat laju substitusi itu tidaklah jauh berbeda, dengan demikian dikatakan klorinasi radikal memiliki regioselektifitas yang rendah karena semua produk terjadi dengan laju yang hampir sama.

Substitusi *C tert* - H terjadi melalui radikal tersier yang relatif stabil. Substitusi *C sec* - H terjadi melalui radikal sekunder kurang stabil, dan substitusi *C prim* - H berlangsung bahkan melalui radikal primer yang lebih kurang stabil. Atom hidrogen yang terikat pada *C tert* tersubstitusi lebih cepat daripada atom H yang terikat pada *C sec*, dan lebih cepat daripada atom H yang terikat ke *C prim*. Dengan demikian laju klorinasi relatif dari *C tert* - H, *C sec* - H, dan *C prim* - H adalah 4.4: 3.3: 1. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi klorinasi radikal memiliki regioselektifitas yang rendah.

Tabel 2. Monobrominasi isopentana.

				
Rendemen	92.2%	7.38%	0.28%	0.14%
Jumlah H	1	2	6	3
Rendemen per atom H	92.2%	3.69%	0.047%	0.047%
Konstanta laju monobrominasi - Rasio	2000	79	1	1
Jenis ikatan	$C_{tert}\text{-H}$	$C_{sec}\text{-H}$	$C_{prim}\text{-H}$	

Berbeda dengan klorin, reaksi bromin dan isopentana membentuk produk monosubstitusi dengan regioselektivitas yang lebih tinggi. Produk monobrominasi ini diperoleh dengan komposisi relatif 92.2% (substitusi dari $C_{tert}\text{-H}$), 7.4% (substitusi $C_{sec}\text{-H}$), 0.28% dan 0.154% (substitusi $C_{prim}\text{-H}$).

Dengan cara yang sama seperti pada klorinasi, akan diperoleh laju relatif masing masing produk yaitu 2000 : 79 : 1 : 1. Hal ini menunjukkan bahwa substitusi pada posisi 2 adalah 2000 kali lebih cepat dan posisi 3 adalah 79 kali lebih cepat. Dengan demikian dikatakan brominasi radikal memiliki regioselektivitas yang tinggi dimana menghasilkan selektif produk substitusi C posisi 2.

Dari penjelasan diatas menunjukkan bahwa regioselektivitas dari klorinasi rantai radikal rendah dan regioselektivitas dari brominasi rantai radikal tinggi, sehingga dapat disimpulkan bahwa bromin secara umum jauh lebih baik digunakan daripada klorin untuk halogenasi regioselektif dari senyawa hidrokarbon jenuh.

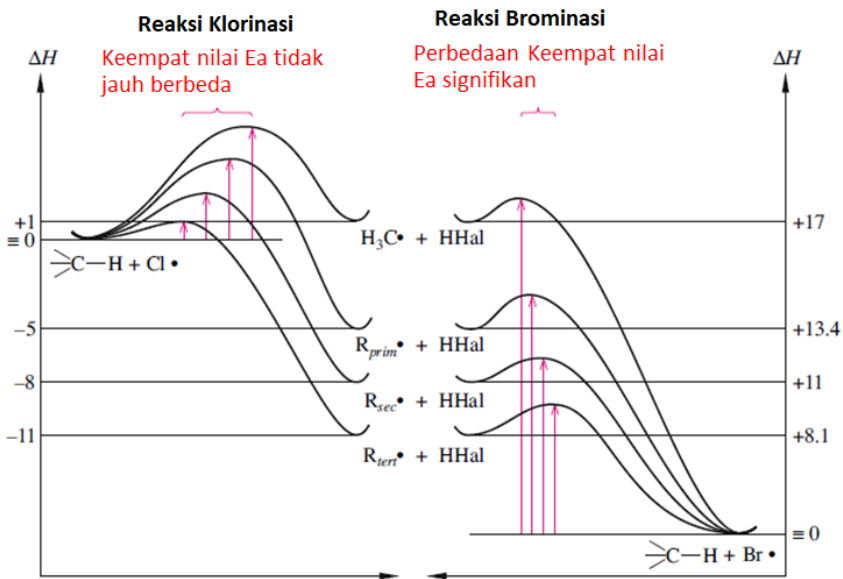
J. Regioselektivitas Brominasi Radikal Dibandingkan dengan Klorinasi

Untuk menjelaskan selektifitas dari klorinasi dan brominasi dapat dilihat dari diagram energi sisi kiri pada Gambar 5. Pada diagram energi dari reaksi klorinasi radikal ditunjukkan pengambilan H oleh radikal Cl dengan H dari 4 jenis alkil yaitu metil, primer sekunder dan tersier. Secara keseluruhan klorinasi radikal terjadi secara eksotermik kecuali untuk radikal metil. Jika dibandingkan energi aktivasi dari keempat reaksi maka energi aktivasi tidak jauh berbeda sehingga keempat reaksi dapat berlangsung secara bersama sama. Kemiripan energi aktivasi disebabkan karena keadaan transisi dari reaksi klorinasi mirip dengan reaktan. Dari diagram energi dapat dilihat bahwa produk radikal bebas tersier lebih mudah terbentuk karena memiliki energi aktivasi yang paling rendah dan kestabilan produk yang paling tinggi, disusul radikal sekunder, primer dan metil.

Semakin stabil radikal bebas yang dihasilkan, semakin mirip keadaan transisi ke *reaktan*. Perbedaan kestabilan diantara para radikal bebas ini sangat kecil antara keadaan transisinya. Oleh karena itu, semua keadaan transisi memiliki energi yang sangat mirip dengan demikian kecepatan reaksi juga sangat mirip. Hal ini menyebabkan rendahnya regioselektivitas radikal klorinasi hidrokarbon jenuh.

Dalam brominasi radikal, profil diagram energi dari selektivitas tahap penentu laju sangat berbeda dari klorinasi. Diagram energi pada brominasi radikal ditunjukkan pada sisi kanan grafik pada Gambar 5. Reaksi brominasi radikal terjadi secara endotermik. Jika kita bandingkan energi aktivasi dari keempat reaksi maka energi aktivasi sangat jauh berbeda. Pada brominasi, radikal tersier yang stabil terbentuk secara endotermik. Radikal sekunder, primer dan metil yang jauh kurang stabil terbentuk dengan energi endotermik yang lebih tinggi. Akibatnya, regioselektivitas brominasi radikal jauh lebih tinggi daripada regioselektivitas klorinasi analog.

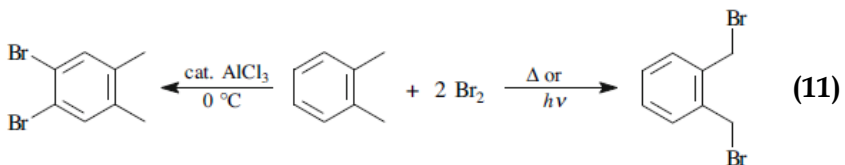
Energi dari keadaan transisi pada brominasi memiliki kemiripan dengan produk. Artinya produk yang paling stabil yaitu radikal bebas tersier yang akan terbentuk lebih banyak. Dengan demikian, brominasi terjadi secara selektif sesuai dengan produk yang makin stabil.



Gambar 5. Diagram energi klorinasi dan brominasi.

K. Kemoselektivitas Brominasi Radikal

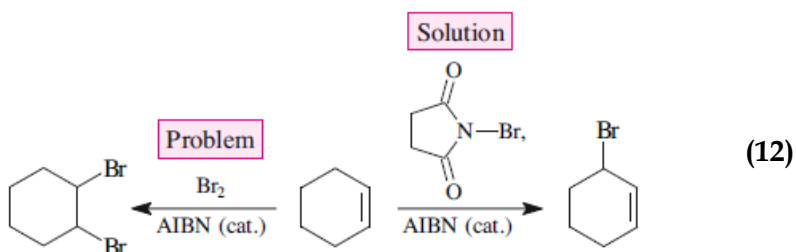
Dari pembahasan sebelumnya dijelaskan bahwa reaksi brominasi berlangsung secara regioselektif. Pada sub bab ini akan dijelaskan selektivitas dari reaksi brominasi pada senyawa aromatik dan alilik.



Reaksi antara alkil aromatik dengan bromin dapat berlangsung melalui 2 mekanisme bergantung pada kondisi reaksi.

Brominasi alkil aromatik dapat terjadi secara regioselektif melalui mekanisme radikal bebas dimana hanya atom H posisi benziklik (radikal bebas yang paling stabil) yang dapat disubstitusi oleh unsur bromin. Transformasi ini terjadi ketika reaktan diiradiasi pada suhu ruang dengan perbandingan 1:2. Senyawa perantara adalah radikal stabil dari alkil aromatik, yaitu radikal benziklik.

Di sisi lain, reaksi substitusi elektrofilik ganda pada cincin aromatik dengan 2 ekuivalen bromin terjadi jika reaksi berlangsung dalam kondisi tanpa adanya radikal bebas, suhu rendah 0°C dan dibutuhkan katalis asam lewis, AlCl₃. Jadi dalam kondisi reaksi di mana tidak ada zat antara radikal bebas terbentuk akan mendorong terjadinya substitusi ganda, dan jika melibatkan radikal bebas akan mendorong terjadinya brominasi pada posisi benziklik.

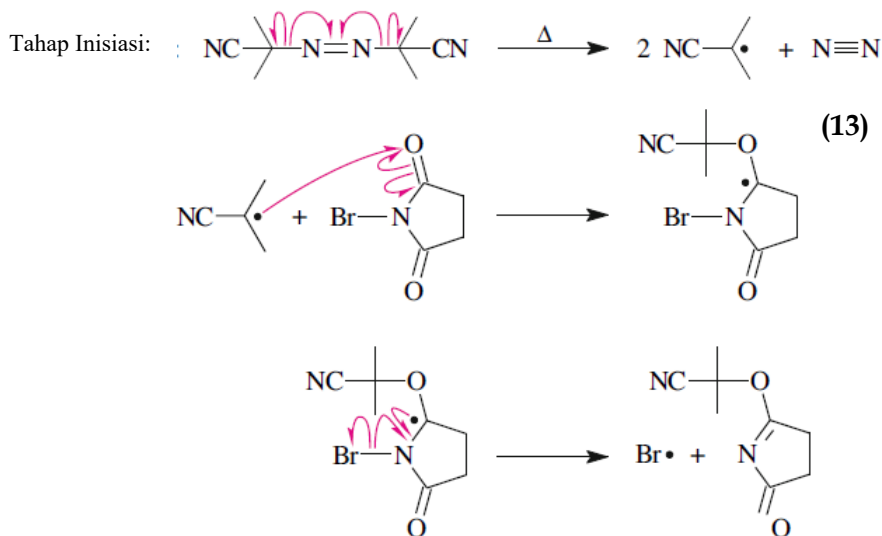


Sedangkan pada reaksi antara brominasi dengan alkil alilik seperti sikloheksena berlangsung melalui 2 mekanisme yaitu adalah reaksi adisi radikal dan substitusi radikal. Senyawa alkena bereaksi cepat dengan molekul bromin melalui reaksi adisi radikal dimana atom bromin bereaksi dengan ikatan rangkap C = C menghasilkan produk dibromo alkana (Persamaan 12 kiri). Dalam kondisi sikloheksena direaksikan dengan campuran Br₂ / AIBN, brominasi alilik tidak teramati.

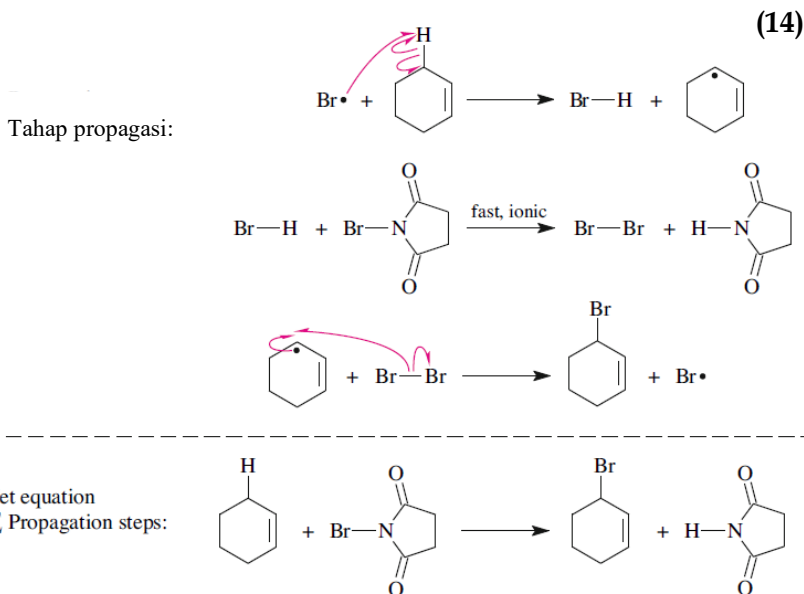
Walaupun begitu brominasi kemoselktif melalui substitusi radikal dari alkena hanya dapat berlangsung dengan proses Wohl-Ziegler (Persamaan 12 kanan) yaitu dengan *N*-bromosuccinimide (NBS). NBS digunakan dalam jumlah stoikiometri, dan inisiator

radikal bebas AIBN digunakan dalam jumlah sub-stoikiometri. Persamaan 13 dan 14 menunjukkan mekanisme dan urutan reaksi mulai dari inisiasi, propagasi dan terminasi. Pada tahap inisiasi, AIBN akan mengalami pemutusan homolitik menghasilkan 2 radikal alkil sianida dan N_2 . Radikal alkil sianida akan menyerang O pada karbonil menghasilkan radikal bebas lain dan akhirnya menghasilkan radikal bromin (Persamaan 13).

Pada langkah propagasi pertama brominasi Wohl - Ziegler, radikal bromin mengambil atom hidrogen dari posisi alilik alkena menghasilkan radikal alkena dan memulai reaksi substitusi (Persamaan 14).



Jadi dapat disimpulkan dengan mengontrol konsentrasi Br_2 , dapat menentukan kemoselektifitas dari reaksi brominasi alilik. Jika konsentrasi Br_2 rendah, dalam hal ini digunakan NBS, maka reaksi substitusi radikal akan mendominasi, sebaliknya jika digunakan Br_2 , maka akan terjadi reaksi adisi radikal.

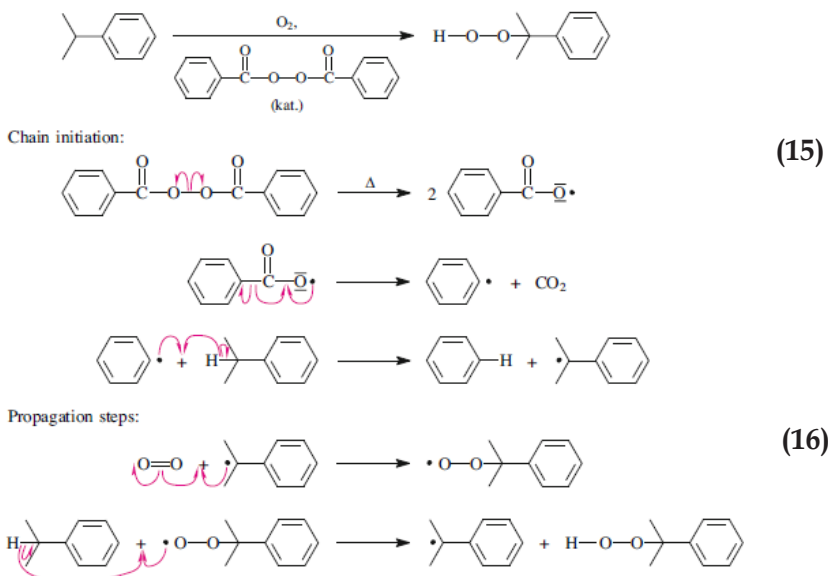


L. Autoksidasi

Reaksi senyawa dengan oksigen dengan adanya nyala api disebut pembakaran. Namun reaksi dengan oksigen tanpa pembakaran juga dapat terjadi. Reaksi ini disebut dengan autoksidasi. Reaksi autoksidasi hanya terjadi melalui zat antara radikal bebas stabil. Reaksi autoksidasi yang berguna hanya terbatas pada reaksi substitusi atom hidrogen yang terikat pada atom karbon tersier, alilik, atau benziklik.

Contoh autoksidasi yang penting di industri adalah sintesis cumene hydroperoxide (dari cumena dan air), yang melalui penataan ulang menghasilkan fenol dan aseton yang merupakan bahan kimia penting dalam industri. Mekanisme reaksi radikal bebas dari cumena diawali dengan homolitik dari benzoil peroksida membentuk radikal bebas tersier yang distabilkan oleh resonansi (Persamaan 15). Radikal bebas tersier ini bereaksi dengan oksigen dalam propagasi pertama menghasilkan radikal peroksida. Proses autoksidasi ini dapat berulang pada langkah propagasi

kedua sampai ada pemutusan rantai (Persamaan 16). Produk akhir autooksidasi adalah kumena hidroperoksida yang mengalami penataan ulang menghasilkan fenol dan aseton.

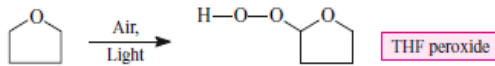
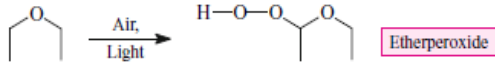


Reaksi autooksidasi yang tidak diinginkan dapat terjadi pada karbon eter yang teroksigenasi seperti dietil eter atau tetrahidrofuran (THF). Beberapa senyawa eter yang sering digunakan sebagai pelarut ternyata relatif mudah diautoksidasi tanpa sengaja. Mekanisme reaksi radikal bebas dari eter disebabkan oleh spesi radikal bebas lain yang menyebabkan terbentuknya radikal eter (Persamaan 17). Radikal eter selanjutnya berikatan dengan molekul oksigen dari udara membentuk radikal eterperoksida dan radikal eter hidroperoksida (Persamaan 18).

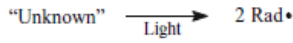
Hasil reaksi autooksidasi dietil eter yaitu eter hidroperoksida mudah meledak jika konsentrasinya cukup tinggi. Proses pemekatan larutan eter yang mengandung hidroperoksida dengan *rotatory evaporator* dapat menyebabkan ledakan yang cukup besar. Penyebab eter mudah mengalami (18)

autooksidasi adalah bahwa zat antara dalam proses ini adalah sebuah radikal-teroksigenasi yang distabilkan oleh pasangan elektron bebas pada heteroatom.

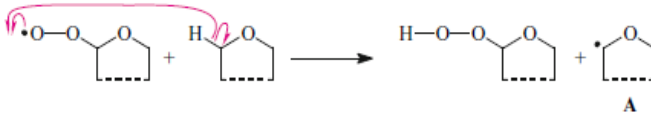
(17)



Inisiasi:



Propagasi:



M. Rangkuman

Reaksi substitusi radikal terjadi dalam 3 tahapan utama yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi. Regioselektivitas brominasi radikal jauh lebih tinggi daripada klorinasi. Energi dari keadaan transisi pada brominasi memiliki kemiripan dengan produk. Artinya produk yang paling stabil yang akan dominan. Reaksi Brominasi alkil aromatik terjadi secara regioselektif melalui mekanisme radikal bebas dimana hanya atom H posisi benzenik (radikal bebas yang paling stabil) yang dapat disubstitusi oleh unsur bromin. Reaksi brominasi sikloheksena dapat berlangsung melalui 2 mekanisme yaitu adalah reaksi adisi radikal dan substitusi radikal. konsentrasi Br_2 menentukan kemoselktifitas

dari reaksi brominasi alilik. Jika konsentrasi Br_2 rendah, dalam hal ini digunakan NBS, maka reaksi substitusi radikal akan mendominasi, sebaliknya jika digunakan Br_2 , maka akan terjadi reaksi adisi radikal.

Referensi

Dietrich Braun. 2009, "Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes", Int. J. of Poly. Sci. Vol., 1-10.

Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S. 2010. Kimia Organik, jilid I (terjemahan Alloisius. Hadyono Pudjatmoko dan Surdin N.M.). Jakarta: Erlangga

Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S. 2010. Kimia Organik, jilid II (terjemahan Alloisius. Hadyono Pudjatmoko dan Surdin N.M.). Jakarta: Erlangga

Peter Nesvadba. 2012. "Radical Polymerization in Industry, in Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials", John Wiley & Sons.

Bruckner, R dan Harmata, M. 2010, "Organic Mechanisms Reactions, Stereochemistry and Synthesis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

<https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/radical%20polymerization.html>

Tautan Video Pembelajaran

<https://youtu.be/dCAS-X6T-X0>

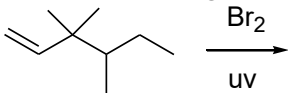
Penugasan Proyek

Carilah di internet atau literatur contoh senyawa kimia/produk industri yang diproduksi melalui reaksi radikal bebas baik dalam bidang polimer, farmasi, pewarna sintetik, industri umum dan bidang lainnya. Jelaskan mekanismenya reaksi radikalnya. Lalu buatlah presentasi dan video dengan durasi 20-30 menit yang berisikan: pendahuluan, metode pembuatan, mekanisme reaksi.

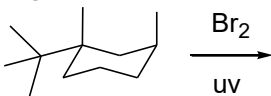
Soal Latihan

Jawablah soal Berikut dengan jawaban jelas dan benar

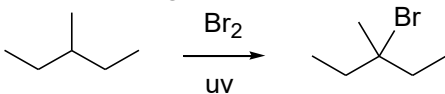
1. Tuliskan semua produk monosubstitusi yang mungkin terbentuk dari reaksi halogenasi berikut termasuk stereoisomernya.



2. Tuliskan produk utama dari reaksi berikut ini. perhatikan juga regiokimia dan stereokimianya.

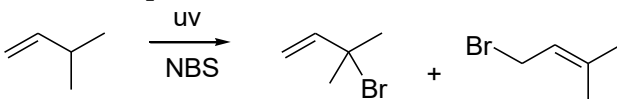


3. klorinasi dan brominasi radikan merupakan proses yang berguna.
a. jelaskan mengapa brominasi radikal lebih selektif?



- b. bagaimana peran temperatur untuk menghindari terjadinya polisubsitisi?

4. Tuliskan mekanisme dan jelaskan distribusi dari produk yang dihasilkan pada reaksi berikut.



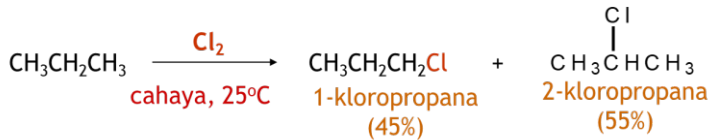
5. Prediksikan produk utama dari reaksi berikut ini dan jelaskan mengapa NBS diperlukan dibanding dengan menggunakan Br_2



Tes Formatif

Pilihlah Jawaban yang paling tepat

- 1 Perhatikan reaksi berikut



Kereaktifan H sekunder dibandingkan H primer

- A. $0,3 \times \text{H-1}^\circ$
 B. $2,3 \times \text{H-1}^\circ$
 C. $3,7 \times \text{H-1}^\circ$
 D. $6,7 \times \text{H-1}^\circ$

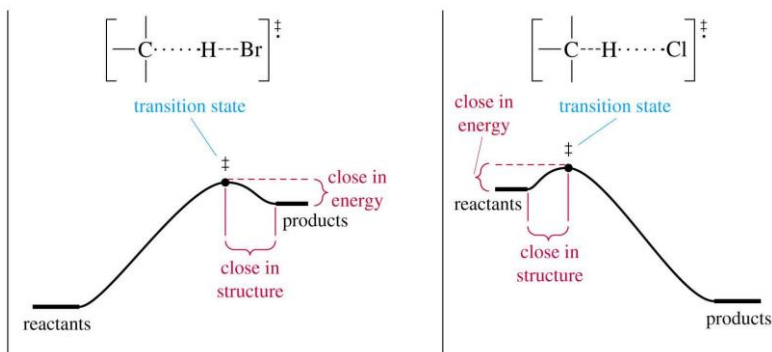
- 2

X	E_a	Kecepatan reaksi (300K)	Kecepatan reaksi (300K)
F	1.2 kcal	140,000	300,000
Cl	4 kcal	1300	18,000
Br	18 kcal	9×10^{-8}	0.015
I	34 kcal	2×10^{-19}	2×10^{-9}

Berdasar data di atas....

- A. fluorinasi paling endotermis
 B. klorinasi lebih mudah berlangsung dari brominasi
 C. brominasi lebih cepat reaksinya dari klorinasi
 D. kenaikan temperatur meningkatkan energi aktivasi

- 3 Bandingkan diagram energi keadaan transisi brominasi dan klorinasi



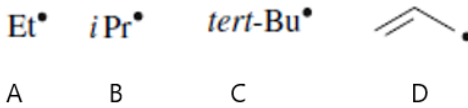
Pernyataan yang benar...

- klorinasi lebih selektif dari brominasi
 - keadaan transisi klorinasi lebih mirip ke struktur produk radikal alkil yang terbentuk
 - energi aktivasi brominasi lebih rendah dari klorinasi
 - radikal alkil yang terbentuk dari brominasi mendekati struktur keadaan transisinya
- 4 Reaksi kopling terjadi pada tahap....
- inisiasi
 - perambatan
 - propagasi
 - pengakhiran
- 5 Persamaan laju reaksi halogenasi alkana dengan mekanisme radikal bebas adalah....
- $V = k [R-H]$
 - $V = k [X_2]$
 - $V = k [R-H] [X\bullet]$
 - $V = k [R-H] [X_2]$
- 6 Produk yang tidak mungkin dari klorinasi metana adalah
- Metil klorida
 - Dikloro metana

C. Karbon tetraklorida

D. Methanol

7 Manakah radikal yang paling stabil?



8 Manakah dibawah ini yang merupakan inisiator radikal

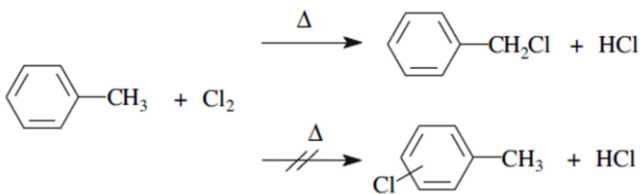
A. azobis-isobutyronitrile (AIBN)

B. dibenzoyl peroxide

C. trybutilin hydride (TBTH)

D. dihidrogen monoksida

9



Mengapa pada reaksi toluen dengan Cl_2 dengan pemanasan dihasilkan benzil klorida dan bukan produk substitusi aromatik?

A. radikal benzil tidak stabil

B. radikal benzil terstabilkan secara resonansi

C. radikal alilik yang terstabilkan secara resonansi

D. produk substitusi aromatik terstabilkan secara resonans

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 berdasar 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