



www.esaunggul.ac.id

Senyawa-senyawa Alkuna
PERTEMUAN 7
Harizal, S.Pd., M.Sc
Program Studi Gizi
Universitas Esa Unggul

KEMAMPUAN AKHIR YANG DIHARAPKAN

- Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, sifat fisik, sifat kimia, sintesis, dan reaksi yang melibatkan senyawa alkuna

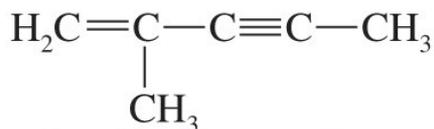
Pendahuluan

- Alkuna merupakan senyawa yang mengandung ikatan karbon rangkap tiga.
- Rumus umum kelompok senyawa ini: $C_n H_{2n-2}$.
- Beberapa reaksi alkuna, relatif sama dengan alkena seperti adisi dan oksidasi.
- Beberapa reaksi lain, spesifik hanya terdapat pada alkuna.

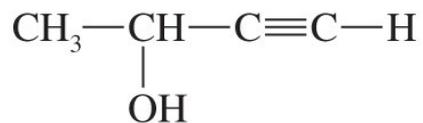
Tatanama: IUPAC

- Tentukan rantai terpanjang yang mengandung gugus ikatan rangkap tiga.
- Ubah akhiran –ana menjadi *-una*.
- Nomori rantai mulai dari ujung yang terdekat dengan gugus ikatan rangkap tiga.
- Namai dan nomori rantai samping dan gugus fungsi lain. Susun secara alfabetis.

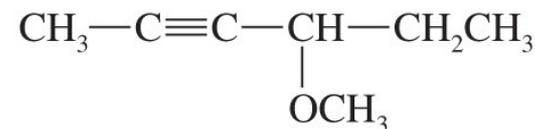
Contoh Tata nama



IUPAC name: 2-methyl-1-penten-3-yne
new IUPAC name: 2-methylpent-1-en-3-yne



3-butyn-2-ol
but-3-yn-2-ol



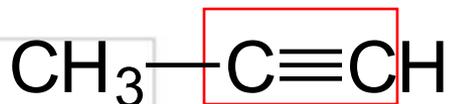
4-methoxy-2-hexyne
4-methoxyhex-2-yne

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

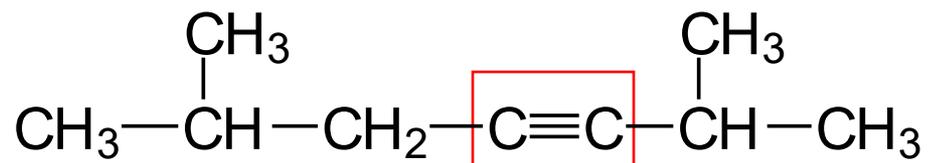
- Semua gugus fungsi, kecuali eter dan ahalida memiliki prioritas yang lebih tinggi dibandingkan dengan alkuna.

Nama Umum

Penamaan umum dilakukan dengan menggunakan pola asetilena tersubstitusi.



metilasetilena
(alkuna terminal)



isobutilisopropilasetilena
(alkuna internal)

Sifat Fisik

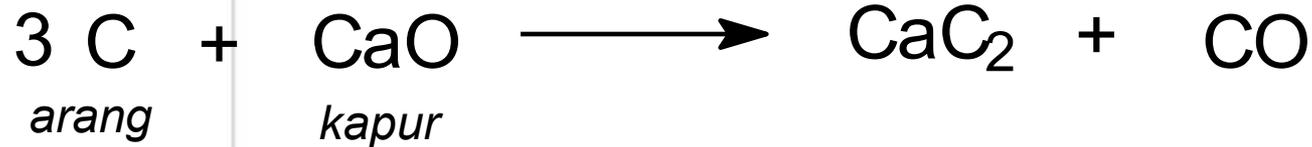
- Nonpolar, tidak larut didalam air.
- Larut dalam sebagian besar pelarut organik.
- Titik didih relatif sama dengan alkena dengan ukuran yang sama.
- Memiliki kerapatan yang lebih rendah dibandingkan dengan air.
- Hingga senyawa dengan 4 karbon, senyawa alkuna berada dalam wujud gas pada suhu kamar.

Asetilena

- Asetilena digunakan sebagai bahan bakar dalam pengelasan.
- Pada suasana oksigen murni, temperatur nyala mencapai 2800°C .
- Senyawa ini dapat terdekomposisi dengan keras menjadi unsur-unsur penyusunnya pada saat pembakaran, namun bagian dalam dari pembakar ini memiliki pecahan bata api yang dilumuri dengan aseton untuk memperlunak proses pembakarannya.

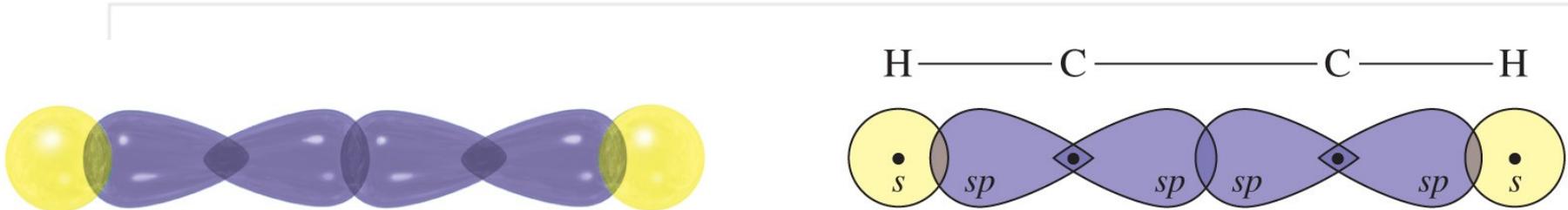
Sintesis Asetilena

- Pemanasan batu arang dengan kapur pada suatu pembakar listrik akan membentuk kalsium karbida.
- Kemudian tetesi dengan air sehingga menghasilkan asetilena:



Reaksi ini digunakan untuk menghasilkan cahaya bagi lampu tambang

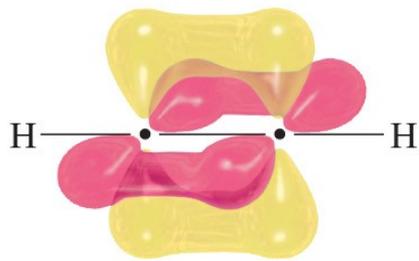
Struktur Molekul Asetilena



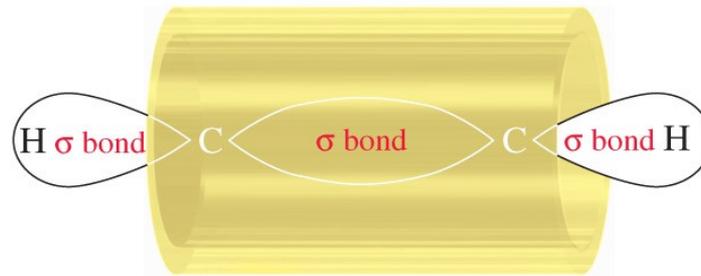
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Karbon rangkap tiga memiliki orbital hidrid sp .
- Suatu ikatan sigma terbentuk antara kedua karbon melalui tumpang tindih orbital sp .
- Ikatan sigma dengan hidrogen terbentuk dengan menggunakan orbital sp .
- Karena orbital sp memiliki bentuk linier, maka asetilena akan memiliki molekul yang linier.

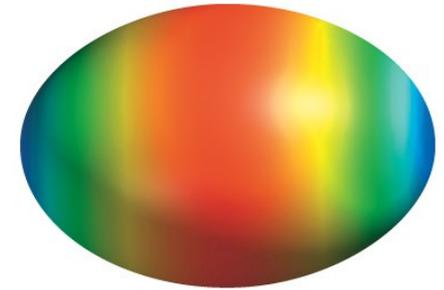
Tumpang tindih orbital p pada asetilena



overlap of *p* orbitals



cylinder of electron density



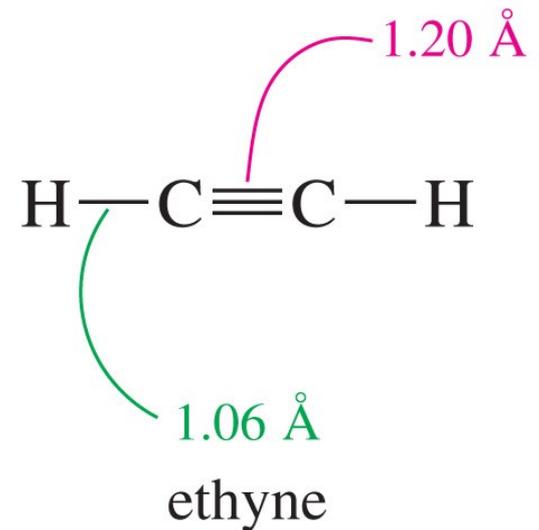
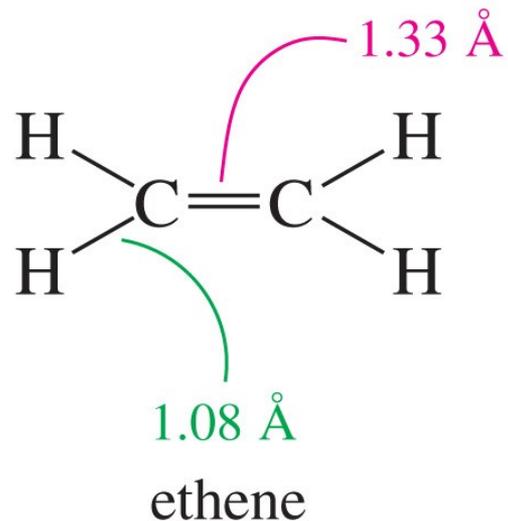
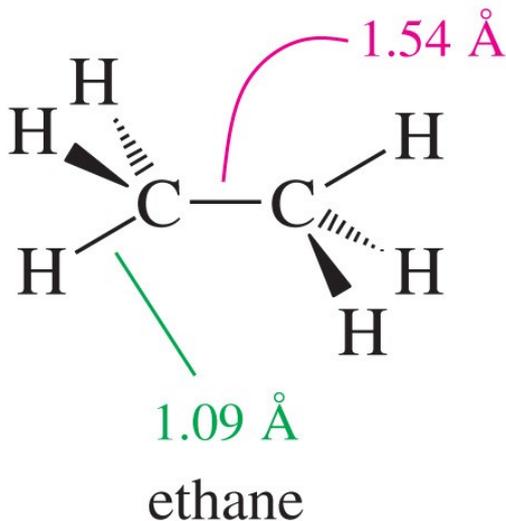
EPM of acetylene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

tiap atom karbon pada asetilena memiliki dua orbital p tak terhibridisasi dengan satu elektron yang tidak berikatan. Ikatan rangkap tiga terbentuk oleh tumpang tindih orbital p yang sejajar (2 orbital p).

Panjang Ikatan

- Ikatan rangkap tiga memiliki panjang ikatan yang lebih pendek dibandingkan dengan ikatan tunggal dan ikatan rangkap dua karena adanya tumpang tindih dua orbital p.



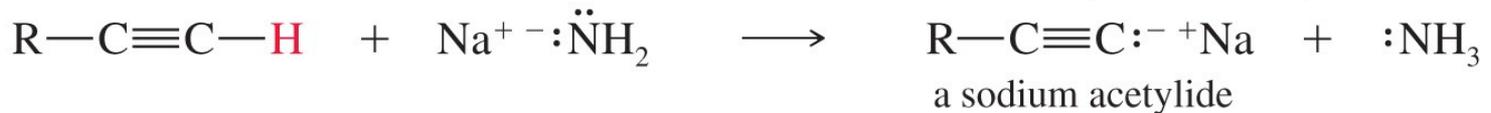
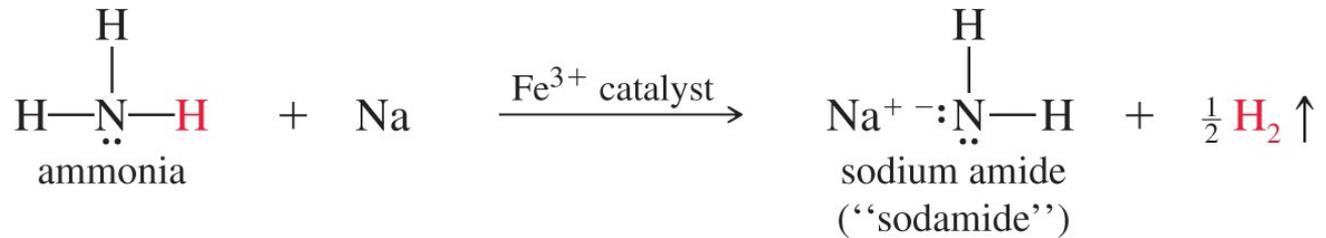
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Keasaman alkuna

- Alkuna terminal relatif lebih asam dibandingkan dengan hidrokarbon lain karena memiliki karakter s yang lebih tinggi pada karbon terhibridisasi sp.
- Alkuna terminal dapat dideprotonasi secara kuantitatif dengan suatu basa kuat seperti natrium amida (NH_2^-).
- Basa hidroksida dan alkoksida tidak cukup kuat untuk mendeponasi alkuna secara kuantitatif.

Pembentukan ion asetalida

- H^+ dapat dilepas dari alkuna terminal menggunakan natrium amida, $NaNH_2$.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Ion asetalida merupakan nukleofil yang sangat kuat yang dapat digunakan dalam reaksi adisi atau substitusi.

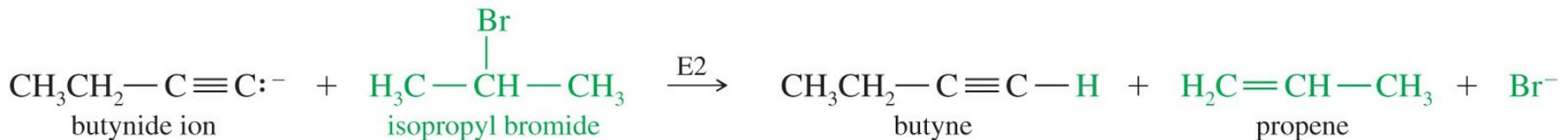
Ion asetalida pada reaksi S_N2



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Salah satu metode terbaik untuk mensintesis alkuna tersubstitusi adalah melalui serangan nukleofil oleh ion asetalida pada alkil halida yang terbuka.
- Reaksi S_N2 dengan alkil halida 1° dapat memperpanjang rantai alkuna.
- Alkil halida yang terbuka dapat digunakan dalam reaksi S_N2 : CH₃X > 1°.

Ion Asetalida sebagai basa kuat



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

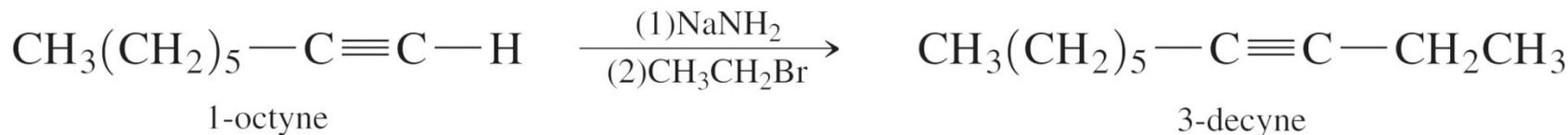
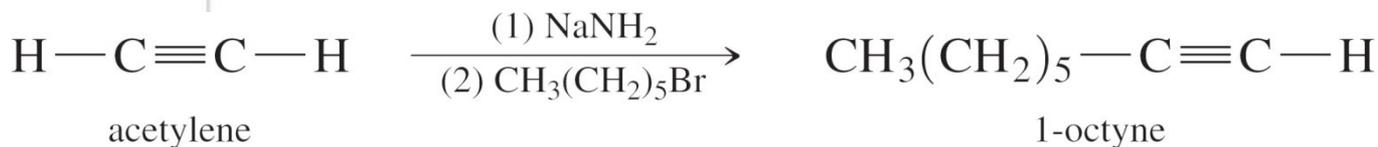
- Ion asetalida juga merupakan suatu basa kuat. Jika reaksi $\text{S}_{\text{N}}2$ tidak memungkinkan, maka reaksi eliminasi lah yang akan terjadi (E2).

Contoh soal 1

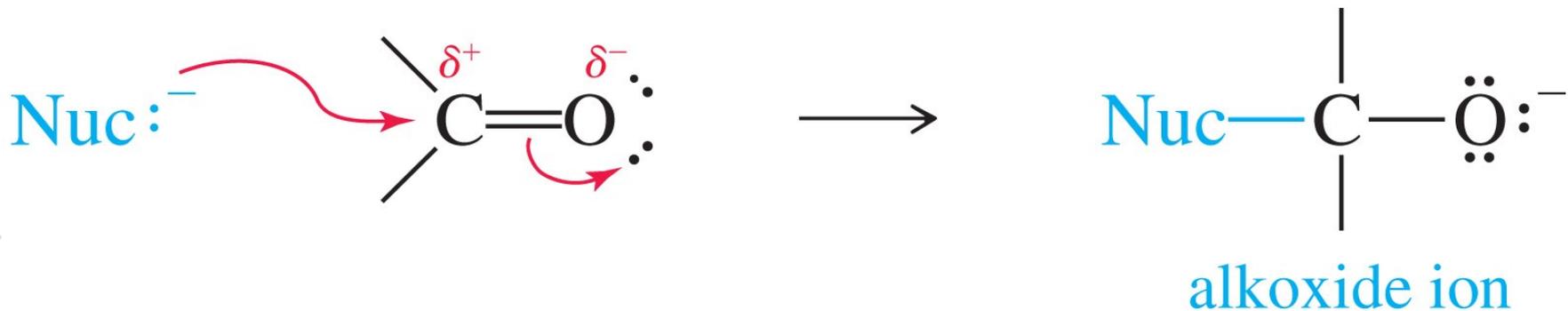
Tunjukkan bagaimana cara mensintesis 3-dekuna dari asetilena dan alkil halida yang sesuai.

Penyelesaian:

Nama lain untuk 3-dekuna adalah etil n-heksilasetilena. Senyawa ini dapat dibuat dengan menambahkan gugus etil dan gugus heksil pada asetilena. Reaksi ini dapat dilakukan dengan urutan sebagai berikut.



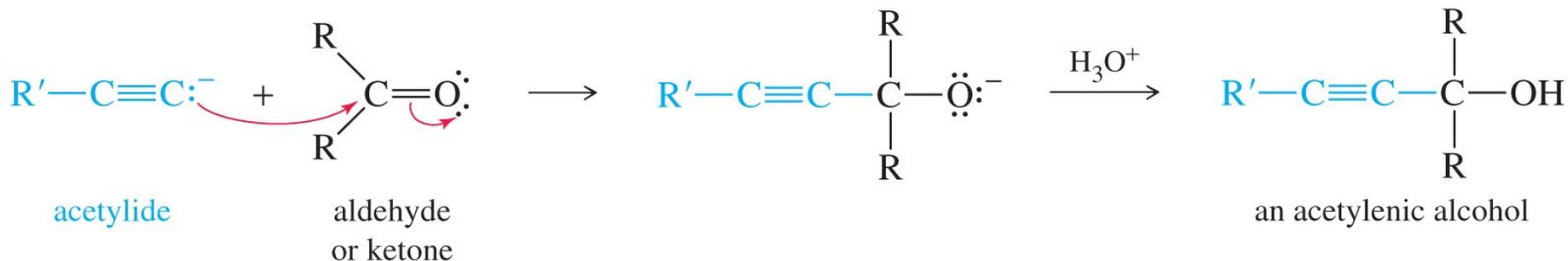
Adisi ke senyawa karbonil



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Nukleofil dapat menyerang karbon karbonil membentuk suatu ion alkoksida yang dapat diprotonasi membentuk alkohol.

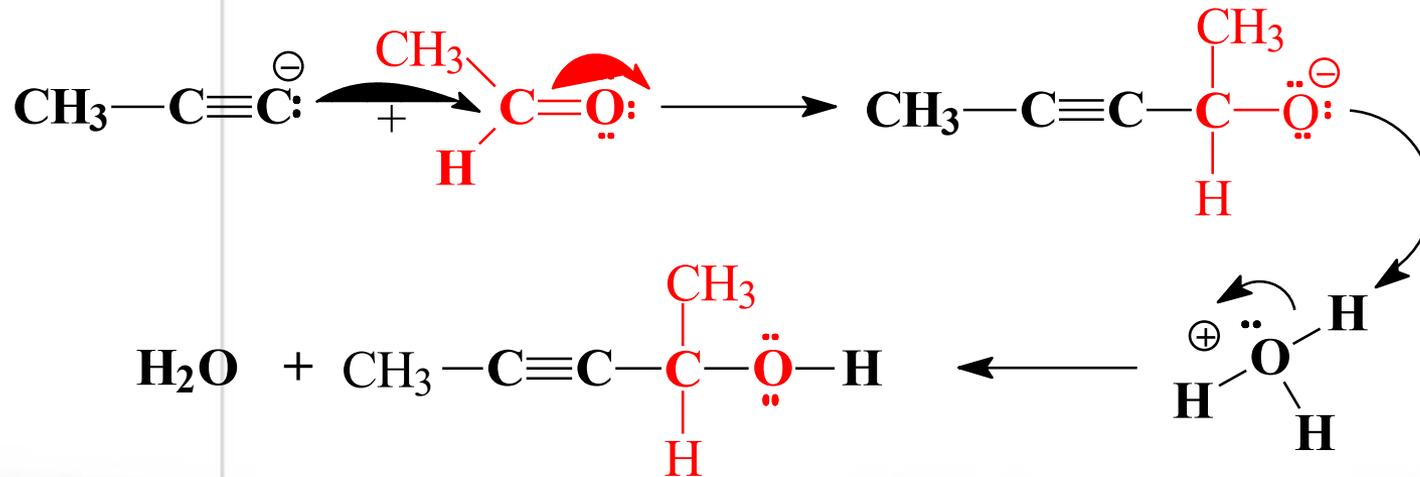
Mekanisme pembentukan asetilenik alkohol



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

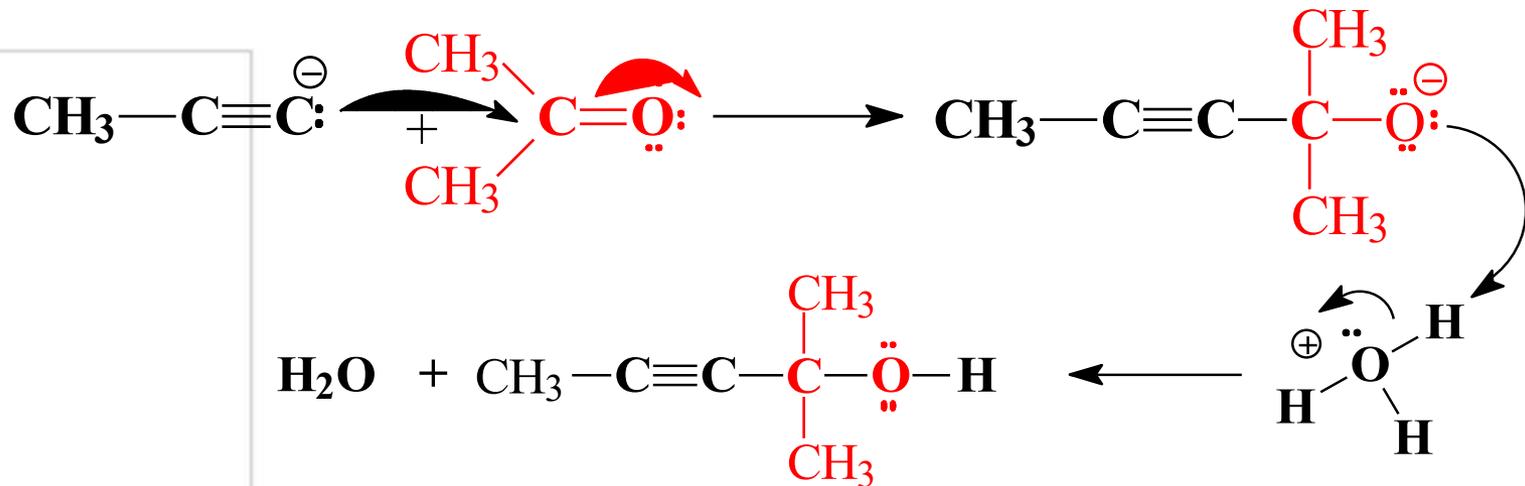
Adisi ke aldehida

Produk yang dihasilkan dari reaksi ini berupa alkohol sekunder, dimana salah satu substituenya berasal dari ion asetalida dan gugus lain dari aldehida.



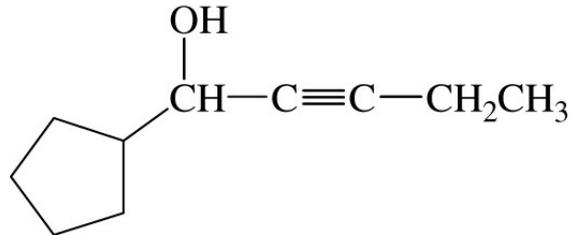
Adisi pada keton

Produk yang dihasilkan berupa alkohol tersier.



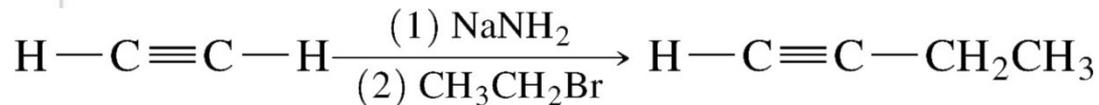
Contoh soal 2

Tunjukkan bagaimana mensintesis senyawa berikut, dimulai dengan asetilena dan reagen lain yang dibutuhkan..

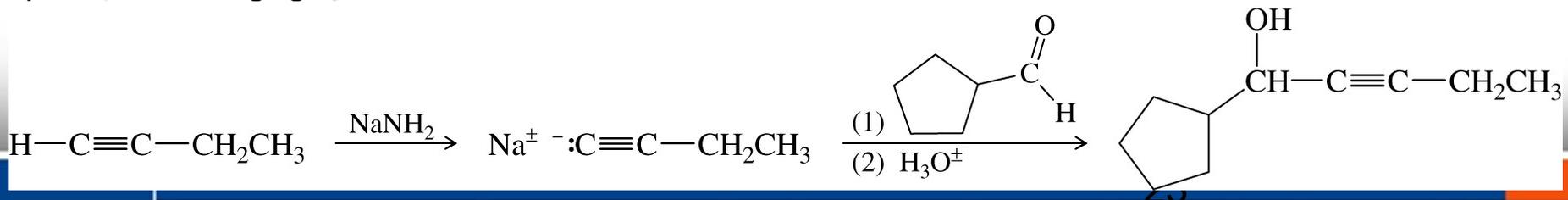


Penyelesaian

Pada senyawa ini dibutuhkan dua gugus yang berikatan dengan senyawa asetilena: satu gugus etil dan satu senyawa dengan gugus aldehida (untuk membentuk alkohol sekunder). Jika adisi asetilena pada aldehida dilakukan pada tahap pertama, maka gugus hidroksi yang sedikit asam akan mengganggu reaksi selanjutnya. Sehingga, reaksi pertama yang harus dilakukan adalah reaksi antara asetilena dan etil halida, dan reaksi kedua merupakan adisi asetilena pada aldehida sebagai berikut:



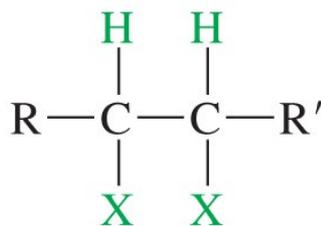
Gugus etil bukan merupakan gugus yang bersifat asam, dan tidak akan mengganggu penambahan gugus kedua:



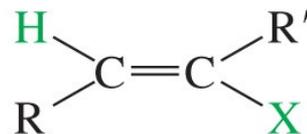
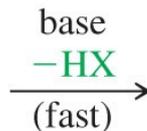
Reaksi dehidrohalogenasi

- Pelepasan dua molekul $-HX$ dari alkil dihalida visinal atau geminal akan menghasilkan senyawa alkuna.
- Tahap pertama (pelepasan $-HX$) dilakukan dengan relatif mudah membentuk vinil halida.
- Tahap kedua, pelepasan HX dari vinil halida membutuhkan basa yang sangat kuat dan temperatur yang tinggi.

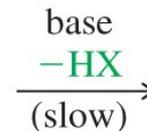
Reagen untuk Eliminasi



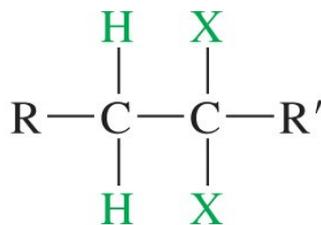
a vicinal dihalide



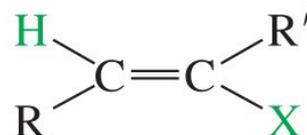
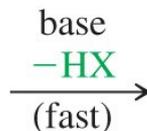
vinyl halide



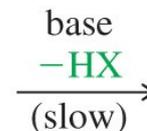
alkyne



a geminal dihalide



vinyl halide

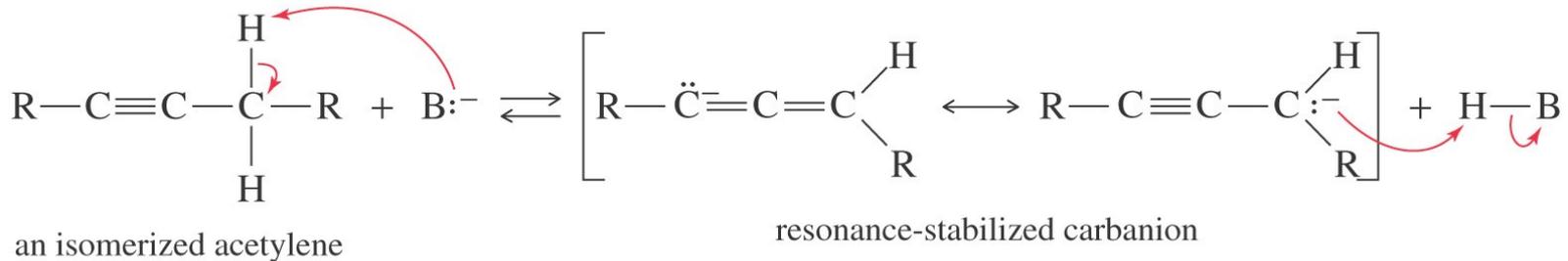
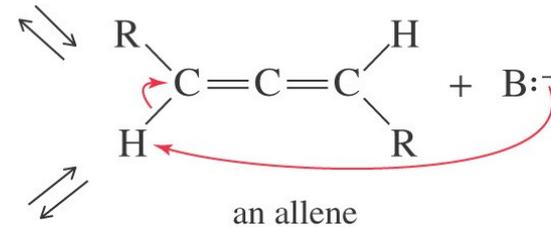
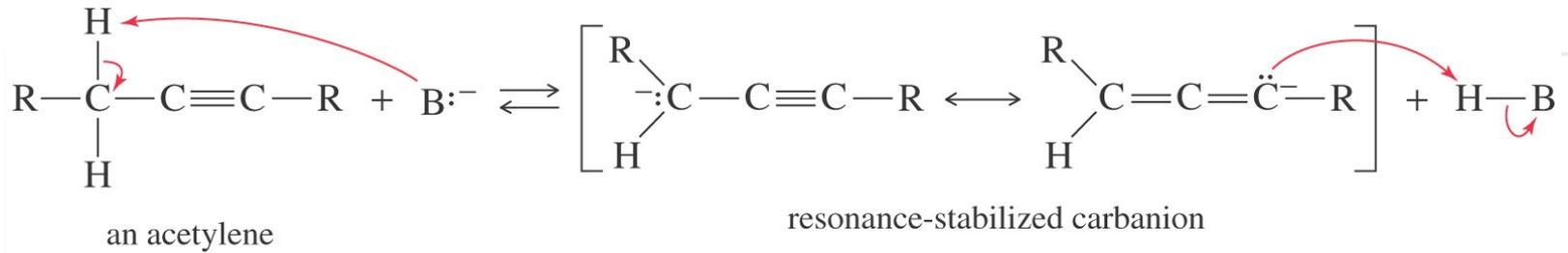


alkyne

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Lelehan KOH atau KOH alkohol pada suhu 200°C dapat digunakan untuk membentuk alkuna internal.
- Natrium amida, NaNH₂, pada suhu 150°C, diikuti dengan penambahan air, akan followed by water, dapat digunakan untuk membentuk alkuna terminal.

Migrasi Ikatan Rangkap tiga



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Pada kondisi basa yang ekstrim, ikatan rangkap tiga asetilena dapat bermigrasi sepanjang rantai karbon melalui mekanisme deprotonasi dan reprotonasi berulang.

Reaksi Adisi

- Sama dengan adisi alkena.
- Ikatan pi diubah menjadi dua ikatan sigma.
- Biasanya merupakan reaksi eksotermik.

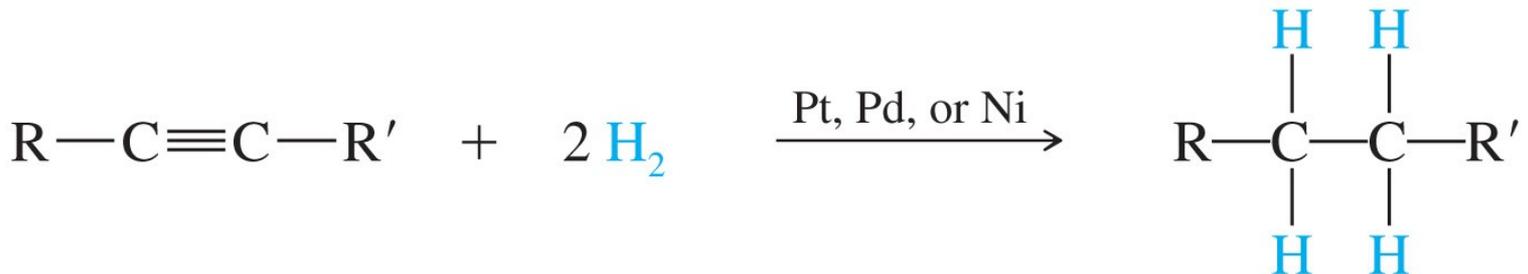
TABLE 9-3

Approximate Bond Energies of Carbon–Carbon Bonds

Bond	Total Energy	Class of Bond	Approximate Energy
C—C	347 kJ (83 kcal)	alkane sigma bond	347 kJ (83 kcal)
C=C	611 kJ (146 kcal)	alkene pi bond	264 kJ (63 kcal)
C≡C	837 kJ (200 kcal)	second alkyne pi bond	226 kJ (54 kcal)

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

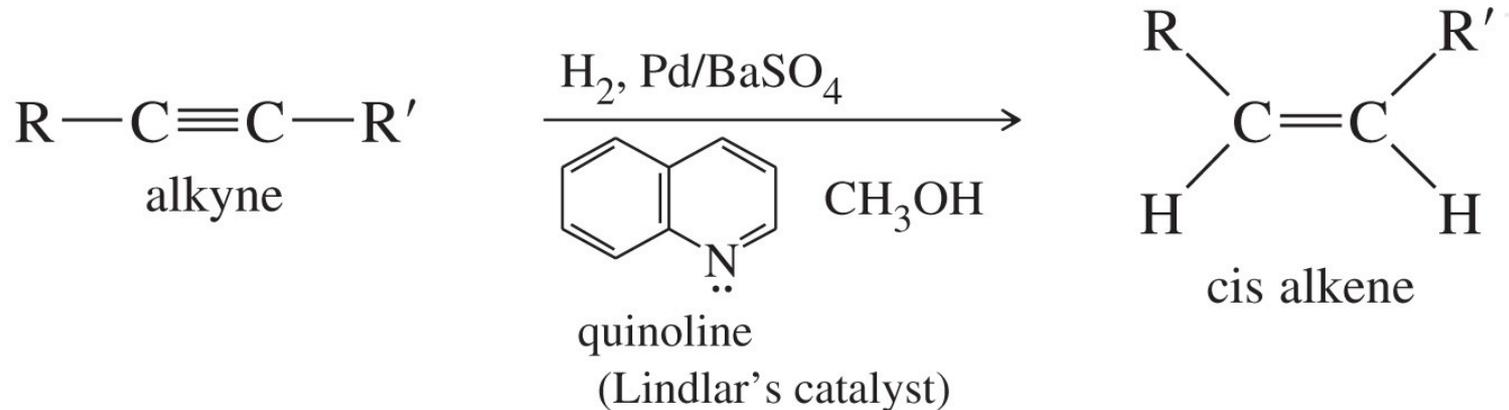
Hidrogenasi Alkuna terkatalitik



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Dua molekul hidrogen dapat mengadisi ikatan rangkap tiga pada alkuna membentuk molekul alkana.
- Katalis yang digunakan dapat berupa Pd, Pt, atau Ni untuk mempercepat reaksi.
- Pada kondisi ini, alkuna akan tereduksi secara sempurna. Intermediet alkena tidak dapat diisolasi.

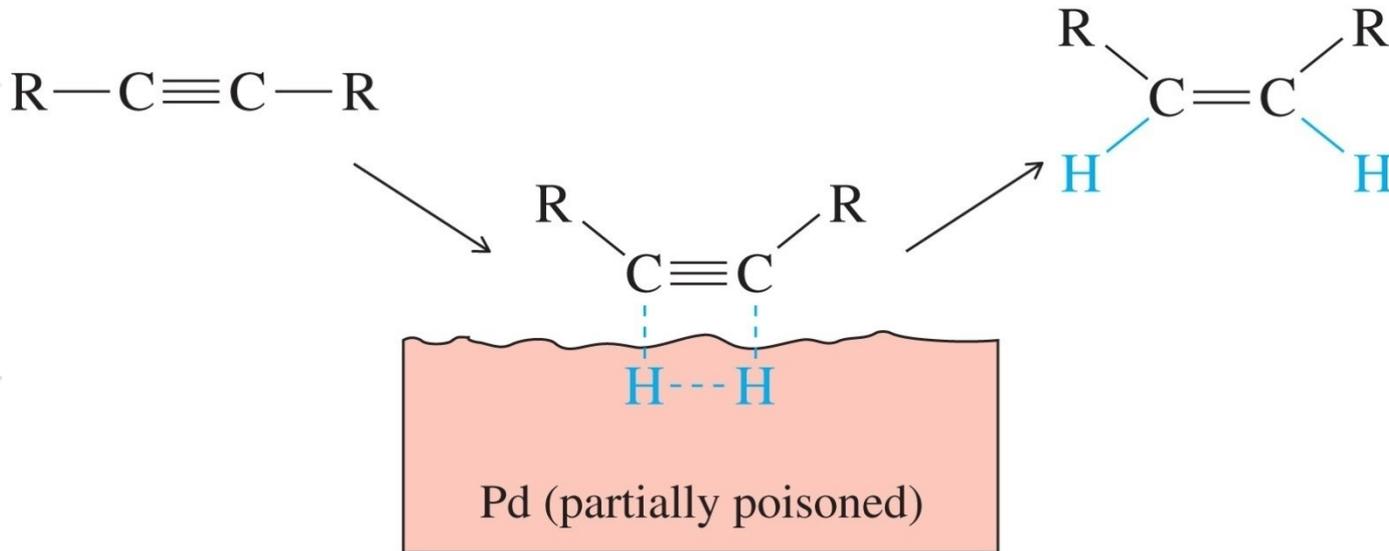
Hidrogenasi dengan katalis Lindlar



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Katalis yang digunakan untuk reaksi hidrogenasi dideaktivasi sebagian (diracuni), reaksi dapat dihentikan setelah penambahan hanya satu mol hidrogen.
- Katalis yang digunakan umumnya dikenal sebagai katalis Lindlar yang terdiri atas serbuk barium sulfat, yang dilapisi dengan paladium yang diracuni dengan quinolin.
- Reaksi menghasilkan alkena dengan stereokimia cis.

Mekanisme



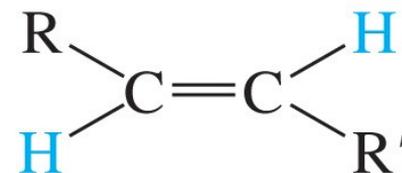
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Kedua bahan dasar, hidrogen dan alkuna, telah diserap ke dalam katalis agar reaksi dapat terjadi.
- Ketika telah diserap, hidrogen mengadisi ikatan rangkap pada sisi yang sama (adisi syn) menghasilkan produk dengan stereokimia cis.

Reduksi Alkuna dengan Logam Ammonia



alkyne



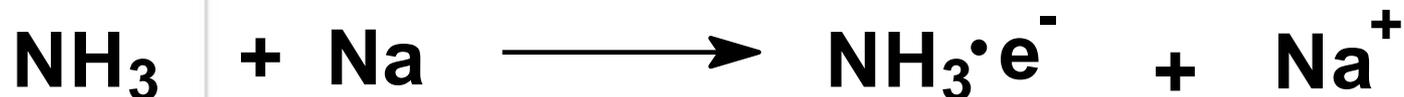
trans alkene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Untuk membentuk alkena trans dari alkuna, dua atom hidrogen harus ditambahkan pada ikatan rangkap tiga dengan stereokimia anti, sehingga reduksi ini digunakan untuk mengubah alkuna menjadi alkena trans.

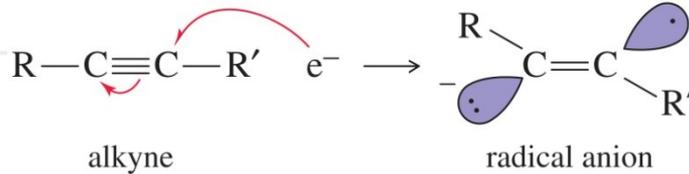
Reduksi alkuna dengan logam Amonia

- Dalam reaksi ini, es kering digunakan untuk menjaga agar amonia tetap menjadi cair.
- Saat logam natrium dilarutkan ke dalam amonia, natrium akan kehilangan satu elektron.
- Elektron tersolvasi oleh amonia, menghasilkan warna biru gelap.



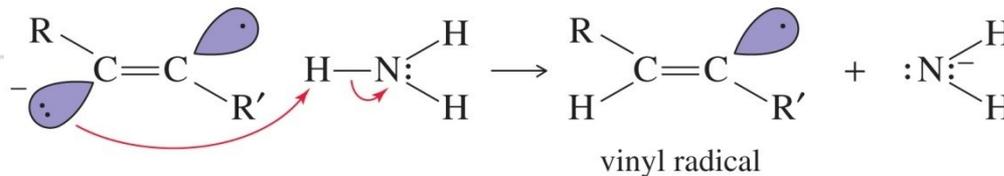
Mekanisme reduksi logam

Tahap 1: satu elektron mengadisi gugus alkuna membentuk radikal anion.



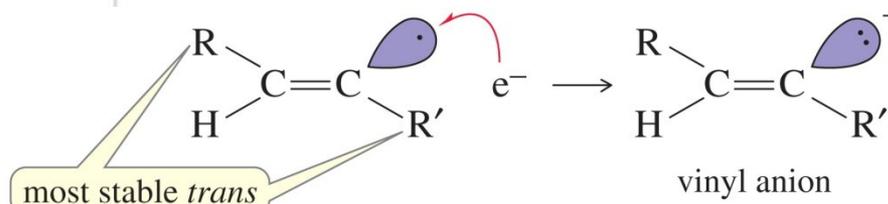
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 2: radikal anion diprotonasi menghasilkan suatu radikal.



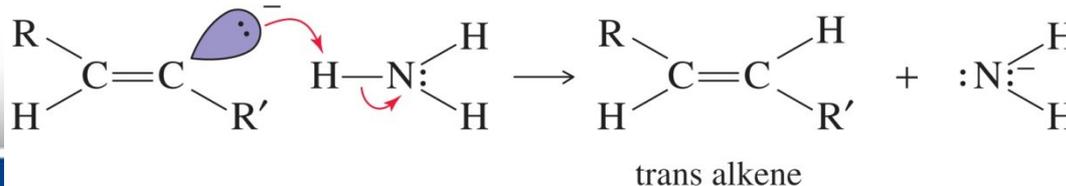
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 3: satu elektron ditambahkan pada alkuna menghasilkan suatu anion.



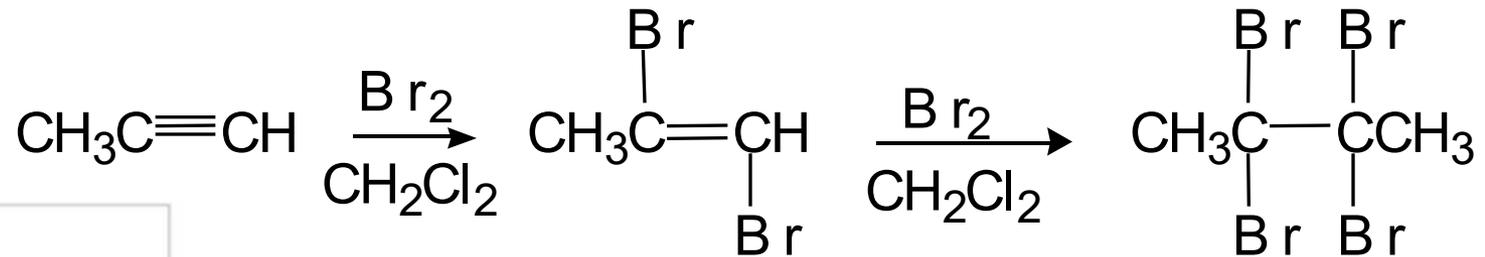
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 4: protonasi anion menghasilkan alkena.



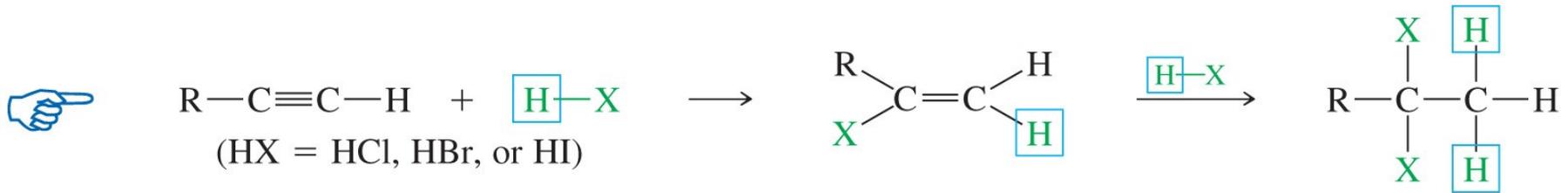
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Adisi Halogen



- Cl₂ dan Br₂ mengadisi alkuna membentuk vinil dihalida.
- Produk yang dihasilkan berupa campuran alkena dengan konfigurasi **cis** *dan* **trans**.
- Reaksi sulit dihentikan pada tahapan dihalida

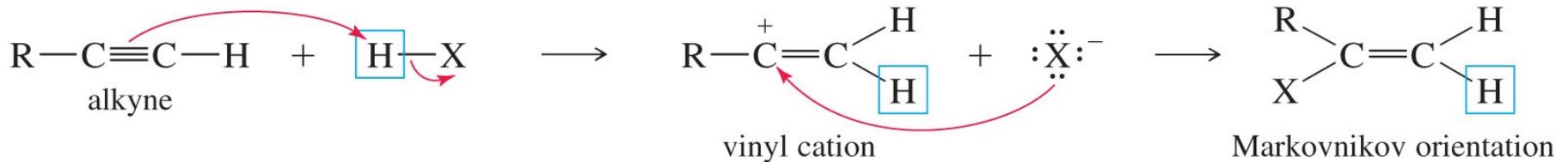
Adisi HX



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Satu mol HCl, HBr, dan HI mengadisi alkuna membentuk vinil halida.
- Jika dua mol HX ditambahkan, maka produk yang dihasilkan berupa dihalida geminal.
- Adisi HX mengikuti aturan Markovnikov dan akan menghasilkan molekul geminal dihalida.

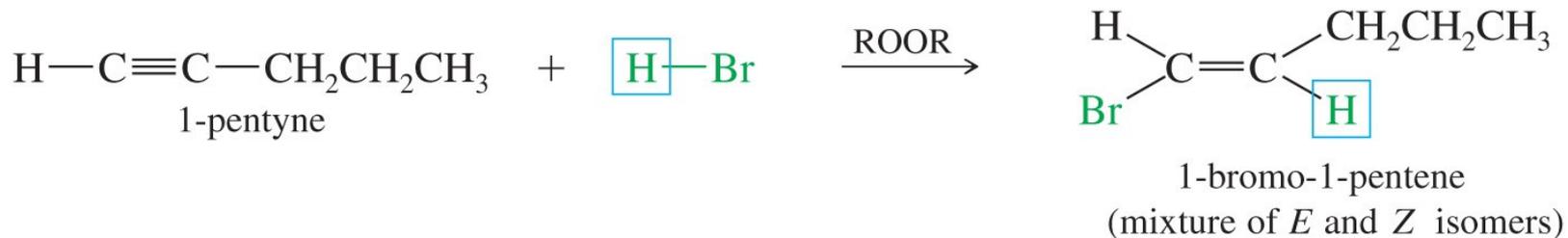
Mekanisme Adisi Hidrogen Halida



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Ikatan rangkap tiga menyerang satu proton pada hidrogen halida membentuk kation vinil.
- Proton ditambahkan pada karbon yang memiliki substituen yang paling sedikit.
- Tahap kedua mekanisme adalah penyerangan kation vinil oleh ion halida.

Adisi Anti-Markovnikov Hidrogen Bromida pada Alkuna



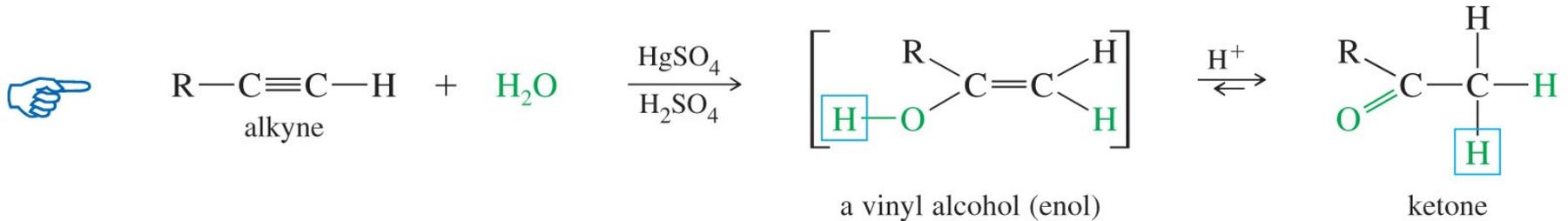
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Dengan menggunakan peroksida, hidrogen bromida dapat diadisi pada alkuna terminal menghasilkan produk alkena anti-Markovnikov.
- Atom bromida akan berikatan pada karbon yang memiliki substituen yang paling sedikit menghasilkan campuran alkena cis dan trans.

Hidrasi Alkuna

- Merkuri sulfat dalam larutan berair asam sulfat dapat membantu mengadisikan H—OH pada satu ikatan pi menghasilkan produk dengan orientasi Markovnikov, membentuk vinil alkohol (enol) yang lebih lanjut mengalami penataulangan menjadi keton.
- Hidroborasi-oksidasi mengadisikan H—OH pada alkuna dengan orientasi anti-Markovnikov, dan mengalami penetaanulang menghasilkan aldehida.

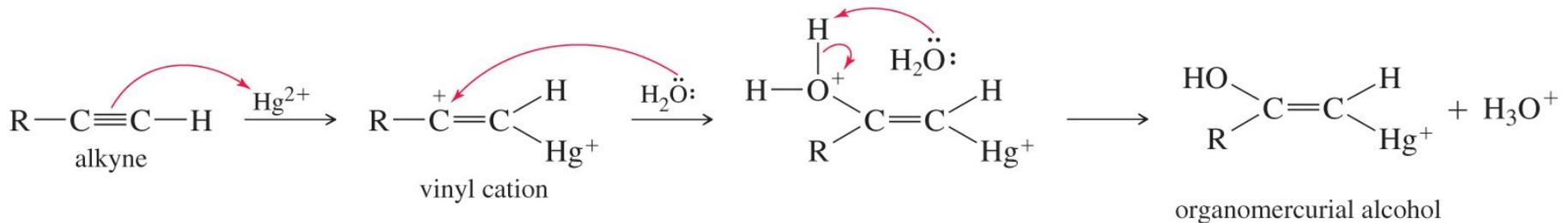
Ion merkuri mengkatalisis hidrasi Alkuna



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Air dapat diadisiikan pada ikatan rangkap tiga melalui reaksi yang relatif sama dengan reaksi oksimerkurasi-demerkurasi alkena.
- Hidrasi ini dikatalisis oleh ion merkuri.
- Pada kondisi yang umum, reaksi ini menggunakan merkuri asetat dalam larutan berair asam sulfat.
- Reaksi ini menghasilkan intermediet vinil alkohol (enol) yang segera mengalami tautomerisasi menghasilkan keton dan aldehida yang lebih stabil.

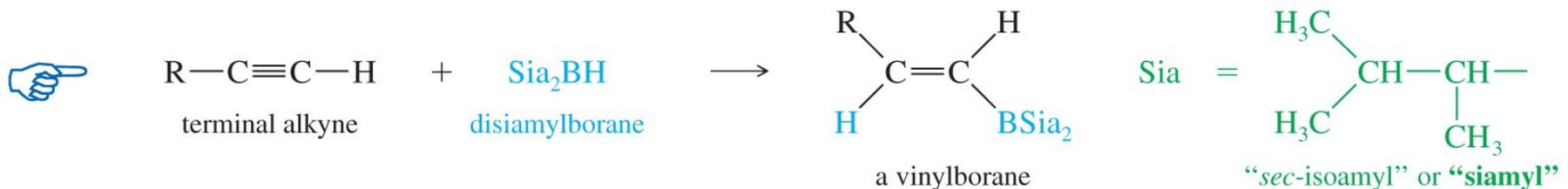
Mekanisme katalisis merkuri pada reaksi hidrasi alkuna



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Adisi elektrofilik oleh ion merkuri (Hg^{+2}) menghasilkan intermediet karbokation vinil.
- Air menyerang karbokation dan setelah proses deprotonasi, dihasilkan alkohol organomercuri.
- Hidrolisis alkohol organomercuri menghasilkan vinil alkohol atau enol.

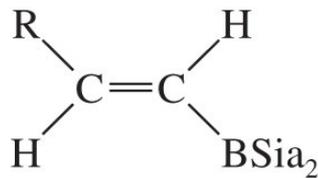
Reaksi hidroborasi-oksidasi



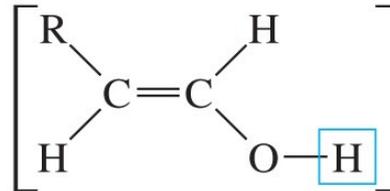
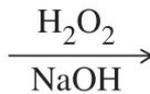
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Alkuna dapat dihidrasi dengan orientasi anti-Markovnikov melalui reaksi hidroborasi-oksidasi.
- Molekul boran yang relatif besar dapat digunakan untuk mencegah dua molekul boran mengadisi alkuna yang sama. Molekul disiamilboran memiliki dua gugus alkil yang besar.
- Jika suatu alkuna terminal digunakan, boran akan berikatan pada karbon dengan substituen yang paling sedikit.

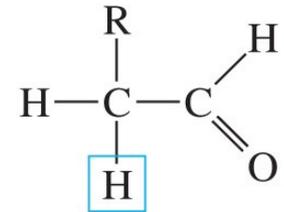
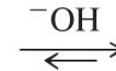
Oksidasi Boran



vinylborane



unstable enol form



aldehyde

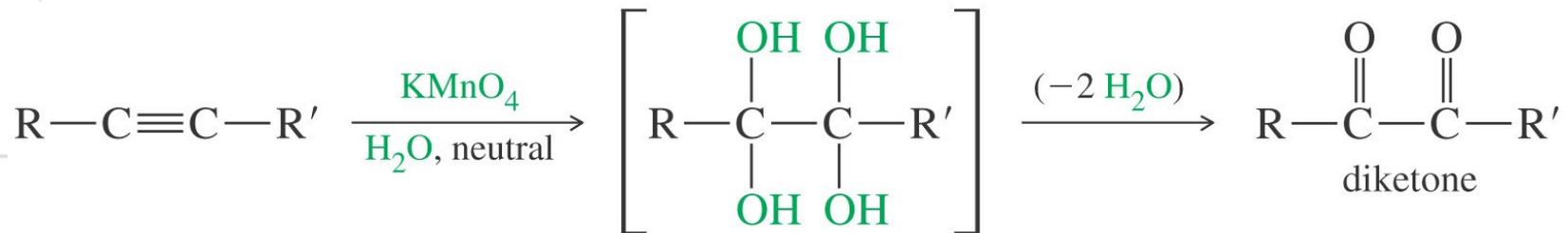
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Pada tahap kedua reaksi hidroborasi-oksidasi, larutan basa peroksida ditambahkan ke dalam campuran vinil boran untuk mengoksidasi boron dan menggantikannya dengan gugus hidroksi (OH).
- Saat enol sudah terbentuk, molekul enol ini akan mengalami tautomerisasi menjadi aldehida yang lebih stabil.

Oksidasi Alkuna

- Reaksi oksidasi alkuna relatif sama dengan reaksi oksidasi alkena.
- Larutan KMnO_4 netral encer mengoksidasi alkuna menjadi diketon.
- Larutan KMnO_4 basa hangat membelah ikatan rangkap tiga.
- Ozonolisis diikuti dengan reaksi hidrolisis juga dapat membelah ikatan rangkap tiga.

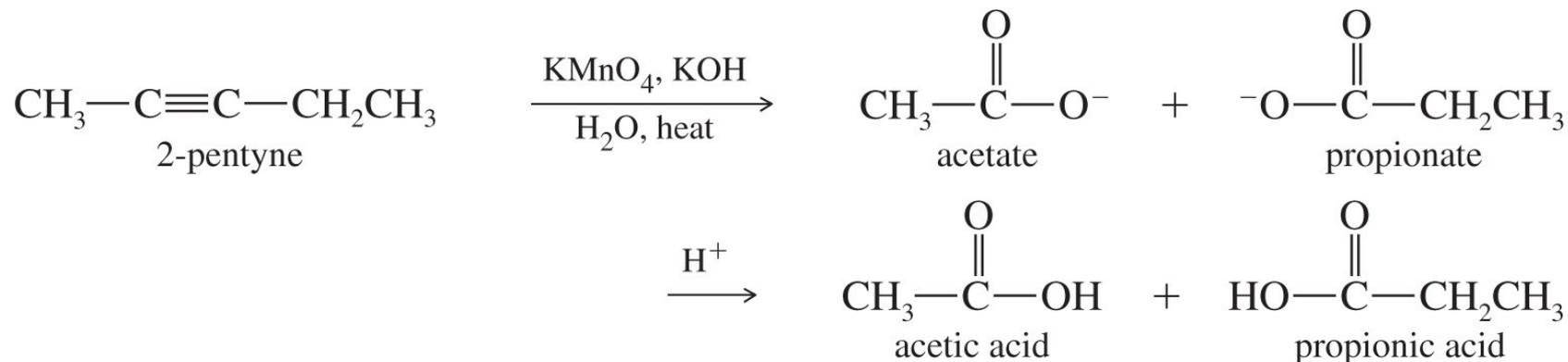
Oksidasi pemanganat alkuna menjadi keton



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Pada kondisi netral, larutan kalium permanganat encer dapat mengoksidasi ikatan rangkap tiga menjadi diketon.
- Reaksi menggunakan larutan berair KMnO_4 untuk membentuk intermediet tetrahidroksi yang melepaskan dua molekul air untuk menghasilkan diketon.

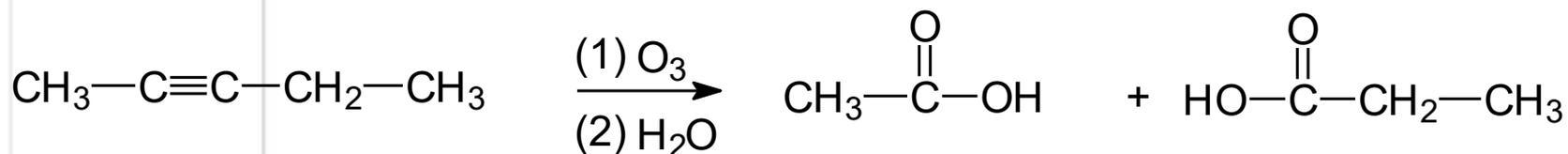
Oksidasi permanganat alkuna menghasilkan asam karboksilat



- Jika kalium permanganat digunakan pada kondisi basa atau jika larutan permanganat dipanaskan secara berlebihan, maka akan terjadi reaksi pembelahan oksidatif menghasilkan dua molekul asam karboksilat.

Ozonolisis

- Ozonolisi alkuna menghasilkan asam karboksilat (alkena menghasilkan aldehida dan keton)



- Reaksi ini digunakan untuk menemukan lokasi ikatan rangkap tiga pada suatu molekul yang blm diketahui.

Sekian