

PENENTUAN DERAJAT KETIDAK-JENUHAN DAN PERANANNYA PADA PENENTUAN STRUKTUR MOLEKUL SENYAWA ORGANIK

Oleh

AK Prodjosantoso

Abstrak

Gerhardt (1843) adalah ahli kimia perintis penulisan rumus molekul senyawa organik. Penulisan rumus molekul didasarkan pada data analisis unsur (jenis dan prosentase) dan massa molekul. Metode analisis berkembang dengan baik pada tahun 1811 sampai 1831. Ahli-ahli kimia seperti Liebig, Dumas, Thenard, Gay-Lussac, dan Berzelius mempunyai andil besar dalam mengembangkan metode analisis tersebut. Pregl (1912) dan Zimmermann (1940-an) berusaha memperbaharui metode-metode yang pernah mereka lakukan.

Derajat ketidak-jenuhan suatu molekul dapat dihitung dengan cara menjumlahkan ring dan ikatan-ikatan rangkap. Peranan derajat ketidakjenuhan pada penentuan struktur molekul senyawa organik belum banyak diketahui orang. Dengan diketahuinya derajat ketidakjenuhan, dilengkapi dengan data massa molekul serta pengetahuan tentang valensi unsur, dapat ditentukan struktur molekul senyawa organik.

Penentuan Massa Molekul

Gerhardt (1843) adalah ahli kimia yang pertama kali mempelajari penulisan rumus molekul senyawa-senyawa organik. Untuk menuliskan rumus molekul suatu senyawa dengan tepat dibutuhkan data-data analisis unsur yang meliputi jenis unsur dan prosentase unsur tersebut dalam senyawa; lebih jauh lagi, dari data-data tersebut diperoleh data baru, yaitu massa molekul, M . Berbagai macam metode analisis kualitatif dan kuantitatif banyak dikembangkan pada tahun antara 1811 dan 1831, terutama oleh Liebig, Dumas, Thenard, Gay-Lussac, dan Berzelius. Metode-metode tersebut bertahan sampai berpuluh-puluh tahun, dan akhirnya metode tersebut diperbaharui oleh Pregl (1912) dengan metode mikroanalisisnya dan juga oleh Zimmermann pada tahun 1940-an (Pellegrin V, 1983: 626).

Penentuan massa molekul dari suatu senyawa yang mudah menguap ($M < 600$) dapat dilakukan berdasarkan pada metode Dumas dan Meyer. Dengan metode ini diperoleh data

rapat uap relatif, d , yang selanjutnya dengan hukum avogadro (1824) dapat ditentukan massa molekul, M (Barrow, 1973: 8-9). Untuk senyawa yang tidak mudah menguap massa molekul, M , dapat ditentukan dengan metode krioskopik dan ebulioskopik yang berdasarkan pada hukum Rault (Barrow, 1973: 605).

Penentuan isotop dan spektrofotometri massa antara tahun 1910 dan 1920 banyak memberikan sumbangan pada perkembangan pada ilmu kimia, khususnya pada penentuan massa molekul senyawa-senyawa organik. Massa molekul merupakan data yang harus diketahui sebelum dilakukan penentuan struktur suatu molekul. Hal lain yang belum banyak diketahui orang, dalam kaitannya dengan penentuan struktur molekul adalah peranan derajat ketidak-jenuhan.

Derajat Ketidak-jenuhan

Ada beberapa istilah yang erat kaitannya dengan pengertian ketidak-jenuhan, yaitu antara lain (Pellegrin, 1983: 629):

1. Jumlah posisi tidak jenuh (The number of unsaturated sites = US)

Jumlah posisi tidak jenuh, US, suatu molekul ditunjukkan oleh jumlah ikatan rangkap dua dan jumlah ikatan rangkap tiga dalam molekul.

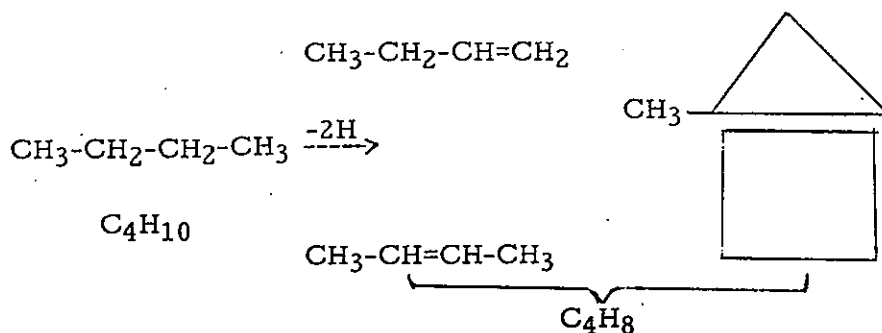
2. Angka ketidak-jenuhan (The unsaturated number = UN)

Angka ketidak-jenuhan suatu molekul ditunjukkan oleh jumlah ikatan rangkap dua ditambah 2 kali jumlah ikatan rangkap tiga dalam molekul. Secara sederhana molekul tidak jenuh dapat dibedakan terhadap molekul jenuh dengan tes air bromin (senyawa tidak jenuh menyebabkan warna air bromin hilang) dan tes Baeyer (senyawa tidak jenuh dapat menghilangkan warna larutan KMnO_4 dalam suasana asam) (Brown, 1978: 65 dan 67). Secara kuantitatif, UN dapat ditentukan dengan cara mentitrasi sejumlah tertentu senyawa organik dengan bromin. Sebuah ikatan rangkap tiga dapat mengikat 2 Br_2 . Dengan kata lain dapat dinyatakan bahwa sebuah ikatan rangkap tiga ekuivalen dengan 2 buah ikatan rangkap dua.

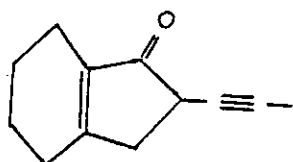
3. Derajat ketidak-jenuhan (degree of unsaturated = DU)

Derajat ketidak-jenuhan, DU, suatu molekul ditunjukkan oleh jumlah ring (ring = R) ditambah jumlah ikatan

rangkap (double bond = DB) dua dan ditambah dua kali jumlah ikatan rangkap tiga. Ring ekuivalen dengan ikatan rangkap dua. Pembentukan ring dari molekul alifatik dengan cara melepaskan dua atom hidrogen, mirip dengan pembentukan ikatan rangkap dua.



Untuk molekul di bawah ini dapat dihitung US, UN dan DU-nya sebagai berikut:



$$\begin{aligned} \text{US} &= 2 \text{ (ikatan rangkap dua)} + 1 \\ &\quad \text{(ikatan rangkap tiga)} = 3 \\ \text{UN} &= 2 \text{ (ikatan rangkap dua)} + \\ &\quad 2 \times 1 \text{ (ikatan rangkap tiga)} = 4 \\ \text{DU} &= 2 \text{ (ring)} + 2 \text{ (ikatan rangkap} \\ &\quad \text{dua)} + 2 \times 1 \text{ (ikatan rangkap} \\ &\quad \text{tiga)} = 6 \end{aligned}$$

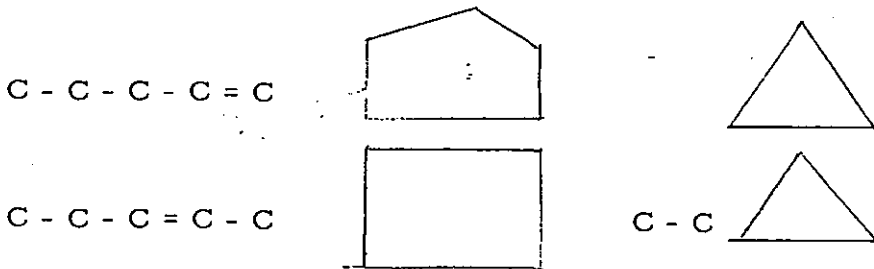
Untuk menentukan US dan UN dibutuhkan pengetahuan tentang struktur molekul. Sedangkan DU dapat ditentukan secara langsung dari rumus molekul, dan pengetahuan tentang DU menunjang pengetahuan tentang struktur molekul. DU sangat karakteristik untuk suatu senyawa. Sebagai contoh; suatu senyawa dengan DU = 2 merupakan senyawa yang memiliki 2 ring, atau 1 ring dan 1 ikatan rangkap dua, atau 2 ikatan rangkap dua tanpa ring, atau 1 ikatan rangkap 2 tanpa ring.

Untuk senyawa yang rumus molekulnya telah diketahui, DU dapat ditentukan dengan dua metode, yaitu (Pellegrin, 1983: 630):

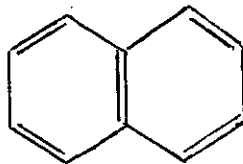
1. Metode empiris
2. Metode dengan rumus matematika.

Penentuan DU dengan Metode-Empiris

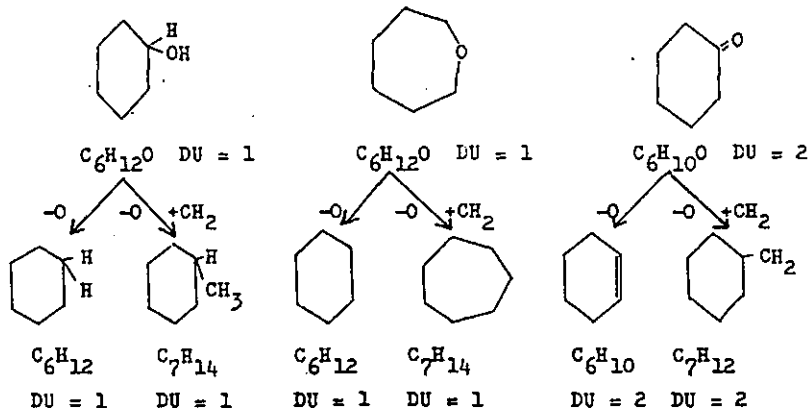
Hidrokarbon merupakan senyawa organik yang tersusun oleh atom-atom C dan H. Hidrokarbon jenuh mempunyai $DU = 0$. DU setara dengan H_2 yang diambil dari hidrokarbon jenuh. Ikatan rangkap dua atau ring dapat dihitung sebagai $DU = 1$, sedangkan 1 ikatan rangkap tiga dihitung sebagai $DU = 2$. Untuk menghitung DU dari C_5H_{10} , periksa lebih dahulu rumus hidrokarbon jenuh C_nH_{2n+2} , dalam mana untuk $n = 5$ maka rumus hidrokarbon jenuh tersebut menjadi C_5H_{12} . Jumlah H pada C_5H_{10} adalah 10. Bila dibandingkan dengan hidrokarbon jenuhnya, maka berkurangnya atom H adalah $12H - 10H = 2H = H_2$. Dengan demikian, C_5H_{10} mempunyai $DU = 1$. Kemungkinan struktur C_5H_{10} adalah:



Untuk naftalena, $C_{10}H_8$, diperoleh $DU = 7$; dan telah diketahui bahwa struktur dari naftalena adalah:

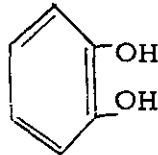


Bila molekul yang dipelajari berisi atom O dan atau S (atau atom divalen lainnya), penentuan DU dapat dilakukan dengan cara seperti hidrokarbon. Mula-mula dilakukan pengambilan atom O dan penambahan CH_2 . Kemudian, DU ditentukan dengan cara seperti yang telah diuraikan. Pengambilan atom O, serta pengambilan atom O dan penambahan CH_2 tidak menyebabkan penyimpangan dalam penentuan DU. Hal ini tampak jelas pada contoh di bawah ini:

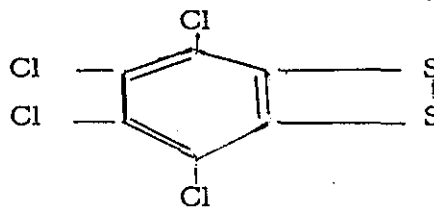


Pengambilan O, serta pengambilan O dan penambahan CH_2 dari sikloheksanol, oksepana dan sikloheksanon tidak mengubah DU.

Untuk senyawa dengan rumus $C_6H_6O_2$ setelah diambil 2 atom O menjadi C_6H_6 . Bila C_6H_6 dibandingkan dengan hidrokarbon jenuhnya C_6H_{14} , diperoleh ($14H - 6H = 8H = 4H_2$) $DU = 4$. Salah satu kemungkinan struktur $C_6H_6O_2$, adalah:



Molekul yang berisi atom X (halogen), dalam mana X mempunyai valensi sama dengan atom H, molekul dapat disederhanakan dengan cara mengganti atom X dengan atom H. Sebagai contoh; untuk menentukan DU senyawa $C_6S_2Cl_4$, mula-mula dilakukan pengambilan atom S (atom S identik dengan atom O) sehingga menjadi C_6Cl_4 . Kemudian, atom Cl diganti dengan atom H sehingga diperoleh C_6H_4 . Dibandingkan dengan molekul hidrokarbon jenuhnya didapatkan ($14H - 4H = 10H = 5H_2$) $DU = 5$. Salah satu kemungkinan struktur $C_6S_2Cl_4$ adalah:

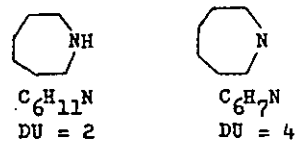


rekreasi, baik di dalam masyarakat maupun di sekolah, disesuaikan dengan kebutuhan dan tujuan kurikulum sekolah.

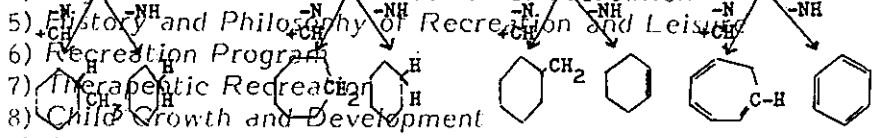
Pengubahan senyawa yang berisi N atau atom bervalensi tiga lainnya dapat dilakukan seperti pada contoh di bawah ini.

- 1) Kepemimpinan dalam rekreasi
- 2) Outdoor rekreasi:

- a) outdoor education/schools
- b) adventure education
- c) recreational sport
- d) study tour/field trip
- e) additional game



- 3) Supervision in recreation
- 4) Organization and administration of recreation
- 5) History and Philosophy of Recreation and Leisure



- 9) Adolescent Growth and Development
- 10) Fieldwork (PPL)

- a) Physical Recreational Activities and Games
- b) Games

- 11) Creative and Performing Arts

(Bucher, 1984: 304-507; Miller, 1988: 68-71; Gray, 1969: 38-39 & 52; Krauss, 1975: 74-88).

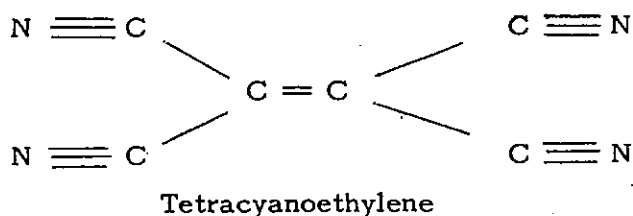
Pengubahan senyawa yang berisi N menjadi homolognya dengan mensubstitusi N dengan CH atau mengambil NH tidak mungkin.

Zusua Berdikar Kerduan dan Rekreasi FPOK IKIP

Bila suatu senyawa berisi satu atau lebih atom N (atau sesuai dengan kedudukan serta tugas dan fungsinya sebagai trivalen lainnya), penentuan DU dilakukan dengan mensubstitusi N dengan CH atau dengan mengambil NH. Cara ini kesehatan dan rekreasi FPOK IKIP merupakan lembaga penjadi tidak memungkinkan untuk dilakukan pada senyawa didikan yang paling berhak menghasilkan satjana pendidikan yang berisi atom N lebih banyak daripada jumlah atom H. dan tenaga kependidikan dalam bidang kesehatan dan rekreasi. Untuk senyawa seperti ini, penentuan dilakukan dengan cara lain. Tenaga-tenaga yang dihasilkan oleh lembaga ini merupakan tenaga-tenaga yang mempunyai kualitas yang paling memenuhi syarat sebagai tenaga pengajar atau guru yang ga menjadi C₆H₁₄ dan diperoleh DU = 0. Atau dapat juga mempunyai wewenang untuk mengajar di sekolah-sekolah (TK, SD, SMP dan SMIA), khususnya dalam bidang pendidikan kesehatan dan rekreasi, termasuk pengelolaan kegiatan rekreasi sekolah.

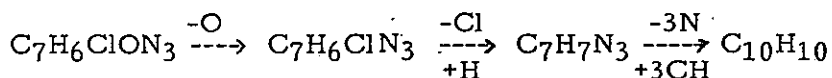
Untuk C₅H₁₃N, atom N disubstitusi dengan CH sehingga menjadi C₆H₁₄ dan diperoleh DU = 0. Atau dapat juga dilakukan pengambilan NH sehingga menjadi C₅H₁₂ dan diperoleh DU = 0.

Untuk C₆N₄ tidak memungkinkan untuk pengambilan NH. Untuk senyawa seperti ini dilakukan substitusi atom N dengan atom C dan atom H. Setiap atom N termasuk disubstitusi dengan 1 atom C dan 1 atom H sehingga diperoleh C₁₀H₁₄. Bila dibandingkan dengan hidrokarbon senyawa rekreasi di masyarakat dan tenaganya adalah senyawa cyanoethylene mempunyai rumus C₆N₄ dan DU-nya = 9.



Secara umum untuk menentukan DU suatu senyawa yang telah diketahui rumus molekulnya, adalah: atom-atom divalen (seperti: O, S, ... dsb.) dihilangkan, atom halogen diganti dengan H, setiap atom trivalen (seperti: N, P, ... dsb.) dihilangkan dan diganti dengan CH, kemudian dibandingkan dengan hidrokarbon jenuhnya. Setelah itu, $DU = (\text{jumlah H dalam hidrokarbon jenuh} - \text{jumlah H dalam hidrokarbon dari senyawa yang ditentukan DU-nya})/2$.

Contoh: untuk molekul dengan rumus $\text{C}_7\text{H}_6\text{ClON}_3$



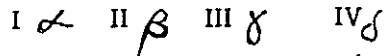
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ dibandingkan dengan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ didapatkan, $22\text{H} - 10\text{H} = 12\text{H} = 6 \text{ H}_2$ dan $DU = 6$.

Senyawa dengan rumus molekul yang tidak memungkinkan untuk ditentukan DU-nya dengan cara-cara di atas, penentuan DU dapat dilakukan dengan cara lain. Molekul yang tidak berisi atom bervalensi tiga, jumlah atom-atom monovalen ($\text{H} + \text{X}$) adalah genap. Rumus $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ adalah tidak benar karena berisi atom monovalen yang jumlahnya ganjil. Jika molekul berisi atom trivalen, jumlah atom monovalen ($\text{H} + \text{X}$) harus mempunyai kesamaan ganjil-genapnya dengan atom trivalen. Rumus $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{ON}_3$ adalah tidak benar karena berisi atom monovalen genap dan atom trivalen ganjil.

Jumlah atom monovalen yang terikat oleh atom lain dengan valensi lebih besar dari satu, ditentukan oleh atom-atom dengan valensi 3 atau 4. Bila suatu senyawa alkana mempunyai n atau C , maka jumlah maksimum hidrogen yang terikat dalam senyawa tersebut adalah $2n + 2$. Bila pada senyawa alkana terdapat atom N, dalam mana setiap NH_2 dapat menggantikan satu atom H, maka setiap atom N dapat menyebabkan tambahan satu atom H. Untuk molekul yang berisi nC dan pN , atom hidrogen maksimum yang dipunyainya

adalah $2n + 2 + p$.

Rumus molekul dapat dimisalkan sebagai berikut:



Rumus ini melukiskan molekul yang berisi α atom monovalen, β atom bervalensi dua, γ atom bervalensi tiga, δ dan atom bervalensi empat, IV.

Untuk alkana, didapatkan:

$$\alpha \leq 2\delta + 2 + \gamma \quad \dots \quad (1)$$

$$\text{atau} \quad 0 \leq \delta - \frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + 1$$

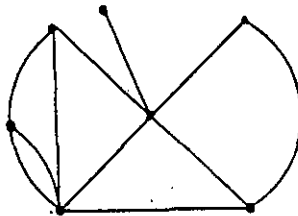
Dari persamaan ini diperoleh: $\delta - \frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + 1$ mempunyai harga positif. Besarnya $\delta - \frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + 1$ menunjukkan besarnya DU dari molekul $I \alpha \quad II \beta \quad III \gamma \quad IV \delta$.

Penentuan DU Secara Matematis

Penentuan DU dengan metode matematis mendasarkan pada persamaan Euler:

$$f = k - p + 1 \quad \dots \quad (2)$$

Dalam hal ini f adalah jumlah bidang dari suatu skema yang terdiri dari p titik dan k sisi, yang dapat divisualisasikan sebagai berikut:



$$\begin{aligned} \text{banyak sisi (k)} &= 11 \text{ dan titik (p)} = 7 \text{ sehingga jumlah bidang-} \\ \text{nya (f)} &= k - p + 1 \\ &= 11 - 7 + 1 \\ &= 5. \end{aligned}$$

Untuk senyawa dengan rumus: $I \alpha \quad II \beta \quad III \gamma \quad IV \delta \quad V \epsilon \quad VI \zeta$
 berisi: α atom bervalensi satu, I
 β atom bervalensi dua, II
 γ atom bervalensi tiga, III
 δ atom bervalensi empat, IV

ϵ atom bervalensi lima, V
 \int atom bervalensi enam, VI

Jumlah atom pada senyawa tersebut, yang identik dengan jumlah titik dari skema, adalah:

$$p = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \epsilon + \int$$

Jumlah ikatan, yang identik dengan jumlah sisi dari skema, ditentukan dengan cara: ikatan antara dua atom tidak dihitung dua kali sehingga jumlah ikatan sama dengan valensi setiap atom dibagi dua; kemudian setiap valensi dikalikan dengan jumlah atom yang bersangkutan. Jumlah ikatan seluruhnya adalah:

$$k = \alpha \times \frac{1}{2} + \beta \times \frac{2}{2} + \gamma \times \frac{3}{2} + \delta \times \frac{4}{2} + \epsilon \times \frac{5}{2} + \int \times \frac{6}{2}$$

Jumlah ring dan ikatan rangkap dua, atau DU, identik dengan jumlah f atau bidang. Besarnya DU dapat dihitung dengan persamaan:

$$f = k - p + 1$$

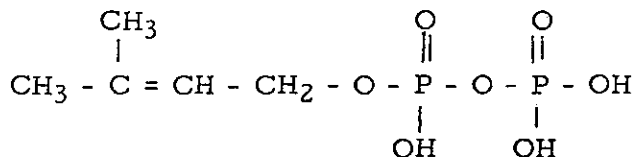
atau

$$DU = -\frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + \delta + \frac{3}{2}\epsilon + 2\int + 1 \dots \quad (3)$$

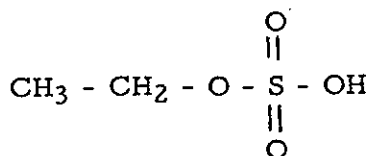
Suatu senyawa dengan rumus $H_{12}O_7C_5P_2$, dalam hal ini valensi P = 5, mempunyai DU sebesar:

$$\begin{aligned} DU &= -\frac{5}{2} + 5 + \frac{3}{2} \times 7 + 1 \\ &= -2.5 + 5 + 10.5 + 1 \\ &= 3. \end{aligned}$$

Salah satu kemungkinan struktur senyawa tersebut adalah:



Dengan cara yang sama, dapat ditentukan struktur dari suatu senyawa dengan rumus $H_4O_6C_2S$, dalam hal ini S bervalensi 6, DU senyawa tersebut = $-3 + 2 + 2 + 1 = 2$. Salah satu kemungkinan strukturnya adalah:



Kesimpulan

Valensi tiap-tiap atom berperan besar pada perhitungan DU. Pengetahuan tentang DU suatu senyawa memberikan sumbangan yang berharga pada penentuan struktur molekul senyawa organik dan konjugasi-konjugasinya.

Daftar Pustaka

- Barrow, G.M. 1973. *Physical Chemistry*. Third ed. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
- Bright, J.W. 1983. *Journal of Chemistry Education*. Mass Spectral Interpretation Using The "Rule of 13". Vol. 60 No.7, July.
- Brown, W.H. 1978. *Introduction to Organic Chemistry*. Boston: Willard Grant Press.
- Pellegrin, V. 1983. *Journal of Chemistry Education*. Molecular Formulas of Organic Compounds: The Nitrogen Rule and Degree of Unsaturation. Vol.60, No.8. Augst.