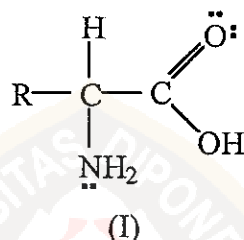


BAB II

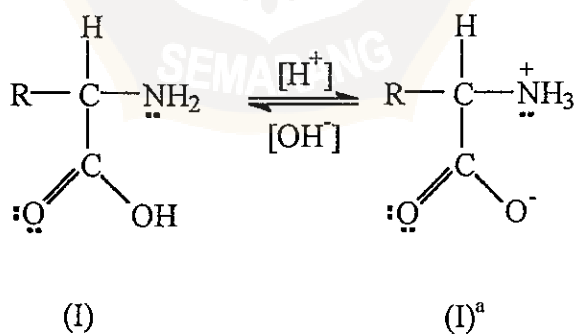
TINJAUAN PUSTAKA

1.1. Sifat-sifat Asam Amino Secara Umum

Asam amino mempunyai satu atom karbon yang mengikat empat atom atau gugus yang berbeda yaitu: gugus karboksil, gugus amino, atom hidrogen dan rantai samping R. Perbedaan asam amino yang satu dengan yang lainnya terletak pada rantai samping (R).



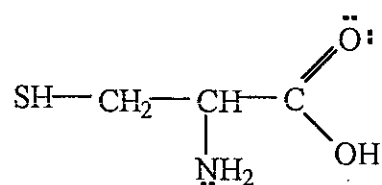
Asam amino mengalami reaksi asam basa internal yang menghasilkan suatu ion dipolar, yang disebut *zwitter ion*. Karena terjadinya muatan ion, suatu asam amino mempunyai sifat garam.



Asam amino mempunyai titik leleh di atas 200⁰ C, sebagai akibat dari adanya ikatan hidrogen dan ikatan ionik antar molekul asam amino. Ikatan ionik ini dimungkinkan dapat terjadi ketika suatu asam amino berbentuk *zwitter ion*⁽⁵⁾.

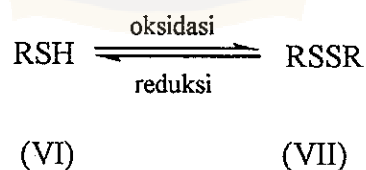
1.2. Sistein

Sistein (V) merupakan asam amino yang mempunyai gugus samping $-\text{CH}_2\text{SH}$, yang dikelompokkan sebagai asam amino netral.

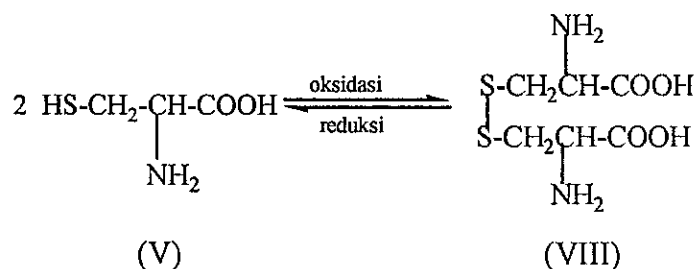


(V)

Sifat yang menonjol pada gugus samping sistein ini (gugus *thiol*) adalah adanya atom sulfur. Atom sulfur berada di bawah atom oksigen dalam tabel periodik, sebagai konsekuensinya sulfur memiliki sifat-sifat yang hampir sama dengan oksigen. Perbedaan yang paling mendasar antara oksigen dan sulfur adalah hasil oksidasinya. Hasil oksidasi alkohol adalah aldehid atau keton, sedang hasil oksidasi *thiol* (VI) adalah disulfida (VII). Oksidasi *thiol* bersifat reversibel sehingga disulfida dengan mudah direduksi menjadi *thiol* lagi. Reaksi oksidasi-reduksi yang bersifat reversibel pada gugus *thiol* dan disulfida sangat penting dalam biokimia.



Sistein bersifat reaktif terutama pada proses dehidrogenasi, dengan oksidasi dua molekul sistein akan berikatan dan membentuk molekul sistin (VIII)⁽⁹⁾.



2.3. Persyaratan Gugus Pelindung

Jika suatu reaksi kimia akan dilangsungkan secara selektif pada suatu gugus reaktif senyawa multifungsional, gugus aktif lainnya harus dilindungi. Banyak gugus pelindung telah dan sedang dikembangkan untuk tujuan ini. Sebuah gugus pelindung harus memenuhi sejumlah persyaratan:

1. Gugus pelindung harus secara selektif dapat dipecah dengan cepat.
2. Harus lembam (*inert*) terhadap kondisi reaksi yang diinginkan, atau mempunyai fungsionalitas yang minimum untuk menghindari reaksi selanjutnya.

Untuk memilih sebuah gugus pelindung yang spesifik harus diketahui sifat-sifat semua reaktan, kondisi reaksi dan gugus fungsinya, termasuk di dalamnya adalah skema sintesis yang diusulkan. Pertama, harus dievaluasi semua gugus fungsi dalam reaktan untuk menentukan kestabilannya pada kondisi reaksi yang diharapkan dan perlindungan yang diinginkan. Kedua, harus dipelajari reaktifitas gugus pelindung yang akan digunakan untuk menentukan kemungkinan penggabungan gugus pelindung dan kondisi reaksinya^(2,5).

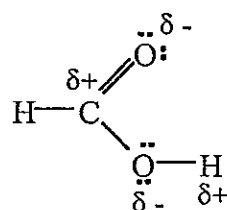
2.4. Reaksi Formilasi pada Gugus Amino Sistein

Reaksi formilasi gugus amino pada sistein diperkenalkan oleh du Vigneaud^[4] pada tahun 1932. Formilasi dilakukan terhadap senyawa DL-sistin dengan mengabaikan terjadinya rasemisasi. Metode ini merupakan metode formilasi klasik.

Gugus formil dapat ditambahkan dengan mudah tanpa menyebabkan terjadinya rasemisasi dalam asam amino induk melalui reaksi formilasi dengan bantuan anhidrida asetat. Metode ini dikembangkan oleh Sheehan-Yang yang merupakan modifikasi metode du Vigneaud⁽³⁾.

Gugus amino dari sistein dapat dengan mudah diasilasi dengan suatu halida asam maupun dengan anhidrida asam untuk menghasilkan amida.

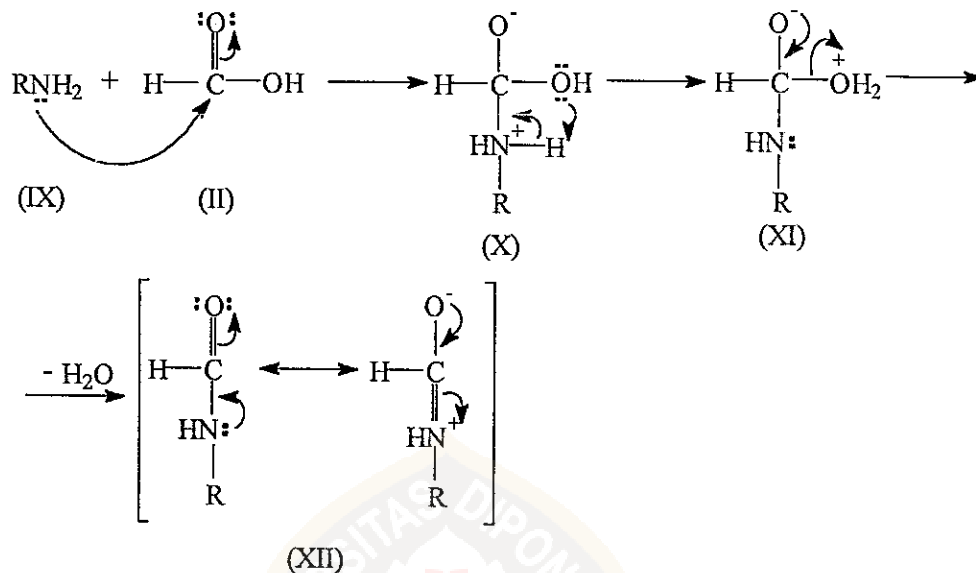
Mekanisme reaksi formilasi gugus amino pada sistein ini dapat dijelaskan dengan adanya pasangan elektron bebas dalam orbital dari suatu amina yang tidak terikat dapat disumbangkan pada molekul yang kekurangan elektron, dalam hal ini adalah asam format. Asam format mempunyai sebuah gugus karbonil dan sebuah gugus hidroksil sehingga senyawa ini cukup reaktif, karena itu atom karbonnya akan bermuatan positif parsial.



(II)

Mekanisme yang umum untuk reaksi ini bukanlah reaksi substitusi sederhana. Reaksi ini terdiri dari dua tahapan reaksi, yaitu:

- (1). Adisi nukleofilik gugus karbonil pada asam karboksilat membentuk garam ammonium (X) sebagai senyawa antara.
- (2). Eliminasi molekul H₂O membentuk senyawa amida (XII).



Garam ammonium yang diperoleh biasanya merupakan zat padat yang sangat mudah meleleh dan stabil, sehingga untuk mendapatkan amidanya biasanya diperlukan temperatur tinggi untuk melepaskan air. Akan tetapi karena reaksi ini bersifat reversibel dan eksoterm maka temperatur tinggi akan menggeser kesetimbangan reaksi ke arah reaktan. Oleh karena itu digunakan anhidrida asetat sebagai agen pemerangkap air untuk menarik air dari garam ammonium tanpa menggunakan temperatur tinggi. Asam asetat yang terbentuk dapat dipisahkan dengan destilasi.

2.5. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis (*Thin Layer Chromathography*) merupakan metode pemisahan yang luas penggunaannya. Metode ini memberikan hasil pemisahan yang baik dan hanya memerlukan waktu yang singkat. Pada pemisahan ini senyawa yang dipisahkan terdistribusi di antara fase-fase yang bergerak dan berada dalam perbandingan yang berbeda dari suatu senyawa terhadap senyawa yang lain.

Identifikasi senyawa-senyawa yang terpisah pada KLT berdasar pada kedudukan noda terhadap permukaan pelarut menggunakan harga R_f . Harga R_f didefinisikan sebagai berikut:

$$R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh oleh senyawa dari titik asal}}{\text{Jarak yang ditempuh oleh pelarut dari titik asal}}$$

Harga R_f untuk senyawa murni dapat dibandingkan dengan harga-harga standard. Jika senyawa-senyawa yang akan dipisahkan tak berwarna, maka senyawa tersebut dapat dideteksi menggunakan deteksi warna.

Faktor-faktor yang mempengaruhi noda dan harga R_f pada KLT:

1. Struktur kimia dari senyawa yang akan dipisahkan.
2. Sifat dari penyerap.
3. Tebal dan kerataan dari lapisan penyerap.
4. Fasa gerak dan kemurniannya.
5. Jumlah cuplikan yang digunakan

2.6. Prinsip – prinsip Spektroskopi IR

Hampir setiap senyawa yang mempunyai ikatan kovalen, baik organik atau anorganik, akan menyerap frekuensi radiasi elektromagnetik dalam daerah spektrum IR. Radiasi IR untuk penentuan senyawa organik biasanya antara $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Bila radiasi IR dilewatkan melalui suatu cuplikan maka molekul dapat menyerap dan mengabsorpsi energi dan terjadilah transisi di tingkat vibrasi dasar “*ground state*” ke tingkat vibrasi tereksitasi “*excited state*”. Perubahan energi vibrasi (ΔE) dinyatakan:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

dengan h dinyatakan sebagai tetapan planck dan ν adalah frekuensi dalam Hertz (Hz). Hubungan antara frekuensi dan panjang gelombang (λ) dinyatakan:

$$\nu = c/\lambda$$

di mana c adalah kecepatan cahaya ($3 \times 10^{10} \text{ cm/dt}$) dan λ dinyatakan dalam cm.

Kebalikan panjang gelombang (λ) menyatakan bilangan gelombang ν dalam cm^{-1} , jadi:

$$\nu = 1/\lambda$$

Bilangan gelombang (ν) berbanding lurus dengan frekuensi dan energi, karena itu bagian horisontal spektrum IR biasanya dinyatakan dengan bilangan gelombang (ν).

Serapan IR merupakan proses kuantisasi yaitu hanya pada frekuensi atau energi tertentu. Tidak semua molekul dapat menyerap radiasi IR meskipun frekuensi radiasi sesuai dengan gerakan ikatan. Hanya ikatan yang mempunyai momen dipol yang menyerap radiasi IR. Pada suhu kamar, molekul senyawa

organik dalam keadaan vibrasi tetap. Vibrasi pokok dapat dialami berupa ulur (*stretching*) dan tekuk (*bending*). Vibrasi dua atom yang dihubungkan dalam ikatan kimia dapat disamakan dengan vibrasi dua bola yang dihubungkan dengan pegas. Frekuensi vibrasi suatu ikatan dapat dihitung seperti frekuensi vibrasi sistim pegas. Persamaan hukum Hook:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{k}{m_1 m_2 (m_1 + m_2)} \right\}^{1/2}$$

Dimana:

ν = frekuensi

k = tetapan yang berhubungan dengan kekuatan pegas (gaya suatu ikatan)

$m_1 m_2$ = massa dari dua bola atau atom

