SUMBER BELAJAR PENUNJANG PLPG 2016 MATA PELAJARAN/PAKET KEAHLIAN KIMIA

BAB VI SENYAWA KARBON, POLIMER, SENYAWA METABOLIT SEKUNDER



Prof. Dr. Sudarmin, M.Si Dra. Woro Sumarni, M.Si Cepi Kurniawan, M.Si, Ph.D

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
DIREKTORAT JENDERAL GURU DAN TENAGA KEPENDIDIKAN
2016

BAB VI

SENYAWA KARBON, POLIMER, SENYAWA METABOLIT SEKUNDER

Tujuan

Setelah belajar dengan sumber belajar ini, Anda diharapkan mampu mengidentifikasi senyawa karbon, menuiskan reaksi senyawa karbon dan menganalisis struktur senyawa metabolit primer dan sekunder dalam konteks pembelajaran kimia di Sekolah Menengah

Kompetensi Inti

 Menguasai materi, struktur, konsep, dan pola pikir keilmuan yang mendukung mata pelajaran yang diampu.

Kompetensi Dasar

- 1.3 Menggunakan bahasa simbolik dalam mendeskripsikan proses dan gejala alam/kimia
- 1.8 Memahami lingkup dan kedalaman kimia sekolah.

Indikator Pencapaian Kompetensi

1. Mampu menjelaskan dan mengidentifikasi senyawa karbon

Mampu **menganalisis** ciri-ciri struktur dan rumus kimia dari suatu senyawa metabolit primer dan metabolit sekunder.

- 2. Mampu menjelaskan dan mengidentifikasi kimia karbon
- 3. Mampu **memahami dan menuliskan r**eaksi pembentukan senyawa-senyawa yang tergolong senyawa kimia polimer dan contohnya.
- **4.** Mampu **memahami dan menuliskan r**eaksi pembentukan senyawa-senyawa yang tergolong senyawa polimer dan contohnya.
- 5. Mampu **menganalisis** ciri-ciri struktur dan rumus kimia dari suatu senyawa metabolit primer dan metabolit sekunder.

SENYAWA KARBON

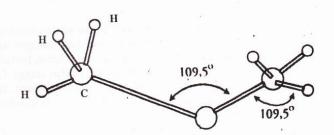
Kelompok pertama dari senyawa karbon yang kita bahas adalah golongan hidrokarbon, yakni senyawa organik yang hanya disusun oleh unsur karbon dan hydrogen saja. Hidrokarbon dibagi dalam dua golongan besar, yakni golongan *alifatik* yang berarti lurus, bercabang, dan berbentuk cincin, dan golongan *aromatik* dengan rantai cincin dengan kestabilan tinggi. Golongan alifatik masih dibagi lagi menurut macam ikatan antar atom-atom C. Jika antar atom C berikatan tunggal saja maka tergolong *hidrokarbon jenuh*, jika antar atom C terdapat satu atau lebih ikatan rangkap (dua atau tiga) termasuk *hidrokarbon jenuh*.

1. Hidrokarbon Alifatik Jenuh (Alkana)

Golongan ini disebut juga golongan paraffin yang artinya sukar bereaksi. Inilah sebabnya anggota dari golongan ini digunakan sebagai bahan pelumas (oli)dan untuk menyimpan logam natrium (minyak tanah). Golongan alkana ini mempunyai rumus umum C_nH_{2n+n} .

Struktur Alkana

Seperti telah dibahas dalam bab struktur molekul , maka sebagai akibat pembentukan orbital hibrida sp³ pada atom C, maka struktur CH₄ berupa tetrahedron dengan sudut ikatan sebesar 109,28° dan struktur tetrahedral ini tetap berlaku pada hidrokarbon yang lebih panjang dari CH₄ tidaklah lurus benar seperti garis lurus tetapi berliku-liku atau zig-zag seperti gambar di bawah agar sudut 109,28° tetap terjaga.



Struktur Zig-zag Propana

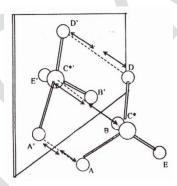
Keisomeran Alkana

Pada alkana terdapat 2 macam keisomeran yakni *structural* dan *optic*. Keisomeran struktural terjadi karena perbedaan urutan dari atom-atom karbon.

Isomer-isomer optik adalah molekul-molekul yang rumus molekulnya sama tetapi rumus strukturnya tidak dapat saling diimpitkan satu di atas yang lain, melainkan yang satu menjadi cermin dari yang lain. Keisomeran optik, dipandang dari strukturnya, disebabkan oleh adanya atom C kiral (*chiral, cheir* = tangan), yakni atom C yang mengikat empat gugus yang berlainan. Sebagai contoh adalah atom C* pada senyawa berikut:

$$\begin{array}{c} H \\ H_5C_2-C^* \ - \ C_2 \ H_7 \\ CH_3 \end{array}$$

Jika gugus-gugus atom di sekeliling atom C* digambarkan sebagai bola dengan tanda A, B, E, dan D, dan atom C kiral = C, maka salah satu isomer optik senyawa di atas berstruktur seperti gambar 7.1. dan isomer lainnya seperti cerminnya.



Gambar 7.1 Atom C kiral dan Keisomeran Optik

Pada pengamatan menggunakan polarimeter, senyawa yang satu memutar bidang cahaya yang terkutub ke kanan sedang yang lain ke kiri, dengan sudut yang sama. Struktur atau konfigurasi mana yang memutar ke kanan atau ke kiri .

2. Hidrokarbon Alifatik Tak Jenuh

Termasuk golongan ini adalah alkena (C_nH_{2n}) dan alkuna (C_nH_{2n-2}). Pada alkena selain terdapat keisomeran struktural karena letak cabang juga terjadi keisomeran geometri, sebagi akibat perbedaan letak gugus dalam ruang. Akibat adanya ikatan rangkap sebagai hasil orbital hibrida sp², maka membelah orbital ikatan p dapat digambarkan sebuah bidang yang membagi ruang menjadi dua bagian. Pada 2 butena dapat digambarkan bidang itu sebagai berikut :

$$\begin{array}{c|c}
H & \pi & H \\
\hline
CH, & \pi & CH, \\
\hline
Trans-2-butena$$

Kedua gugus CH₃ mungkin terletak pada sebagian ruang saja (di depan bidang a) seperti gambar A dan disebut cis 2 butena, atau kedua gugus terpisah pada ruang, satu ruang, satu di depan a dan yang lain di belakang, maka isomer terakhir disebut trans-2-butena. Berdasarkan teori penolakan pasangan electron (VSEPR) terdapat orbital p pada 2-butena menyebabkan keempat gugus yang terikat dengan ikatan s diarahkan pada satu bidang lurus dengan orbital p. Jadi 2 butena berupa molekul mendatar.

Pada etuna (C_2H_2) , tiap atom C hanya mengikat 2 atom lain, yakni atom H dan 1 atom C lain. Untuk ini atom C membentuk 2 orbital ikatan s. Sedang 2 orbital p sisanya akan membentuk 2 orbital ikatan p. Inilah sebabnya struktur geometri etuna atau asetilene linier.

3. Hidrokarbon siklis

Hidrokarbon siklis adalah hidrokarbon yang membentuk rantai cincin, baik jenuh (sikloalkana) ataupun tak jenuh (sikloalkena dan sikloalkuna). Beberapa contoh adalah siklopropana, siklobutana, dan sikloheksadiena.

Hidrokarbon Siklis

Untuk selanjutnya terdapat aturan-aturan penyederhanaan dalam menggambarkan struktur senyawa-senyawa siklis sebagi berikut :

Struktur sikloalkana cukup digambarkan segi banyak beraturan sesuai dengan jumlah atom C-nya. Jadi siklopropana digambarkan segitiga beraturan, siklobutana sebagai bujursangkar, dan seterusnya. Tetapi pada sikloheksatriena yang ikatan rangkapnya berselang-seling (berkonjugasi) seperti ini terdapat enam orbital p yang berorientasi secara khusus sehingga terbentuk sifat yang berbeda dengan umumnya senyawa alkena, yakni tidak bersifat aditif. Senyawa ini sudah termasuk golongan

hidrokarbon yang lain, yakni sebagai dasar atau induk dari golongan hidrokarbon aromatik yang bernama benzena.

4. Hidrokarbon Aromatik

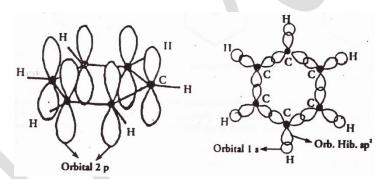
Benzena adalah dasar dari senyawa-senyawa aromatik dan tidak memiliki sifat-sifat layaknya sikloalkena, walaupun memenuhi rumus umum sikloalkena.

Menurut Kekule struktur benzene adalah struktur dari 1, 3, 5 heksatriena, yakni :

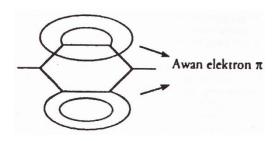


Hibrida Resonansi Benzena

Jadi bentuk benzena adalah antara keduanya atau hibrida resonansi dari keduanya. Pada benzene tiap atom C mengikat 3 atom lain, yakni dua atom C didekatnya dan satu atom H.



Untuk atom yang pertama harus menyiapkan 3 orbital sp^2 yang identik yang diarahkan dengan sudut 120^0 . Tumpang tindih antara orbital-orbital ini dengan sesame C dan dengan orbital 1s dari atom H menghasilkan orbital ikatan σ antar keenam C menghasilkan segienam beraturan tanpa adanya tegangan, karena orbital hibrida sp^2 memang bersudut 120^0 , bukan $109,5^0$ seperti orbital hibrida sp^3 . Orbital 2p tiap atom C berarah tegak lurus dengan segienam ini ke atas maupun ke bawah. Keenam orbital 2p akan saling tumpang tindih. Elektron 2p ini akan saling tumpang tindih. Elektron 2p ini akan saling tumpang tindih (terdelokalisasi) membentuk awan electron yang berbentuk kue donat di atas dan di bawah segienam.



Dengan terdelokalisasinya elektron π ke seluruh atom ini membuat energy awan elektron π lebih rendah dari pada ketiga orbital ikatan pada kemungkinan struktur heksatriena. Inilah sebabnya benzene lebih stabil dari pada sikloalkena, sehingga reaksinya bukan reaksi adisi tetapi reaksi substitusi. Dengan urain ini maka wajarlah jika struktur benzene digambarkan dalam bentuk segienam beraturan dengan lingkaran di dalamnya.

Tatanama Turunan Benzena

Pada dasarnya tatanama hidrokarbon aromatik mengacu kepada tatanama hidrokarbon alifatik dengan benzene sebagai induk dan gugus atau atom yang melekat diberi nama sesuai dengan aturan di muka. Beberapa contoh:

Jika kedua metal melekat pada atom $C_{1,3}$ dimana diawali dengan **meta,** pada $C_{1,4}$ diawali **para**. Kadang-kadang untuk gugus cabang yang panjang lebih praktis jika inti benzene justru diperlakukan sebagai gugus cabang. Untuk keperluan ini gugus C_6H_5 – disebut gugus **fenil.** Beberapa contoh:

TURUNAN HIDROKARBON

Hidrokarbon adalah sebagian kecil saja dari keseluruhan senyawa organik. Umumnya senyawa organik selain mengandung unsure C dan H juga mengandung unsure-unsur lain. Biasanya atom atau gugus atom pengganti H ini memberikan sifat kimia khas kepada molekulnya, sehingga setiap molekul memilki gugus ini akan memberikan reaksi kimia khas yang sama. Atom atau gugus atom pada senyawa kimia yang memberikan sifat kimia tertentu disebut **gugus**.

1. Golongan Alkena dan Alkuna

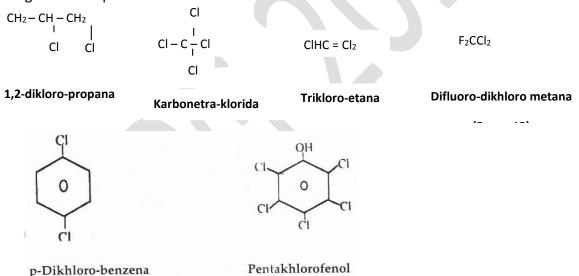
Golongan alkena dan alkuna dapat dianggap sebagai turunan Alkana yang atom Hnya digantikan oleh atom C terdekat, sehingga terjadi ikatan rangkap dua atau tiga. Alkena mumpunyai orbital ikatan phi yang lemah ikatanya, ikatan phi ini mudah putus dan membentuk ikatan yang lebih stabil dengan spesies yang elektrofilik (suka elektron) dan terjadilah reaksi adisi. Contoh:

$$\begin{array}{lll} H_2C = CH_2 \ + & H_2 & \xrightarrow{Katalis} & C_2H_6 \\ \\ HC - CH & + 2H_2 & \xrightarrow{Katalis} & C_2H_6 \\ \\ H_3C - C - C - CH_3 \ + Br_2 & \xrightarrow{Katalis} & H_3C - CHBr - CHBr - CH_3 \\ \\ H_3C - CH = CH_2 \ + HBr & \xrightarrow{Katalis} & H_3C - CHBr - CH_3 \end{array}$$

Untuk adisi HX pada alkena berlaku Hukum Markovnikov.

2. Turunan Halogen

Turunan halogen adalah hidrokarbon yang atom H-nya digantikan oleh atom halogen. Beberapa contoh adalah :



Banyak senyawa hidrokarbon berhalogen menjadi barang perdagangan. Freon-12 (CFC) digunakan antara lain sebagai pendingin pada almari es dan AC, pembentukan aerosol pada alat kosmetik, sebagai *blowing agent* dalam proses pembuatan foam (busa), sebagai cairan pembersih (solvent), bahan aktif untuk pemadam kebakaran, bahan aktif untuk fumigasi di pergudangan, pra-pengapalan, dan produk-produk pertanian dan kehutanan. Namun, akhir-akhir ini berkembang isu bahwa Freon menjadi penyebab hilangnya lapisan *ozon* di atmosfer. Hal ini disebabkan, pada lapisan atmosfir yang tinggi, ikatan C-Cl akan terputus menghasilkan radikal-radikal bebas klorin. Radikal-radikal inilah yang merusak ozon. CFC juga bisa menyebabkan pemanasan global. Satu molekul CFC-11

misalnya, memiliki potensi pemanasan global sekitar 5000 kali lebih besar ketimbang sebuah molekul karbon dioksida. CFC sekarang ini telah digantikan oleh senyawa-senyawa yang lebih ramah lingkungan. Selain itu masih ada hidrokarbon berhalogen lainnya , yaitu trikhloroetana sebagai pembersih kering, penthakhlorofenol sebagai bahan pengawet kayu dan beberapa insektisida adalah senyawa organokhlor juga. Pembuatan senyawa ini selain substitusi halogen pada hidrokarbon jenuh, adisi X_2 atau HX pada hidrokarbon tak jenuh juga substitusi gugus OH dari alkohol oleh atom X dan HX.

$$C_4H_9 - OH + HBr \rightarrow C_4H_9 - Br + H_2O$$

Reaksi Haloalkana (R-X): Senyawa haloalkana dibuat melalui proses subtitusi, dapat dibuat bahan kimia lainnya melalui berbagai reaksi khususnya subtitusi dan eliminasi. Atom Halogen dari Haloalkana dapat diganti oleh gugus — OH jika haloalkana direaksikan dengan suatu larutan basa kuat, misalnya dengan NaOH. Senyawa Haloalkana dapat mengalami eliminasi HX jika di panaskan bersama suatu alkoksida.

3. Golongan Alkohol

Alkohol termasuk turunan hidrokarbon yang gugus fungsionalnya **–OH.** Tatanama mengacu kepada hidrokarbon alifatik dengan akhiran ol. Beberapa contoh:

Berdasarkan letak gugus OH, maka alcohol dibagi menjadi 3 golongan, yakni alcohol primer, sekunder dan tersier. Jika gugus OH melekat pada atom C primer, yakni atom C yang hanya mengikat 1 atom C lain, disebut *alkohol* primer. Begitu jugu alcohol sekunder dan tersier, sesuai dengan macam ataom C yang dilekati OH. Atom C sekunder adalah atom C yang dilekat oleh dua atom C lain, dan tersier jika diikat oleh atom tiga atom C lain.

Contoh:

$$\begin{array}{cccc} & & OH & CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH_2-OH & CH_3-CH-CH_3 & H_3C-Q-CH_3 \\ & OH \\ & OH \\ \end{array}$$
 Alkohol primer Alkohol sekunder Alkohol tersier

Alkohol suku rendah (jumlah C lima atau kurang) banyak dipergunakan sebagai pelarut. Metanol yang dicampur dengan etanol digunakan sebagai bahan bakar (spritus). Metanol ditambahkan kepada bensin, agar jika dalam bensin terdapat air, maka air tidak akan mengumpul pada dasar tangki, tetapi larut secara homogeny dalam bensin. Metanol bersifat racun, meminumnya dalam jumlah banyak dapat menyebabkan kebutaan. Etanol relative kurang beracun,

karena ini banyak dicampur dalam minuman-minuman seperti bir, anggur dan minuman keras dengan kadar yang bervariasi. Meminumnya dalam jumlah sedikit menyebabkan peleburan pembuluh darah sehingga menimbulkan perasaan rileks.

Reaksi - reaksi pada Alkohol

- a. Reaksi dengan logam aktif : Pada reaksi ini, maka atom H dari gugus -OH dapat disubtitusi oleh logam aktif misalnya natrium dan kalium
- b. Reaksi subtitusi gugus OH oleh halogen. Atom H pada gugus OH dapat di subtitusi oleh atom halogen bila direakskan dengan HX pekat, atau PXs (X = Halogen)
- c. Oksidasi Alkohol: Dengan zat zat pengoksidasi sedang seperti larutan $K_2Cr_2O_4$ dalam lingkungan Asam , Alkohol akan teroksidasi sebagai berikut : (a) alkohol primer membentuk aldehida dan dapat teroksidasi lebih lanjut membentuk asam karboksilat, (b). alkohol sekunder membentuk keton, dan (c) alkohol tersier tidak teroksidasi. Dalam oksidasi alkohol, sebuah atom oksigen dari oksidator akan menyerang atom H yang terikat pada atom C gugus fungsi.
- d. Pembentukan Ester (Esterifikasi) dari alkohol yang direaksikan dengan asam karboksilat r
- e. Reaksi dehidrasi alkohol. Suatu Alkohol jika di panaskan bersama H_2SO_4 pekat akan mengalami dehidrasi (melepas molekul air) membentuk alkena

4. Aldehida dan Keton

Gugus fungsional kedua golongan ini mempunyai cirri yang sama, yakni mengandung gugus – C = O (karbonil). Pada aldehida gugus ini terletak pada ujung rantai, sedangkan pada keton karbonil di tengah rantai.

$$\begin{array}{ccc} R-C=O & R-C=O \\ H & R_1 \end{array}$$
 Aldehida Keton

Pada pemberian nama aldehida atau keton, selain digunakan nama nasional yang sesuai aturan, juga lebih sering digunakan nama umum (trivial), terutama yang jumlah C-nya 1 dan 2. Beberapa contoh:

$$H-C=O$$
 dapat ditulis H – CHO = metanal = formaldehida.

$$H_3C-C=O$$
 dapat ditulis : CH_3 .CO. CH_3 = propanon = aseton CH_3

Banyak aldehida yang memilki bau yang spesifik, terutama yang mengandung gugus fenil seperti :

Aldehida dan keton biasa dibuat dari oksidasi alkohol, walaupun hasilnya sukar diisolasi karena biasanya teroksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-CH_2-OH & \stackrel{\circ}{\longrightarrow} & CH_3-C=O+H_2O\\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ Etanol & & \textbf{Asetaldehida}\\ & OH & & \\ & & \\ CH_3-CH-CH_3 & \stackrel{\circ}{\longrightarrow} & CH_3-CO-CH_3+H_2O\\ \textbf{2-Propanol} & & \textbf{Aseton} \end{array}$$

Reaksi - Reaksi Aldehida dan Keton

Senyawa aldehida dan keton dapat di bedakan dengan menggunakan pereaksi – pereaksi berikut: Aldehida bereaksi dengan pereaksi Tollens menghasilkan cermin perak, sedangkan keton dengan pereaksi Tollens tidak ada reaksi; senyawa aldehida dengan pereaksi Fehling terbentuk endapan merah bata, sedangkan keton dengan pereaksi Fehling tidak ada reaksi.

5. Asam Organik dan Ester

Gugus fungsional dari asam organic adalah gugus — COOH, yang disebut guguskarboksilat. Banyak senyawa yang didgunakan sehari-hari yang mengandung gugus ini atau termasuk garamnya. Asam cuka, asam sitrat, aspirin. Na-benzoat (bahan pengawet) dan Na-glutamat (bumbu masak). Bahan lemak atau minyak merupakan turunan dari asam karboksilat dalam bentuk ester.

Tatanama golongan asam organik mengacu kepada alkana yang sesuai, yang harus ditambah kata asam didepannya dan diakhiri dengan <u>-oat</u>. Untuk suku-suku tertentu, terutama yang jumlah atomnya sedikit atau terlalu besar, lebih sering digunakan nama umum. Beberapa contoh:

Rumus	Nama rasional	Nama umum
н-соон	Asam metanoat	Asam formiat
CH₃-COOH	Asam etanoat	Asam asetat
C ₂ H ₅ -COOH	Asam propanoat	Asam propianat
C ₃ H ₇ -COOH	Asam butanoat	Asam butirat
C ₁₇ H ₃₅ -COOH	Asam oktadekanoat	Asam stearat

Cara pembuatan asam organik yang penting adalah oksidasi alkohol.

$$CH_3 - CH_2 - OH$$
 O
 $CH_3 - C = O$
 O
 OH

Etanol

Asetildehida

Asam asetat

Ester adalah turunan dari asam karboksilat dengan menggantikan gugus –OH oleh gugus –OR', sehingga rumus umum ester adalah :

$$R - C = C$$

Ester biasa dihasilkan dari reksi antara alkohol dan asam karboksilat dengan katalis asam. Reaksi antara alcohol dan asam menjadi ester ini disebut **esterifikasi.**

$$CH_3 - C - OH + H - O - C_2H_5 \xrightarrow{H^+} CH_3 - C - OC_2H_5$$

Asam asetat Etanol Etil asetat

Esterifikasi adalah reaksi kesetimbangan, karena itu jika H₂O ditambahkan maka reaksi akan bergeser kekiri. Apalagi jika alkohol yang terbentuk disuling. Reaksi kekiri disebut *hidrolisis*. Selanjutnya jika asam yang terbentuk garam dari asam organik yang biasa disebut sabun, dan reaksinya disebut *penyabunan* atau *saponifikasi*.

O
$$R - C - OR' + H_2O \xrightarrow{H' \\ Hidrolisis} R - C - OH + R' - OH$$

$$R - C - OR' NaOH \xrightarrow{Sabun} R - C - ONa + R' - OH$$
Ester
Sabun
Saponifikasi

Beberapa ester memiliki bau harum buah-buahan.

Nama	Rumus	Bau
n-Aamilasetat	CH₃COOC₅H9	Pisang
n-Oktilasetet	CH ₃ COOC ₈ H ₁₇	Jeruk
Iso-Amilbuti-	$CH_3COO(CH_2)_3(CH_2)_2$	Buah pir

6. Ester

Ester bukanlah turunan dari asam atau ester tetapi termasuk senyawa karbon yang beroksigen. Golngan ini dekat dengan golongan alkohol dalam rumus molekulnya yang sama tetapi berbeda struktur gugus fungsionalnya. Rumus umum golongan ini adalah :

$$R - O - R'$$

Beberapa contoh:

CH₃ – O – CH₃ = Metoksimetana = dimetil eter

 $CH_3 - O - C_2H_5$ = Etoksimetana = Etilmetil eter

 $C_2H_5 - O - C_2H_5 = Etoksietana = dietil eter$

Dietileter dibuat dengan mengambil molekul air dari 2 molekul alkohol (dehidrasi) oleh H₂SO₄ pekat (penyerap air).

$$CH_3 - CH_2 - OH + H$$
 $O - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_2O$
Etanol

Etanol

Dietileter

Dietileter atau eter, biasa digunakan sebagai pelarut organik, bersifat membius (anastetik) dan harus berhati-hati pemakaiannya karena sangat mudah terbakar.

7. Amina dan Amida

Amina dapat dipandang sebagai turunan dari amoniak yang atom H-nya digantikan oleh gugus alkil. Menurut jumlah atom H-nya yang digantikan maka amina dibagi menjadi 3 golongan, yakni amina primer, amina skunder dan amina tersier. *Amina primer* jika satu atom H yang terganti, *sekunder* jika 2 atom H dan *tersier* jika ketiga atom H.

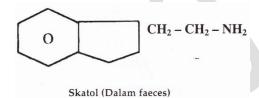
$$H-N-R$$
 $R-N-R'$ $R-N-R'$ $R-N-R'$ Amina primer Amina sekunder Amina tersier

Golongan amina juga mencangkup senyawa siklis dengan atom N sebagai mata rantai cincin misalnya :



Senyawa-senyawa ini tergolong dalam senyawa heterosiklis sebab semua mata rantai cincin tidak sama.

Seperti amoniak, umumnya bersifat basa. Beberapa berbau tidak nyaman. Bau busuk dari hancuran protein termasuk golongan ini, diantaranya :



Amida bercirikan gugus fungsional .
$$-C = C$$
NH₂

Gugus amina $(-NH_2)$ dan gugus amida $(-CONH_2)$ ditemukan pada banyak senyawa biologis seperti asam nukleat, asam amino, tiamin, riboflavin, biotin, asam para amino benzoate dan sebagainya.

Amino heterosikliks terdapat pada beberapa golongan senyawa koloid, yakni senyawa yang terdapat pada tumbuh-tumbuhan tertentu dan mempunyai fungsi faali yang kuat seperti nikotin, kodein, morfin, kokain dan sebagainya.

POLIMER DAN SENYAWA METABOLIT SEKUNDER

KIMIA POLIMER DAN PROSES PEMBENTUKANNYA

Ilmu kimia polimer merupakan ilmu kimia yang mempelajari material polimer. Ilmu pengetahuan ini berkembang sangat pesat karena ilmu ini bersifat aplikatif. Banyak produk – produk yang dibutuhkan masyarakat memerlukan ilmu ini, misalnya,kertas, plastik, ban, serat-serat alamiah, merupakan produk-produk polimer.

Polimer, sebenarnya sudah ada dan digunakan manusia sejak berabad abad yang lalu, misalnya polimer alam seperti selulosa, pati, protein, wol, dan karet. Istilah polimer pertama kali digunakan oleh kimiawan dari Swedia, Berzelius (1833). Polimer merupakan molekul besar yang terbentuk dari unit – unit berulang sederhana. Nama ini diturunkan dari bahasa Yunani *Poly*, yang berarti "banyak" dan *mer*, yang berarti "bagian". Sedangkan industri polimer (polimer sintesis) baru dikembangkan beberapa puluh tahun terakhir ini. Contoh: Karet, pati dan selulose masa molekulnya (MR) = 10.000 s/d + 40.000, Susunan rumusnya (rumus molekulnya) = C_5H_8 telah ditemukan sejak 1826. Bahan-bahan dari hasil sintetis juga telah dikenal lama, yaitu: a).Polimer Vinil, stirena berpolimerisasi menjadi suatu gel (diketemukan pada th.1839), b).Poli etilen glikol (dibuat tahun 1860), c).Isoprena (didapatkan pada th.1879), dan d).Asam metakrilat (didapatkan pd th.1880).

Hasil dari polimer sintetis yang banyak dikenal ialah **Plastik**. Plastik sintetis murni yang tertua adalah golongan dari resin phenolformaldehid. Polimer sintetis diketemukan oleh **Carothres.** Ia membagi menjadi dua bagian, yaitu: **pol. Kondensasi** dan **pol. Adisi**. Dengan cara ini, polimer banyak dipergunakan sbg bahan-bahan keperluan rumah tangga dan industri.

Polimer adalah molekul raksasa yang terbentuk karena saling ikat-mengikatnya molekul-molekul kecil (=monomer) dengan ikatan kovalen. Pada umumnya biomolekul merupakan molekul-molekul raksasa dalam bentuk primer yang disusun oleh monomer yang lebih kecil dan sederhana. Biomolekul dapat digolongkan dalam 4 golongan, yakni protein, karbohidrat, lipida dan asam nukleat.

Protein adalah molekul raksasa dengan massa molekul sebesar (6000-1.000.000). Protein merupakan polimer dengan monomer yang terdiri dari berbagai macam asam amino. Asam amino adalah asam organik yang mempunyai 2 gugus fungsional, yakni gugus karboksil (–COOH) dan gugus amina (–NH₃). Gugus karboksil bersifat asam sedang amina bersifat basa. Karena ini asam amino netral bersifat amfoter.

$$\begin{array}{ccc} R-CH-COOH & \longrightarrow & R-CH-COO-\\ NH_2 & & NH_3 \\ & & Ion Zwitter \end{array}$$

Karena gugus asam (-COOH) adalah proton donor sedang gugus basa (−NH₃) adalah proton aseptor maka pada asam amino dapat terjadi perpindahan proton dari gugus −

CHOOH ke gugus –NH₃ sehingga terbentuk sebuah molekul yang memilki sifat kation dan sifat anion dan biasa disebut **ion zwitter.**

 $\label{lem:Jumlah asam amino yang menjadi monomer protein tidak banyak, hanya 20 macam, semuanya dalam bentuk asam <math>\alpha$ amino karboksilat. Beberapa contoh diantaranya :

Nama	Rumus
Alanin (Ala)	CH₃ – CH - COOH
	1
	NH_2
Valin (Val)	H⁺
	(011) 011 011 00011
	(CH₃)₂CH – CH – COOH
	NH ₂
1 - 2 - /1 - 1	
Leusin (Leu)	(CH ₃) ₂ CH – CH ₂ – CH – COOH
	NH ₂
Tirosin (Tir)	
11103111 (1111)	НО
	CH ₂ – CH – COOH
	NH_2

Penggabungan asam-asam amino ini menghasilkan polimer kondensasi dengan melepas molekul H_2O . Cara pembentukannya sebagai berikut :

$$H_2N - CH - C - OH + H - NH - CH - C - OH \xrightarrow{-H_2O}$$

$$R_1 \qquad R_2 \qquad R_3 \qquad R_4 \qquad R_5 \qquad R_5 \qquad R_6 \qquad R_7 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_9 \qquad$$

Ikatan antar gugus karbonil dan amin disebut **ikatan peptide.** Dalam contoh di atas terbentuk dipeptida, karena gabungan dari 2 asam amino.

Karbohidrat adalah senyawa penting yang diperlukan oleh makhluk hidup sebagai sumber energi, sumber unsur karbon untuk pembentukan biomolekul, dan merupakan bahan penyusun sel dan jaringan. Rumus empirik karbohidrat adalah $C_n(H_2O)_m$, sehingga orang menyebut karbohidrat karena dianggap sebagai hidrat dari karbon. Karena anggapan ini ternyata tidak benar maka digunakan nama sakarida.

Jenis sakarida yang terdapat di alam seperti pati dan selulosa, adalah molekul-molekul raksasa, suatu bentuk polimer kondensasi dari monomer yang disebut monosakarida. Monosakarida termasuk golongan **polihidroksialdehida** dan **keton.** Contoh golongan ini yang paling sederhana adalah gliseraldehida. Semua golongan ini diberi nama dengan akhiran —osa. Gliseraldehida disebut triiosa, karena jumlah atom C tiga. Yang terpenting dari golongan ini adalah **glukosa** yang termasuk golongan heksosa, karena jumal atom C-nya enam. Rumus umum karbohidrat heksosa adalah C₆H₁₂O₆. Tetapi karena pada pada karbohidrat terdapat atom C asimetrik, yakni atom C yang mengikat empat gugus yang berbeda, seperti atom C* pada gliseraldehida, maka heksosa banyak mempunyai isomer-isomer. Glukosa adalah salah satu isomer dari isomer-isomer aldehida, dan fruktosa adalah salah satu isomer dari isomer-isomer aldehida, dan fruktosa adalah salah satu isomer dari isomer keton.

Dalam larutan, ternyata glukosa membentuk rantai tertutup (siklis) melalui ikatan antara atom C_1 , dengan atom D yang terdapat pada atom C_5 membentuk segienam yang disebut cincin piranosa. Dengan terbentuknya cincin ini maka terbentuklah 2 kemungkinan isomer, yakni α -D-glukosa dan β -D-glukosa karena perbedaan letak gugus OH pada C_1 (di bawah atau di atas atom C_1).

Pembentukan Struktur Lingkar Fruktosa

Seperti halnya glukosa maka fruktosa juga dapat membentuk struktur siklis, yakni dengan ikatan antara C_2 dengan O yang terikat oleh C_4 membentuk segi lima (cincin furanosa). Monosakarida atau dengan yang lainnya dapat membentuk rantai pilisakarida melalui ikatan glikosidik (C - O - C). Pembentukan ikatan ini disertai pelepasan air (kondensasi).

Dalam larutan yang bersifat asam atau mengandung enzim amylase maka ikatan glikosidik pada sukrosa dapat dihidrolisis hingga terurai menjadi glukosa dan sukrosa. Pati atau amylase merupakan polisakarida yang tersusun oleh α -D-glukosa sebagi monomer, sedangkan selulosa disusun oleh β -D-glukosa.

Asam nukleat, seperti halnya protein dan karbohidrat merupakan suatu polimer. Unit terkecil pembentukan asam nukleat disebut nukleotida. Nukleotida ini dibangun oleh tiga molekul sederhana, yakni :

- Basa nitrogen merupakan senyawa heterosiklik dengan dua atau lebih atom nitrogen pada cimcin kerangkanya. Molekul ini bersifat basa karena atom nitrogenya memilki pasangan electron bebas yang beralku sebagi basa Lewis.
- Pentosa (gula beratom karbon lima). Pada RNA, gula ini adalah ribose, pada DNA gulanya deokdiribosa.
- 3. Asam fosfat, yang membentuk ester dengan gugus OH dari gula, sehingga antar nukleotida terjadi ikatan.

Klasifikasi Polimer

Polimer dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

Berdasarkan sumbernya polimer dapat dikelompokkan dalam 3 kelompok, yaitu:

- Polimer Alam, yaitu polimer yang terjadi secara alami. Contoh: karet alam, karbohidrat, protein, selulosa dan wol.
- 2. Polimer Semi Sintetik, yaitu polimer yang diperoleh dari hasil memodifikasi polimer alam dan bahan kimia. Contoh: selulosa nitrat (monomer nitroselulosa) yang nama perdagangannya adalah "Celluloid" dan "guncotton".
- Polimer sintesis, yakni polimer yang dibuat melalui polimerisasi dari monomer monomer.
 Polimer sintesis adalah damar Fenol formaldehida dan dikenal secara komersial sebagai bakelit.

SENYAWA METABOLIT SEKUNDER

Metabolit sekunder adalah senyawa organik yang dihasilkan tumbuhan yang tidak memiliki fungsi langsung pada fotosintesis, pertumbuhan atau respirasi, transport solut, translokasi, sintesis protein, asimilasi nutrien, diferensiasi, pembentukan karbohidrat, protein dan lipid. Metabolit sekunder dapat tersebar di seluruh organ tubuh tumbuhan seperti daun, akar, batang, bunga, kulit, umbi, dan buah. Jenis dan kandungannya dapat sama maupun berbeda di setiap organ tumbuhan.

Metabolit sekunder yang seringkali hanya dijumpai pada satu spesies atau sekelompok spesies, berbeda dari metabolit primer (asam amino, nukelotida, gula, lipid) yang dijumpai hampir di semua kingdom tumbuhan. Bagi organisme penghasil, metabolit sekunder bisa berfungsi sebagai racun untuk mempertahankan diri dari serangan hama dan penyakit, berkompetisi dengan makhluk hidup lain di sekitarnya, antibiotik, penghambat kerja enzim, dan zat pengatur tumbuh. Sebagai contoh, tanaman dapat menghasilkan quinon, flavonoid, dan tanin, yang membuat tanaman lain tidak dapat tumbuh di sekitarnya. Sementara itu, bagi manusia, kandungan metabolit sekunder dari tumbuhan dapat digunakan untuk mengobati berbagai penyakit. Beberapa metabolit sekunder lainnya digunakan juga dalam memproduksi sabun, parfum, minyak herbal, pewarna, permen karet, dan plastik alami seperti resin, antosianin, tanin, saponin, dan minyak volatil. Salah satu contoh metabolit sekunder yang dapat menimbulkan rasa, yaitu rasa pahit, adalah kafein. Senyawa ini di antaranya terdapat pada tanaman kopi, teh, dan kakao.

Senyawa metabolit sekunder merupakan sumber bahan kimia yang tidak akan pernah habis, sebagai sumber inovasi dalam penemuan dan pengembangan obat-obat baru ataupun untuk menunjang berbagai kepentingan industri. Hal ini terkait dengan keberadaannya di alam yang tidak terbatas jumlahnya. Senyawa kimia sebagai hasil metabolit sekundertelah banyak digunakan sebagai zat warna, racun, aroma makanan, obat-obatan dan sebagainya serta sangat banyak jenis tumbuh- tumbuhan yang digunakan obat-obatan yang dikenal sebagai obat tradisional.

Metabolisme sekunder dapat dibedakan secara akurat dari metabolit primer berdasarkan kriteria berikut: penyebarannya lebih terbatas, terdapatterutama pada tumbuhan dan mikroorganisme serta memiliki karakteristik untuk tiap genera, spesies atau strain tertentu. Metabolit ini dibentuk melalui alur (pathway) yang khusus dari metabolit primer. Sebaliknya, metabolit primer sebarannya luas, pada semua benda hidup dan sangat erat terlibat dalam proses- proses kehidupan yang esensial. Metabolit sekunder tidaklah bersifat esensial untuk

kehidupan, meski penting bagi organisme yang menghasilkannya.Hal yang menarik untuk diperhatikan ialah bahwa metabolit sekunder dibiosintesis terutama dari banyak metabolit-metabolit primer: asam amino, asetilcoenzim-A, asam mevalonat, dan zat antara (intermediate) dari jalur shikimat (shikimic acid). Ini merupakan titik awal elaborasi metabolit sekunder yang mengarah ke klasifikasi serta bahasannya sebagai kelompok-kelompok yang bersifat diskrit.

Senyawa-senyawa kimia yang merupakan hasil metabolisme sekunder pada tumbuhan sangat beragam dan dapat diklasifikasikan dalam beberapa golongan senyawa bahan alam. Beberapa ahli menggolongkan macam-macam senyawa metabolit sekunder, yaitu:

1. Terpenoid

Terpenoid adalah senyawa hasil derivatisasi dari kombinasi dua atau lebih unit isoprena. Isoprena adalah sebuah unit yang tersusun dari 5 karbon, dikenal dengan 2-metil-1,3-butadiena. Terpenoid disusun dari isoprena yang bentuknya mengikuti aturan *head-to-tail*. Karbon 1 dinamakan *head* dan karbon 4 dinamakan *tail* (Sarker dan Nahar, 2007).

Isopren

Sebagian besar senyawa terpenoid di sintesis melalui jalur metabolisme <u>asam mevalonat</u>. Contohnya monoterpena, seskuiterpena, diterpena, triterpena, dan polimer terpena. Terpenoid mengandung komponen aktif obat alam yang dapat digunakan untuk menyembuhkan berbagai penyakit seperti diabetes dan malaria. Bagi organisme penghasil, terpenoid berfungsi sebagai insektisida, fungisida, antipemangsa, antibakteri, dan antivirus (Robinson, 1995).

Gambar 6.1 Struktur kimia beberapa senyawa terpenoid.

Terpenoid merupakan senyawa kimiawi tumbuhan yang memiliki bau dan dapat diisolasi dengan penyulingan sebagai minyak atsiri. Minyak atsiri bukanlah senyawa murni akan tetapi merupakan campuran senyawa organik yang kadangkala terdiri dari lebih dari 25 senyawa atau komponen yang berlainan. Sebagian besar komponen minyak atsiri adalah senyawa yang hanya mengandung karbon dan hidrogen atau karbon, hidrogen dan oksigen yang tidak bersifat aromatik

.

Minyak atsiri sebagai metabolit sekunder yang biasanya berperan sebagai alat pertahanan diri agar tidak dimakan oleh hetahanan ataupun sebagai agensia untuk bersaing dengan tumbuhan lain (alelopati) dalam mempertahankan ruang hidup. Minyak atsiri bersifat mudah menguap karena titik uapnya rendah. Selain itu, susunan senyawa komponennya kuat memengaruhi saraf manusia (terutama dihidung) sehingga seringkali memberikan efek psikologis tertentu. Setiap senyawa penyusun memiliki efek tersendiri, dan campurannya dapat menghasilkan rasa yang berbeda. Sebagaimana minyak lainnya, sebagian besar minyak atsiri tidak larut dalam air dan pelarut polar lainnya. Dalam parfum, pelarut yang digunakan biasanya alkohol.

2. Golongan Flavonoid

Flavonoid adalah senyawa polifenol yang banyak terdapat di alam. Flavonoid merupakan golongan senyawa bahan alam dari senyawa fenolik yang banyak sebagai pigmen tumbuhan tinggi (zat warna merah,ungu dan biru dan sebagai zat warna kuning) . terdapat pada daun, ranting, akar, biji, kulit buah atau kulit, kulit kayu, dan bunga. Akan tetapi, senyawa flavonoid tertentu sering kali terkonsentrasi dalam suatu jaringan tertentu, misalnya antosianidin adalah zat warna dari bunga, buah, dan daun. Flavonoid juga dikenal sebagai vitamin P dan citrin, dan merupakan pigmen yang diproduksi oleh sejumlah tanaman sebagai warna pada bunga yang dihasilkan.

Flavonoid merupakan senyawa yang mempunyai kerangka dasar karbon yang terdiri dari 15 atom karbon, dimana dua cincin benzena (C_6) terikat pada suatu rantai propan (C_3) sehingga membentuk suatu susunan C_6 - C_3 - C_6 . Susunan ini dapat menghasilkan tiga jenis struktur, yaitu 1,3-

diarilpropan atau flavonoid, 1,2-diarilpropan atau isoflavonoid dan 1,1-diarilpropan atau neoflavonoid (Achmad, 1986). Struktur flavonoid, isoflavonoid dan neoflavonoid ditunjukan pada Gambar 2.

Flavonoid mempunyai sejumlah gugus hidroksil sehingga senyawa flavonoid merupakan senyawa polar. Sesuai dengan hukum *like dissolves like* maka pada umumnya flavonoid larut oleh pelarut polar seperti etanol, metanol, butanol, air dan lain-lain (Markham, 1988).

Senyawa flavonoid pada tumbuhan yang dilaporkan memiliki efek farmakologis, contohnya flavonoid yang terkandung dalam tumbuhan genus *Artocarpus* memiliki efek farmakologis yang potensial seperti anti fungi, anti bakteri dan anti tumor. Banyak penelitian yang menunjukan bahwa berbagai jenis flavonoid seperti kalkon, flavanon, flavonol, isoflavon, katekin mempunyai bioaktivitas tertentu antara lain untuk analgesik, antibiotik, antihistamin, antiartritis dan antiinflamasi (Wulandari, 2006)

Flavonoid umumnya terdapat dalam tumbuhan, terikat pada gula sebagai glikosida dan aglikon flavonoid yang terdapat dalam satu tumbuhan dalam beberapa bentuk kombinasi glikosida. Dalam tumbuhan terdapat banyak sekali glikosida flavonol. Salah satu contohnya adalah kuersitin 3-rutinosida dalam bidang farmasi karena digunakan untuk mengobati kerapuhan pembuluh kapiler pada manusia (Harborne, 1987)

Flavonoid mempunyai banyak manfaat, di antaranya sebagai antioksidan, antimutagenik, antineoplastik (antitumor atau antikista) dan vasodilator (melebarkan pembuluh darah). Antioksidan pada flavonoid berperan mencegah kerusakan oksidatif yang ditimbulkan oleh radikal bebas sehingga flavonoid dapat digunakan untuk mengendalikan sejumlah penyakit pada manusia. Kemampuan flavonoid dalam menangkap radikal bebas 100x lebih efektif dibandingkan vitamin C dan 25 kali lebih efektif dibandingkan vitamin E. Beberapa flavonoid seperti morin, fisetin, kuersetin, katekin dan gosipetin berkhasiat sebagai antioksidan dan dapat menghambat oksidasi LDL (*low density*

Lipoprotein). Bagi organisme yang menghasilkannya, flavonoid berfungsi melindungi tumbuhan dari sinar UV, serangga, fungi (jamur), virus, bakteri, sebagai atraktan pollinator, antioksidan, kontrol hormon, dan penghambat enzim (Robinson, 1995). Salah satu jenis flavonoid adalah isoflavon pada kedelai yang dipercaya dapat mengobati kanker dan baik untuk kesehatan reproduksi.

Gambar 6.2. Struktur kimia beberapa senyawa flavonoid.

Saat ini lebih dari 6.000 senyawa masuk ke dalam golongan flavonoid. Menurut perkiraan 2% dari seluruh karbon yang difotosintesis oleh tumbuhan diubah menjadi flavonoid atau senyawa yang berkaitan erat dengannya. Kebanyakan flavonoid terdapat dalam buah, sayuran, dan minuman (teh, kopi, bir, anggur, dan minumam buah). Di alam, senyawa fenolik kerap dijumpai terikat pada protein, alkaloid, dan terdapat di antara terpenoid. Flavonoid mengacu pada hasil metabolit sekunder dari tumbuhan yang mempunyai struktur phenylbenzopyrone, biasa dikenal dari aktivitas antioksidannya.

3. Golongan Alkaloid

Alkaloid adalah suatu golongan senyawa organik yang terbanyak ditemukan dialam. Hampir seluruh senyawa alkaloida berasal dari tumbuh-tumbuhan dan tersebar luas dalam berbagai jenis tumbuhan. Alkaloid umumnya berbentuk padatan kristal dengan rasa pahit. Sebagian besar alkaloid berasal dari tanaman berbunga dan tanaman rendah. Alkaloid merupakan golongan senyawa yang mengandung nitrogen aromatik dan paling banyak ditemukan di alam. Hampir seluruh senyawa alkaloid berasal dari tumbuh-tumbuhan. Sebagian besar alkaloid berupa zat padat, tidak berwarna, berasa pahit, memiliki efek

farmakologis dan umumnya sukar larut dalam air tetapi dapat larut dalam pelarut nonpolar seperti kloroform dan eter. Alkaloid merupakan turunan dari asam amino lisin, ornitin, fenilalanin, tirosin, dan triptofan (Harborne, 1987). Alkaloid dalam bidang kesehatan dipakai sebagai antitumor, antipiretik (penurun demam), antinyeri (analgesik), memacu sistem saraf, menaikkan dan menurunkan tekanan darah, dan melawan infeksi mikrobia (Solomon, 1980; Casey, 2006).

Hampir semua alkaloida yang ditemukan di alam mempunyai keaktifan biologis tertentu, ada yang sangat beracun tetapi ada pula yang sangat berguna dalam pengobatan. Misalnya kuinin, morfin dan stiknin adalah alkaloida yangterkenal dan mempunyai efek sifiologis dan psikologis. Alkaloida dapat ditemukan dalam berbagai bagian tumbuhan seperti biji, daun, ranting dan kulit batang. Alkaloida umumnya ditemukan dalam kadar yang kecil dan harusdipisahkan dari campuran senyawa yang rumit yang berasal dari jaringan tumbuhan. Alkaloida tidak mempunyai tatanama sistematik, oleh karena itu, suatu alkaloida dinyatakan dengan nama trivial. Hampir semua nama trivial ini berakhiran —in yang mencirikan alkaloida.