



Geokimia Organik

2. Komposisi kimiawi bahan biogenik

- Struktur kimia senyawa bahan alam
- Karbohidrat
- Protein
- Lipid
- Lignin, tanin dan senyawa yang berkaitan
- Implikasi geokimia terhadap variasi komposisi biogenik

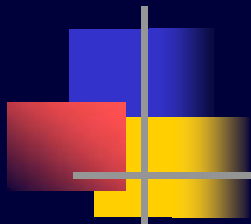
Struktur kimia senyawa bahan alam

- ☺ Komposisi kimia bahan organik sedimenter dikenali untuk tujuan mengerti proses yang menuju pada pembentukan fosil molekul dalam sedimen
- ☺ Secara geokimia beberapa senyawa kimia yang berperanan penting adalah karbohidrat, protein dan lemak serta lignin yang ada pada tumbuhan tingkat tinggi
- ☺ Komposisi kimia bahan organik dan fungsi biokimia akan ditentukan oleh gugus fungsi yang melekat pada kerangka karbon

Gugus fungsi penting secara Geokimia

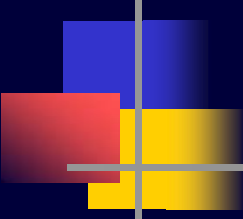
Simbol	Nama gugus	Nama senyawa
$R-OH$	Hidroksil	Alkohol (R = gugus alifatik) Fenol (R = gugus aromatik)
$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Karbonil	Aldehid (R = H) Keton (R = ggs alifatik atau aromatik) Quinon (bila C dari CO bergabung dengan cincin aromatik)
$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Karboksil	Asam karboksilat
---O---	Okso	Eter
---NH_2	Amino	Amina
$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amido	Amida

Gugus fungsi penting secara Geokimia



Simbol	Nama gugus	Nama senyawa
—SH	Thio	Thiol
	Y = CH ₂ indenil Y = O furanil Y = NH pyril Y = S thiofenil	Inden Furan Pirof Thiofen
	Y = CH fenil Y = N pyridinil	Benzena Pyridina
	Pyranil	Pyran

Stereoisomerism (1)

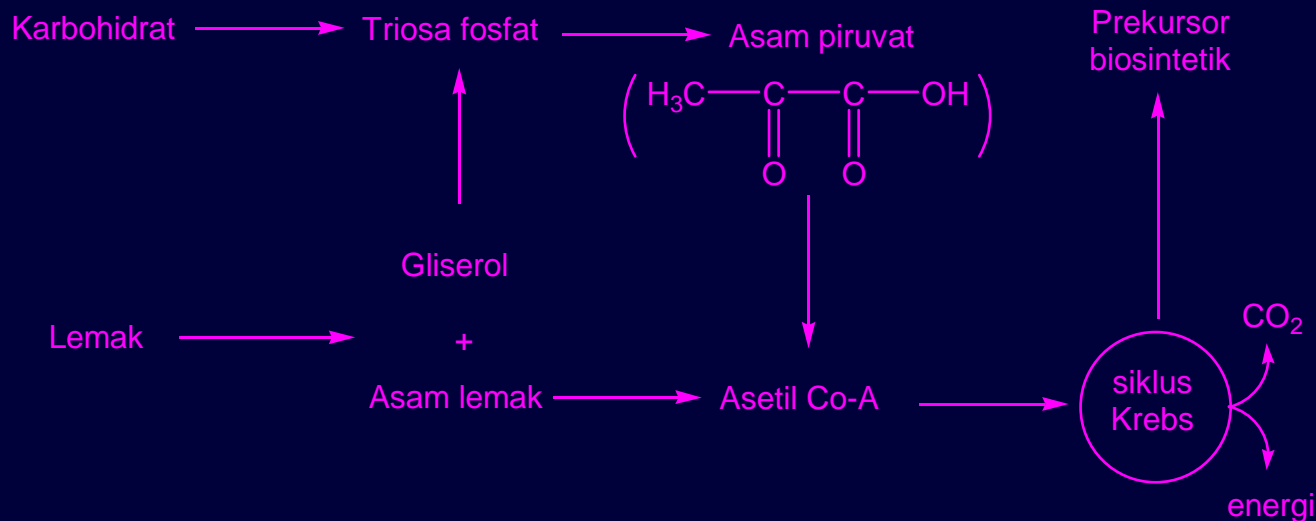
- 
- Senyawa kimia dapat mempunyai gugus dalam posisi yang berbeda dalam ruang → **konfigurasi** dan fenomenanya : **stereoisomerism**
 - Stereoisomerism : **optikal** dan **diastereomerik**
 - **Isomer optik** : terjadi bila dua senyawa berstruktur identik merupakan bayangan cermin satu sama lain dan tidak dapat ditumpangtindihkan (*not superimposable*). Masing-masing isomernya → **enansiomer** dan karbon tempat gugusnya → **karbon kiral**
 - Senyawa bahan alam dapat mempunyai > 1 atom kiral → lebih banyak stereoisomer
 - Enansiomer yang memutar bidang sinar terpolarisasi searah jarum jam → **dextrorotary (+)**, dan yang berlawanan jarum jam → **laevorotary (-)**

Stereoisomerism (2)

- Enansiomer yang memutar bidang sinar terpolarisasi searah jarum jam → **dextrorotary (+)**, dan yang berlawanan jarum jam → **laevorotary (-)**
 - Orientasi ruang nyata gugus-gugus pada atom C kiral → **konfigurasi absolut**, yang dilukiskan dengan tanda **R** dan **S** (dulu D dan L)
 - Campuran 50 : 50 enansiomer → **campuran rasemat**, campuran ini tidak optis aktif
 - Selain stereoisomer → **diastereomer**. Dua diastereomer yang hanya berbeda konfigurasi pada satu atom C → **epimer**
 - Diastereomer untuk senyawa asiklik tidak jenuh → **isomer geometri** : isomer **cis** dan **trans**
- **Senyawa bahan alam mempunyai beberapa pusat kiral, akibat proses biokimiawi pembentukan senyawa pada organisme**

Karbohidrat

- Karbohidrat : cadangan makanan (selulosa/pati sbg sumber energi pada tumbuhan dan glikogen pada hewan), pembangun struktur (dinding sel pada tumbuhan, bakteri, jamur) dan anti-desiccant





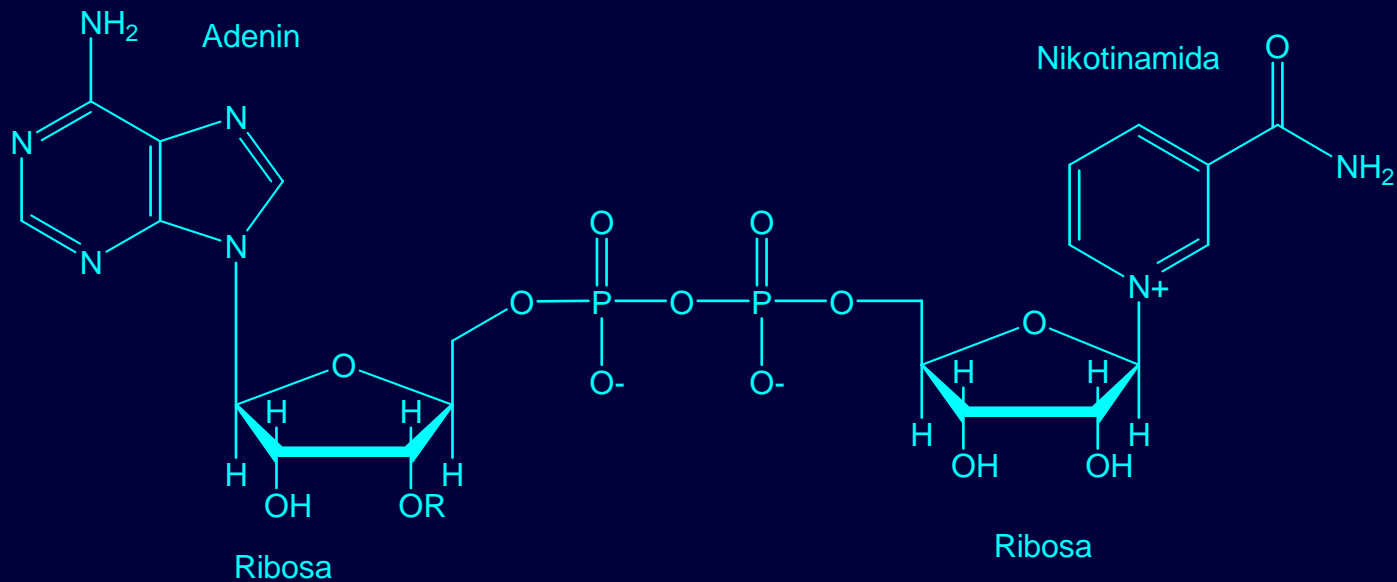
Karbohidrat (2)

Fungsi karbohidrat :

- D-fruktosa → cadangan energi jangka pendek pada tanaman dan bakteri
- Hemi-selulosa / selulosa → dinding sel pada tanaman dan sebagai kapsul pada bakteri Gram-positif
- Poliskaharida → pembangun sel alga dan jamur
- Bahan baku untuk produksi lemak dan protein. Prekursor biosintesis asam lemak, asam amino dan terpenoid

Protein

- Protein : supportive tissues in animal, enzim (katalis biokimia), hormon, anyibodi dan unit transportasi dan penyimpanan.
- Dua nukletida penting : ATP dan NADP merupakan senyawa yang banyak terlibat dalam reaksi biokimia pada fotosintesis



$R = \text{PO}_3^{2-} = \text{Nikotinamida Adenin Dinukletida Posfat (NADP)}$



Lipid

- Lipid : semua senyawa yang diproduksi oleh organisme, tidak larut dalam air tetapi dapat diekstraksi dengan pelarut yang dapat melarutkan lemak spt. kloroform, heksana, toluen, aseton.
- Lipid : sangat bervariasi, dapat berbentuk lemak, lilin, steroid, fosfolipid.
- Kebanyakan lipid ditemukan dalam kombinasi dengan senyawa sederhana lainnya (seperti ester lilin, trigliserida, steril ester dan fosfolipid), kombinasi dengan karbohidrat (glikolipid), kombinasi dengan protein (lipoprotein)



Gliserida

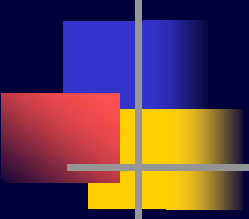
- ➔ Gliserida : ester dari alkohol gliserol. Tipe yang penting adalah lemak dan fosfolipid
- ➔ Lemak : trigliserida asam lemak. Digunakan sebagai penyimpan energi bagi hewan dan tumbuhan
- ➔ Asam lemak yang dominan : pada hewan adalah asam lemak jenuh C_{16} dan C_{18} , pada tumbuhan didominasi oleh asam lemak C_{18} mono, di dan tri-tidak jenuh. Asam lemak polyunsaturated lebih banyak ditemukan pada alga dari pada tumbuhan tingkat tinggi
- ➔ Asam lemak yang beratom genap lebih dominan dari pada yang beratom ganjil, karena asam lemak berasal dari satuan aseil (C_2)



Gliserida

- ➔ Posfolipid : konstituen membran yang mengisolasi kandungan sel dari lingkungan sekitarnya pada berbagai organisme. Membran sel (membran plasma) terbangun atas lipid dan protein → pengatur bilayer rantai alkil (hydrophobic) dengan gugus polar fosfat (hydrophilic).
- ➔ Glycolipid : komponen penting dalam membran sel bakteri Gram-positif, komponen utama di membran di sekitar kloroplast pada tumbuhan tingkat tinggi, alga dan sianobakteri. Mis. asam teikhoat
- ➔ Eter lipid : lipid yang mengandung fosfat, sulfat dan residu gula. Komponen utama membran sel bakteri anaerobik (plasmalogen), archaeobakteri (cincin fitanil), membran sel halophil dan methanogen, thermoacidophil (di- dan tetraeter) → pemberi rigiditas dan kekuatan pada membran

Lilin (waxes) dan Senyawa sejenis

- 
- ➔ Lilin (waxes) : berfungsi sebagai jaket pelindung pada organisme, seperti lilin kutikular daun.
 - ➔ Lilin : terdiri dari senyawa bertitik didih tinggi, tergolong ester asam lemak dengan alkohol rantai lurus jenuh dan panjang (C_{24} sampai C_{28}) (= fatty alcohol). Spesifik : steril ester
 - ➔ Lilin : dinding sel dari jamur, dan tumbuhan tingkat tinggi, tetapi tidak ditemukan pada kebanyakan bakteri, kecuali pada mycobacteria, nocardiae dan corynebacteria
 - ➔ Lilin cutin dan suberin : polimer berikat silang asam hidroksi lemak → jaket pelindung pada jaringan tanaman, yang tahan terhadap oksidasi dan serangan mikrobial dan enzimatis, serta pelindung penguapan air
 - ➔ Cutin : terdapat pada tanaman bagian luar permukaan dan suberin : terdapat pada bagian tanaman dalam tanah



Terpenoid

- Terpenoid : lipid yang sangat bervariasi struktur dan fungsinya, mulai dari *volatile sex pheromones* sampai ke karet alam
- Terpenoid : dibangun oleh satuan C_5 isoprena, digolongkan atas monoterpenoid, seskiterpenoid, diterpenoid, triterpenoid, tetraterpenoid dan politerpenoid serta terpenoid asiklik
- Monoterpenoid : Komponen yang terdapat pada tumbuhan tingkat tinggi dan alga → sebagai attractant dan komponen minyak atsiri
- Seskiterpenoid : pada tumbuhan dan klorofil berbagai bakteri → sebagai minyak atsiri dan antibiotik jamur

Diterpenoid dan Triterpenoid

- ➔ Diterpenoid : paling penting isoprenoid asiklik **fitol**, terdapat pada berbagai gliserida eter lipid bakterial sebagai dihidrofitol (fitanol)
→ komponen yang umum pada tumbuhan tingkat tinggi
- ➔ Triterpenoid : diturunkan dari **isoprenoid asiklik skualen** ($C_{30}H_{50}$), komponen utuh dari minyak ikan, minyak vegetable, jamur.
- ➔ Pentasiklik triterpenoid : komponen tumbuhan tingkat tinggi bertipe **oleanan, ursan dan lupan** serta komponen bakteri berupa tipe **hopan**
- ➔ Berbagai triterpenoid organisme merupakan prekursor langsung hidrokarbon dalam fosil sedimen dan minyak bumi.
- ➔ Pentasiklik triterpenoid dengan cincin-E bersisi enam, hanya terdapat pada tumbuhan tingkat tinggi **dan yang** bersisi lima **hanya** terdapat pada bakteri (disebut **bakteriohopanoid**)

Steroid dan Tetraterpenoid

- ➔ Steroid : oksidasi enzimatis skualen yang diikuti siklisasi, ditemukan pada hewan dan membran sel tumbuhan serta lipoprotein
- ➔ Steroid : sebagai *rigidifier* membran sel tumbuhan dan hewan tetapi sangat jarang ditemukan pada bakteri
- ➔ Signifikansi steroid geokimia : senyawa $C_{27} - C_{30}$ dengan β -hidroksi pada C-3
- ➔ Tetraterpenoid : pigmen karotenoid yang terdapat pada kebanyakan organisme, spt. bakteri non-fotosintetik (kadang-kadang ditemukan senyawa C_{30} sampai C_{50}), jamur dan mamalia, sangat banyak pada tumbuhan tingkat tinggi, alga, bakteri fotosintetik, seluruh fitoplankton laut.
- ➔ Tetraterpenoid : sebagai proteksi terhadap reaksi radikal bebas dan jenis **sporopollenin** adalah jaket pelindung spora dan pollen



Pigmen Tetrapiol

- Pigmen tetrapiol : tersusun atas 4 unit pirol membentuk sistem cincin makrosiklik
- Pigmen tetrapiol ~ **porfirin** dan salah satunya adalah **klorofil-a**
- Pigmen tetrapiol : semua alga, tumbuhan tingkat tinggi dan sianobakteri.
- Tumbuhan tingkat tinggi : **klorofil-b**, bakteri fotosintetik : **bakterioklorofil**, tanaman dan sianobakteri : klorofil-a, bakteri fotosintetik hijau : **bakterioklorofil-e**, binatang : **hema**



Lignin, tanin dan senyawa sejenis

- Lignin : jaringan antar serat selulosa pada kayu tanaman darat yang berfungsi sebagai penumbuh tanaman
- Lignin : senyawa berberat molekul besar polifenolik (kumaril, koniferil, sinapil alkohol)
- Tanin : asam polihidroksi aromatik, spt. asam gallat dan asam ellagat, yang membuat rasa sepat tanaman. Banyak terdapat di alam dan kurang penting secara geokimia dibanding lignin
- Anthraquinon : pigmen hidroksi aromatik, sebagai glikosida pada serat tumbuhan tingkat tinggi (kulit kayu, inti kayu dan akar), juga pada fungi, lichen, insekt dan tumbuhan vaskular



Implikasi Geokimia

- Distribusi fosil senyawa ditentukan oleh asal-usul bahan organik sedimen → indikator kontribusi organisme (Beberapa faktor yang rumit perlu dipertimbangkan)
- Bahan organik diendapkan tergantung pada jenis organisme yang berkontribusi pada sedimen.
- Kontribusi bahan organik yang datang dari tempat atau dekat tempat pengendapan sedimen disebut **autochthonous**, yang datang dari lingkungan lain disebut **allochthonous**
- Keberadaan bahan organik pada sedimen atau fosil sangat dipengaruhi oleh perioda geologi yang dilalui selama pengendapan berlangsung.

