



www.esaunggul.ac.id

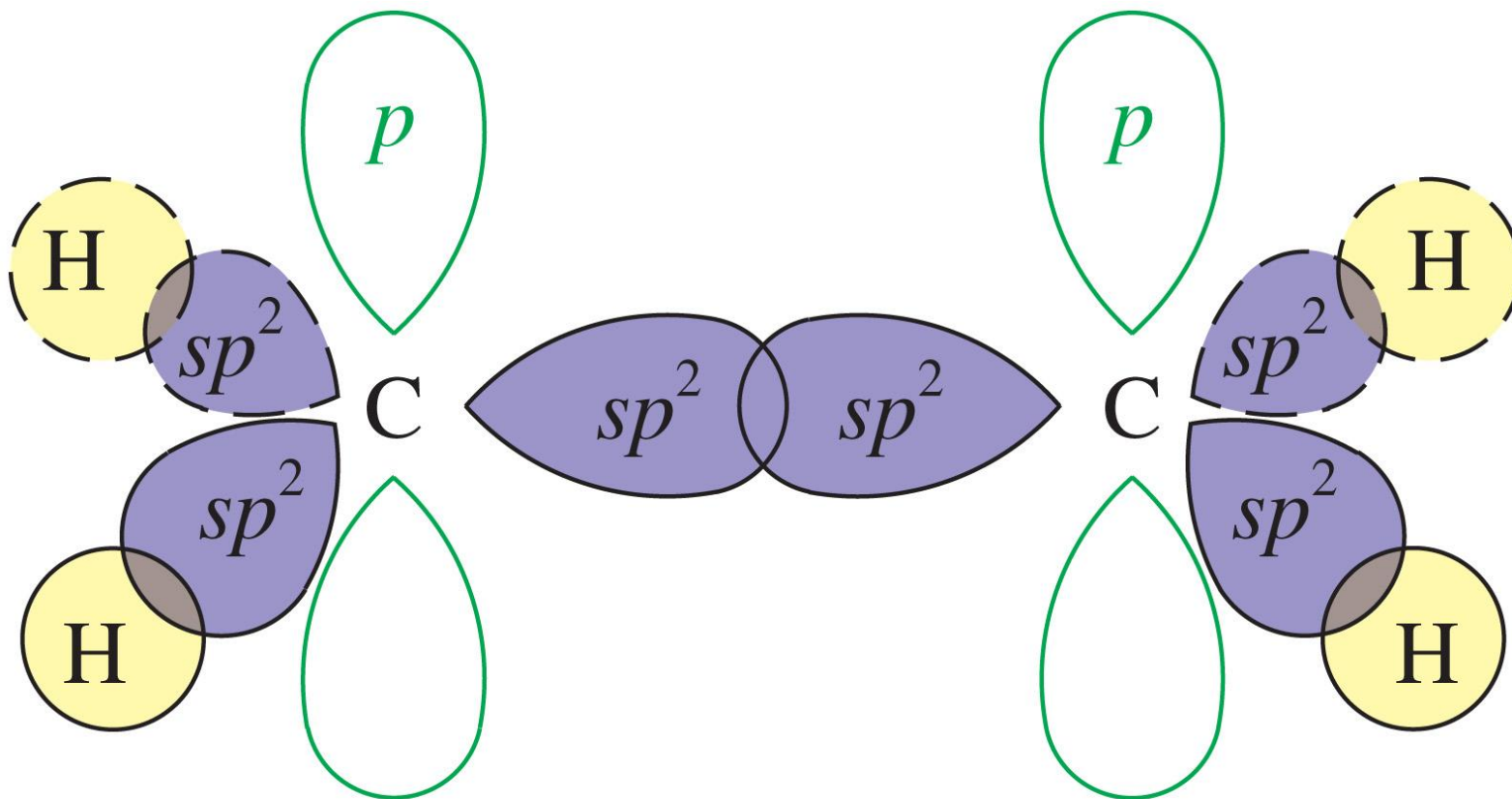
Senyawa-senyawa Alkena
PERTEMUAN 5
Harizal, S.Pd., M.Sc
Program Studi Gizi
Universitas Esa Unggul

KEMAMPUAN AKHIR YANG DIHARAPKAN

Pendahuluan

- Alkena merupakan hidrokarbon yang memiliki ikatan rangkap dua.
- Alkena juga disebut olefin yang berarti “gas pembentuk minyak”
- Gugus fungsi alkena merupakan ikatan karbon-karbon rangkap dua yang relatif lebih reaktif.

Ikatan Sigma etilena



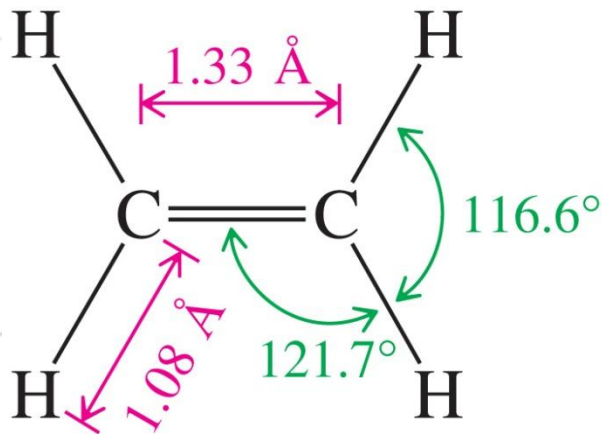
sigma bonding orbitals of ethylene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

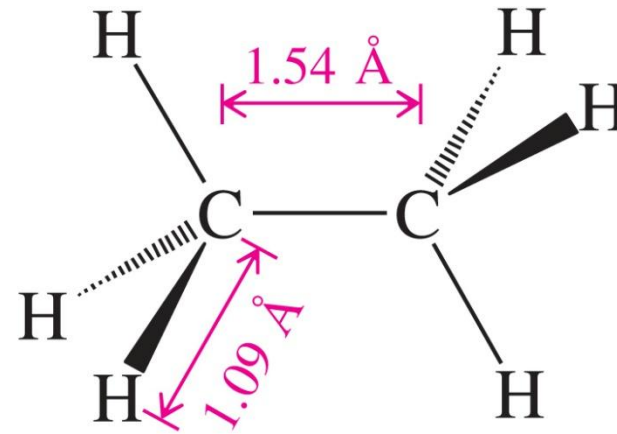
Deskripsi orbital

- Ikatan sigma pada ikatan rangkap dua berasal dari orbital atom karbon yang terhibridisasi sp^2 .
- Sudut ikatan lebih kurang sebesar 120° dan geometri molekulnya segitiga planar.
- Orbital p yang tidak terhibridisasi yang memiliki satu elektron akan bertumpang tindih membentuk ikatan rangkap dua (ikatan π).

Panjang dan sudut ikatan



ethylene

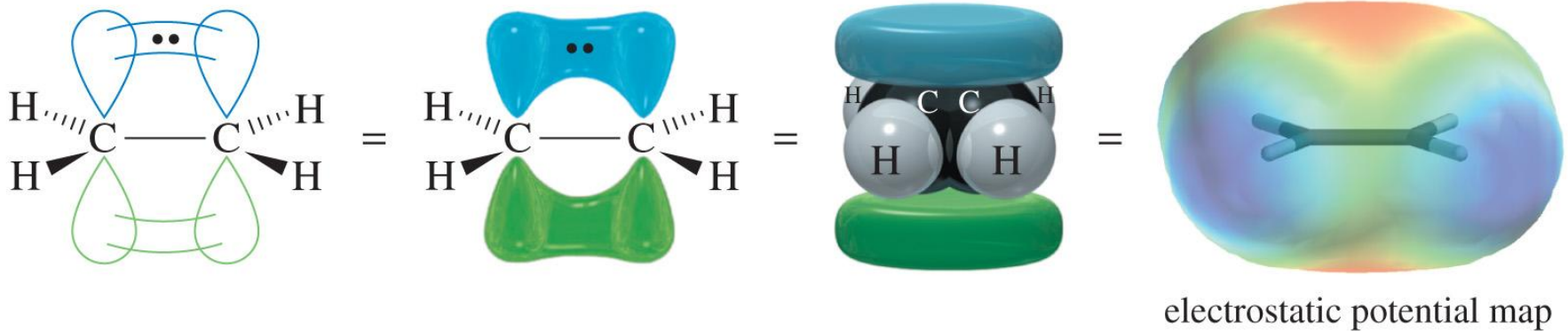


ethane

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- orbital hibrid sp^2 memiliki karakter orbital s yang lebih banyak dibandingkan dengan orbital hibrid sp^3 .
- Tumpang tindih orbital pi mengakibatkan kedua atom karbon saling berdekatan dan memperpendek panjang ikatan C—C dari 1.54 Å pada alkana menjadi 1.33 Å pada alkena.

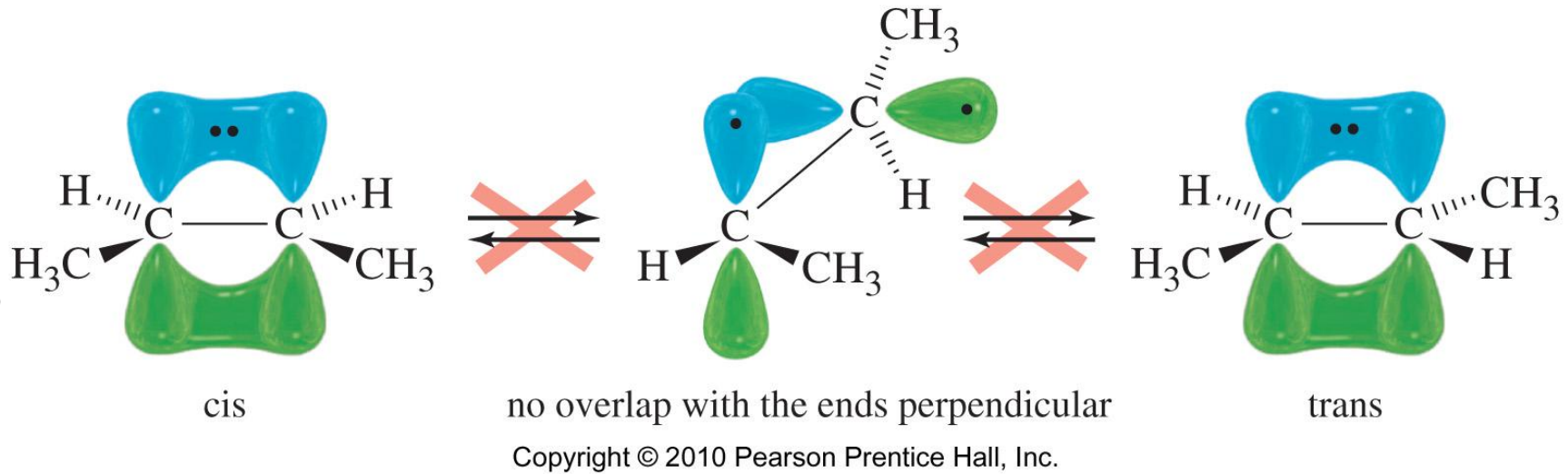
Ikatan Pi pada etilena



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Ikatan pi pada etilena terbentuk melalui tumpang tindih antara orbital p tak terhibridisasi dan orbital sp^2 .
- Masing-masing atom karbon memiliki satu elektron tak berpasangan pada orbital p.
- Tumpang tindih ini membutuhkan kedua ujung molekul yang sejajar.

Interkonversi cis-trans



- Isomer cis-trans tidak dapat mengalami interkonversi.
- Tidak ada rotasi disekitar ikatan karbon-karbon tanpa memutus ikatan pi (264 kJ/mol).

Tatanama IUPAC

- Tentukan rantai atom karbon terpanjang yang memiliki ikatan karbon rangkap dua.
- Akhiran *-ana* diubah menjadi *-ena*.
- Nomor rantai sedemikian sehingga karbon ikatan rangkap memiliki nomor terendah.
- Pada senyawa cincin, ikatan rangkap diasumsikan berada diantara karbon 1 dan karbon 2.

Tatanama IUPAC dan IUPAC yang baru

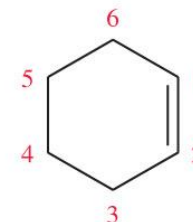
IUPAC names:
new IUPAC names:



1-butene
but-1-ene

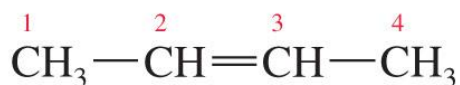


1-pentene
pent-1-ene



cyclohexene

IUPAC names:
new IUPAC names:



2-butene
but-2-ene

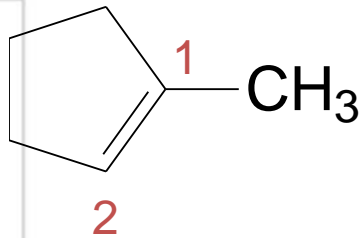


2-pentene
pent-2-ene

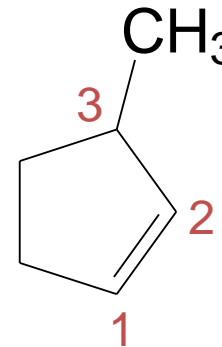
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Penamaan cincin

Dalam suatu cincin, ikatan rangkap dianggap berada pada karbon 1 dan karbon 2.



1-metilsiklopentena



3-metilsiklopentena

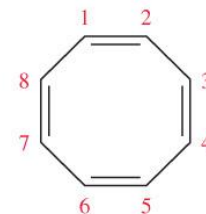
Ikatan rangkap ganda



IUPAC names:
1,3-butadiene
new IUPAC names:
buta-1,3-diene



1,3,5-heptatriene
hepta-1,3,5-triene

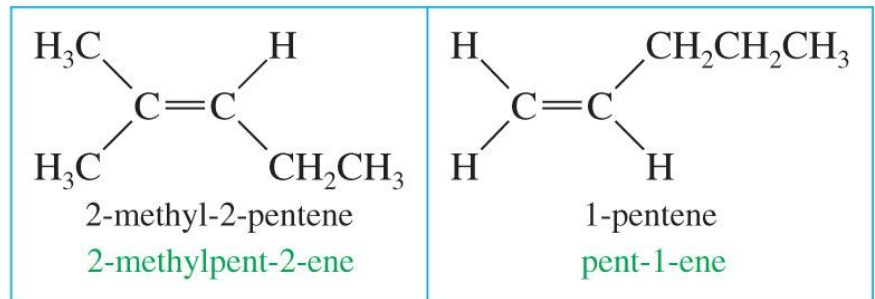
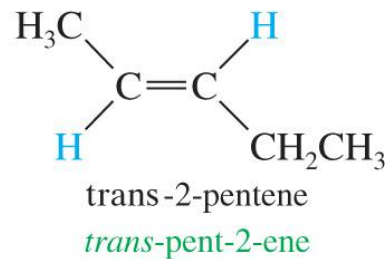
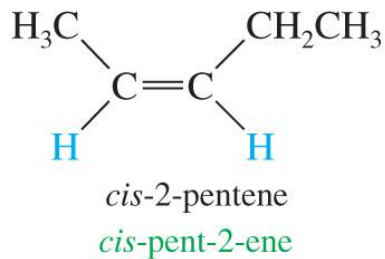


1,3,5,7-cyclooctatetraene
cycloocta-1,3,5,7-tetraene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Berikan ikatan rangkap dengan nomor terkecil.
- Gunakan awalan *di-*, *tri-*, *tetra-* sebelum akhiran “-*ena*” untuk menunjukkan berapa banyak ikatan rangkap yang ada pada senyawa.

Isomer cis-trans



(neither cis nor trans)

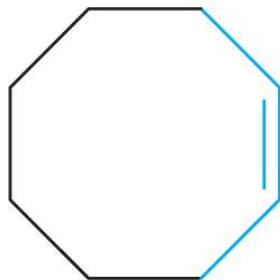
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Gugus-gugus yang sama (sesuai aturan Can-Ingold-Prelog) pada sisi yang sama dari ikatan rangkap merupakan alkena cis.
- Gugus-gugus yang sama (sesuai aturan Can-Ingold-Prelog) pada sisi yang berlawanan dari ikatan rangkap disebut alkena trans.
- Tidak semua alkena memiliki isomer cis-trans.

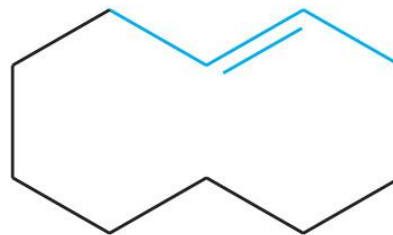
Senyawa siklik



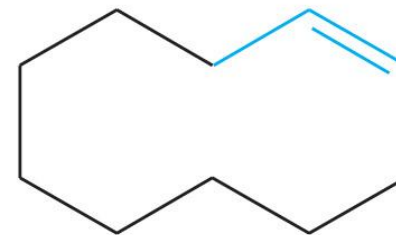
cyclohexene



cyclooctene



trans-cyclodecene



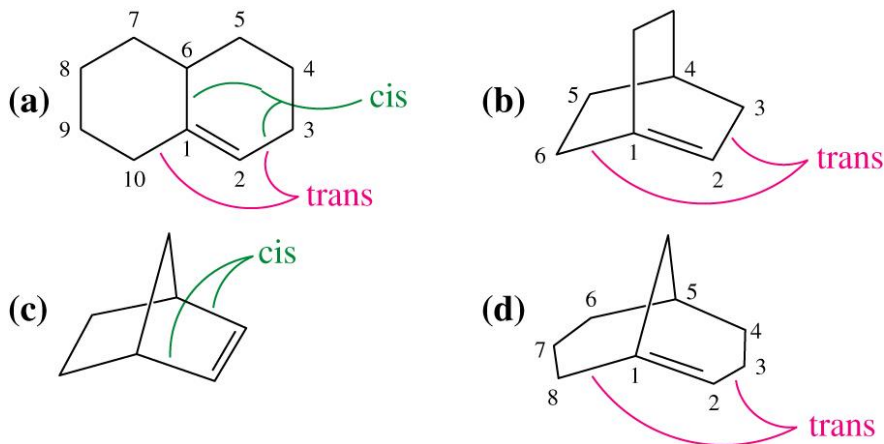
cis-cyclodecene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Trans sikloalkena merupakan senyawa yang kurang stabil sehingga relatif jarang dijumpai, kecuali untuk senyawa siklik dengan jumlah karbon lebih dari 8 atom.
- Sikloalkena selalu dianggap memiliki bentuk cis, kecuali sudah ditunjukkan sebelumnya sebagai trans pada nama senyawa.

Contoh Soal 1

Manakah yang merupakan alkena yang paling stabil?



Penyelesaian

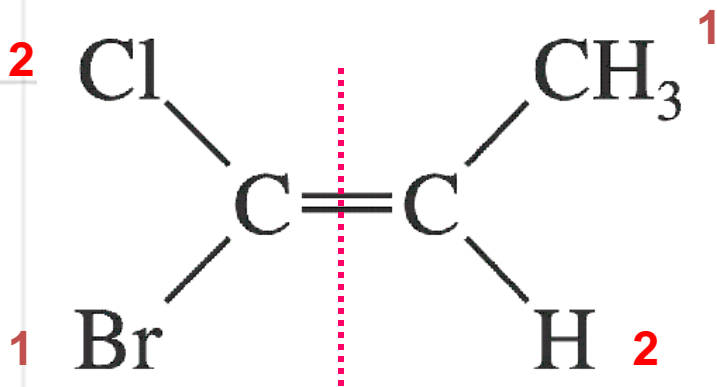
Senyawa (a) relatif stabil. Meskipun ikatan rangkapnya berada pada salah satu atom karbon jembatan, namun, ikatan ini tidak berada diantara dua cincin. Ikatan rangkap trans berada pada sistem cincin beranggotakan 10 atom.. Senyawa (b) melanggar aturan Bredt sehingga kurang stabili. Ikatan rangkap trans berada pada cincin beranggotakan 6 atom.

senyawa (c) (norbornene) merupakan senyawa stabil. Ikatan rangkap cis tidak berada pada karbon jembatan. Senyawa (d) juga merupakan senyawa stabil. Meskipun ikatan rangkap berada pada karbon jembatan dari sistem bisiklik, terdapat sistem cincin beranggotakan 8 atom yang mengakomodasi ikatan rangkap trans

Tatanama *E-Z*

- Gunakan aturan Cahn–Ingold–Prelog untuk menandai prioritas gugus yang berikatan langsung dengan tiap atom karbon pada ikatan rangkap.
- Jika dua gugus dengan prioritas tertinggi berada pada sisi yang sama, maka senyawa tersebut dinamai *Z* (untuk *zusammen*).
- Jika dua gugus dengan prioritas tertinggi berada pada sisi yang berseberangan, maka senyawa tersebut dinamai *E* (untuk *entgegen*).

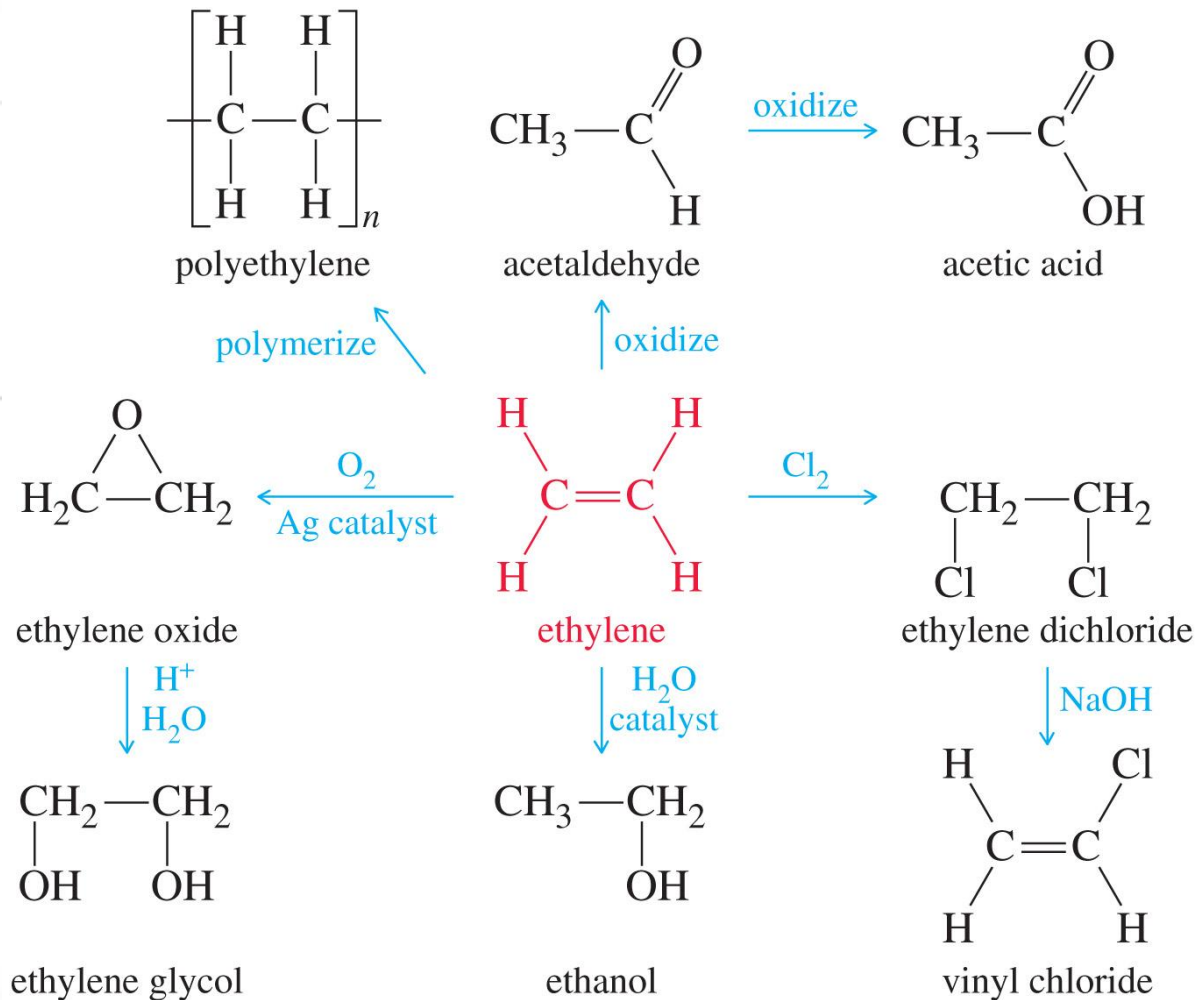
Contoh



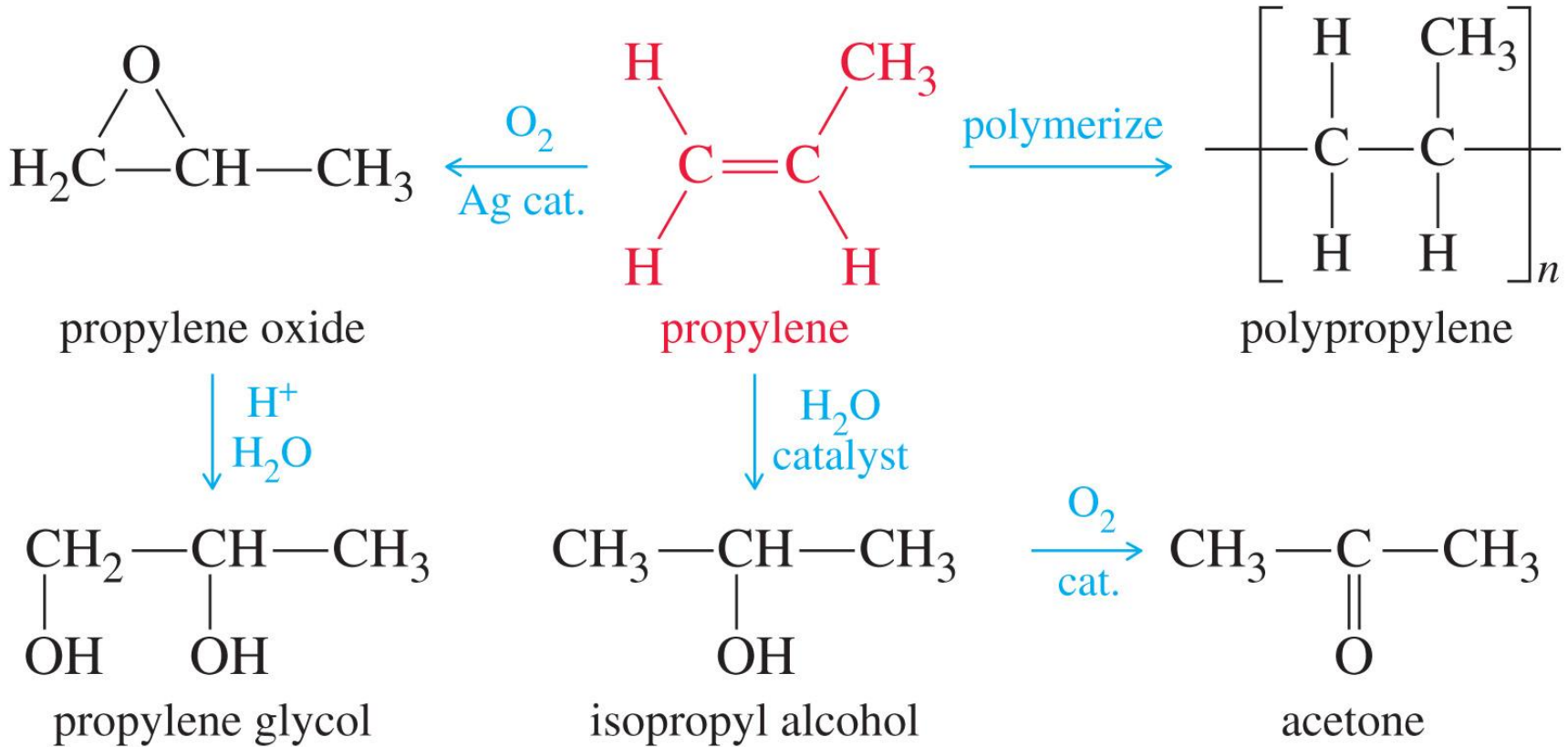
***E*-1-bromo-1-kloropropena**

- Tandai prioritas dari substituen berdasarkan nomor atom masing-masing (gugus 1 memiliki prioritas tertinggi)
- Jika gugus dengan prioritas tertinggi berada pada sisi yang berseberangan, maka isomer itu memiliki nama *E*.
- Jika gugus dengan prioritas tertinggi berada pada sisi yang sama, maka isomer tersebut memiliki nama *Z*.

Penggunaan komersil dari etilena

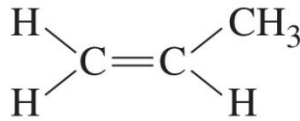


Penggunaan komersial dari propilena



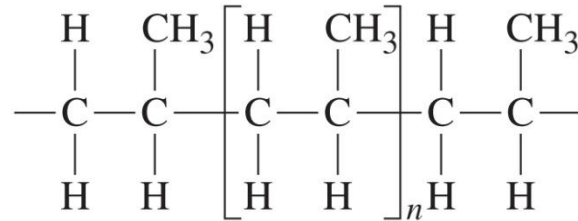
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Polimer adisi

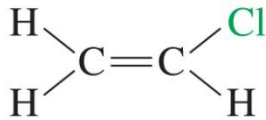


propylene (monomer)

polymerize →

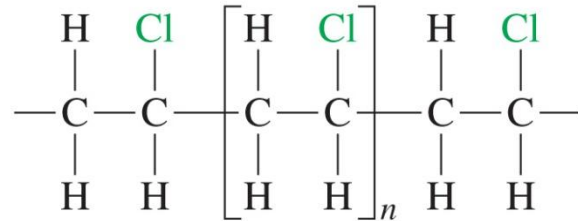


polypropylene (polymer)

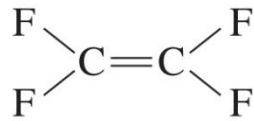


vinyl chloride

polymerize →

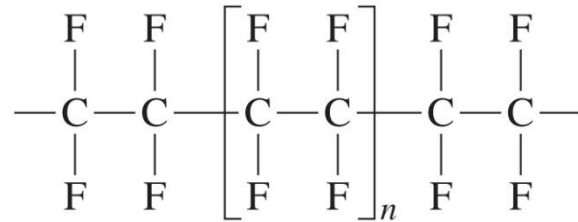


poly(vinyl chloride)
PVC, "vinyl"



tetrafluoroethylene

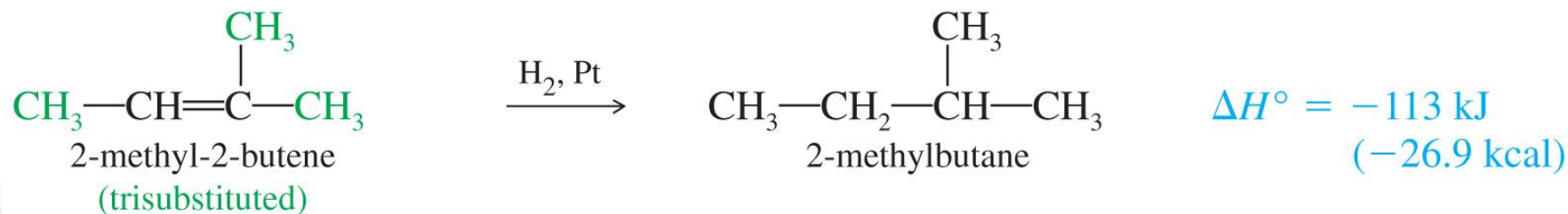
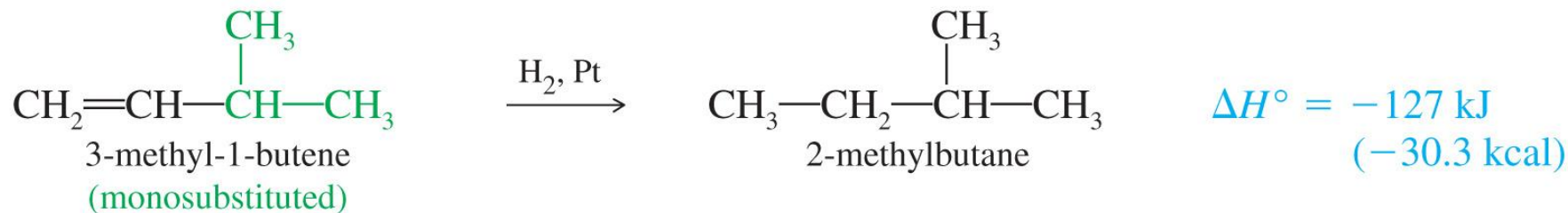
polymerize →



poly(tetrafluoroethylene)
PTFE, Teflon[®]

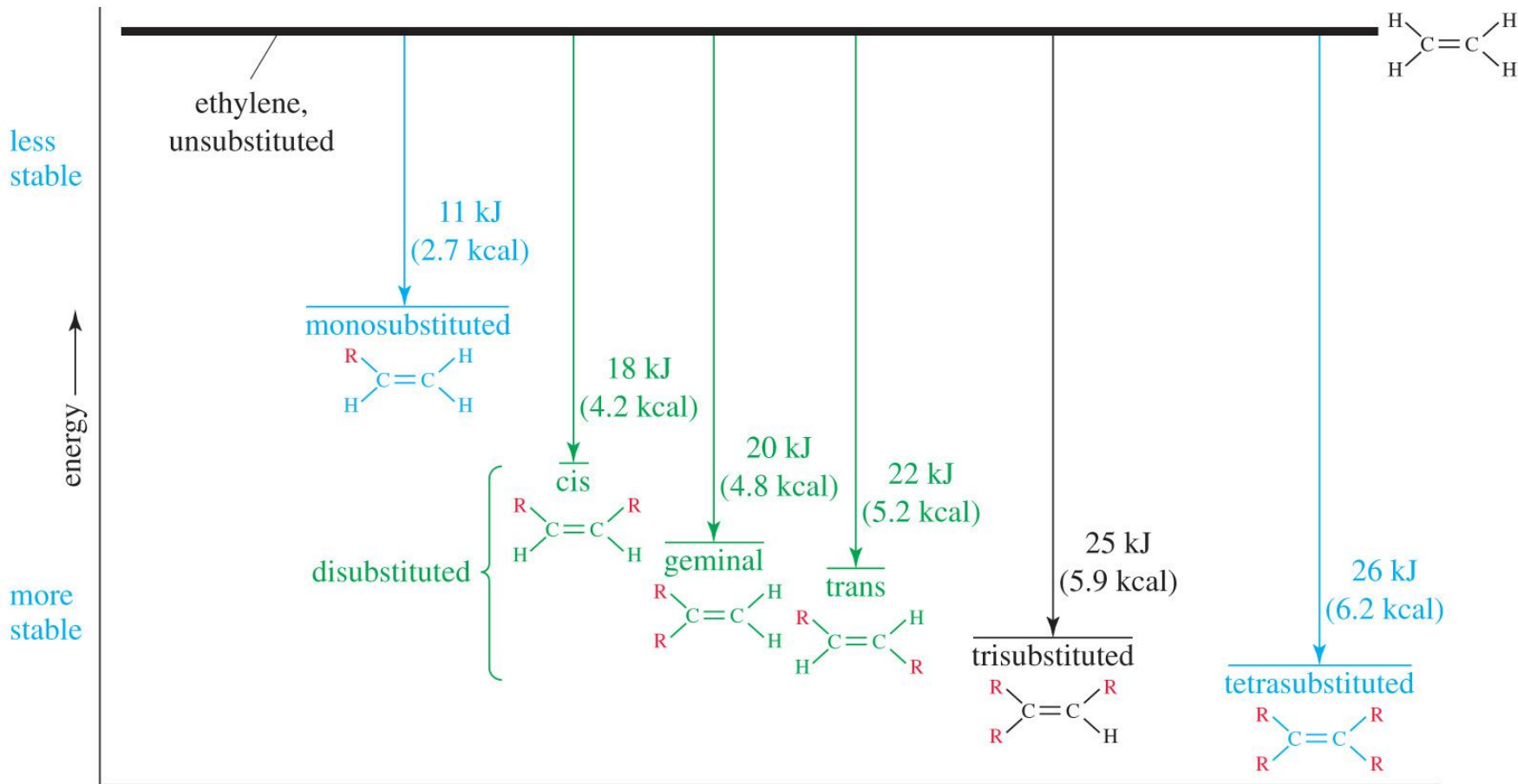
Energi hidrogenasi

- Pembakaran suatu alkena dan hidrogenasi alkena dapat memberikan data yang berharga untuk mengetahui stabilitas ikatan rangkap.
- Semakin banyak substituen yang terikat pada ikatan rangkap, semakin rendah energi hidrogenasinya.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

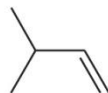
Stabilitas Relatif



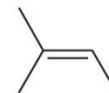
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Efek substituen

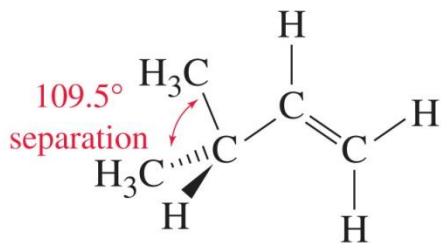
- Diantara sesama isomer konstitusional, semakin banyak substituen pada ikatan rangkap, semakin stabil isomer tersebut.
- Semakin lebar jarak antar gugus yang terikat, semakin kecil efek sterik yang dihasilkan sehingga semakin meningkatkan stabilitas senyawa.



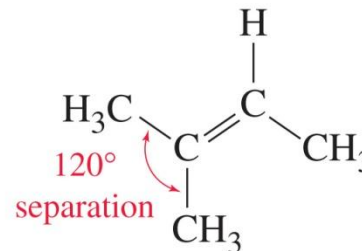
less substituted



more substituted



closer groups



wider separation

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

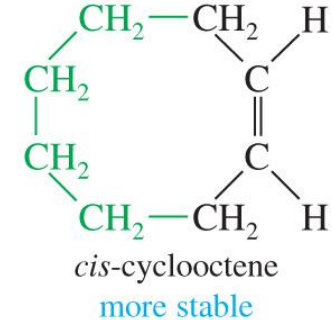
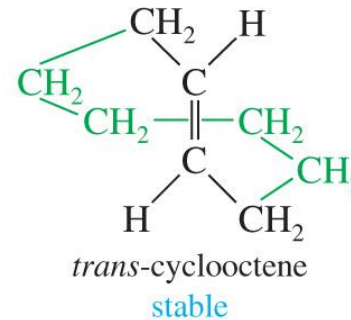
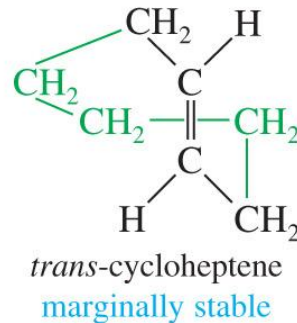
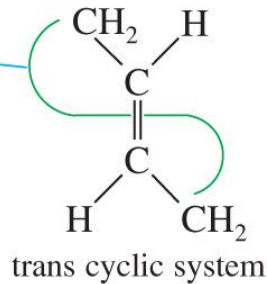
Isomer dengan dua substituen

- Stabilitas: cis < geminal < trans isomer
- Isomer yang kurang stabil memiliki energi hidrogenasi eksotermik yang semakin tinggi.

<i>cis</i> -2-butena	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	-120 kJ
<i>iso</i> -butena	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-117 kJ
<i>trans</i> -2-butena	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} $	-116 kJ

Stabilitas Sikloalkena

ring connects
behind the double bond



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

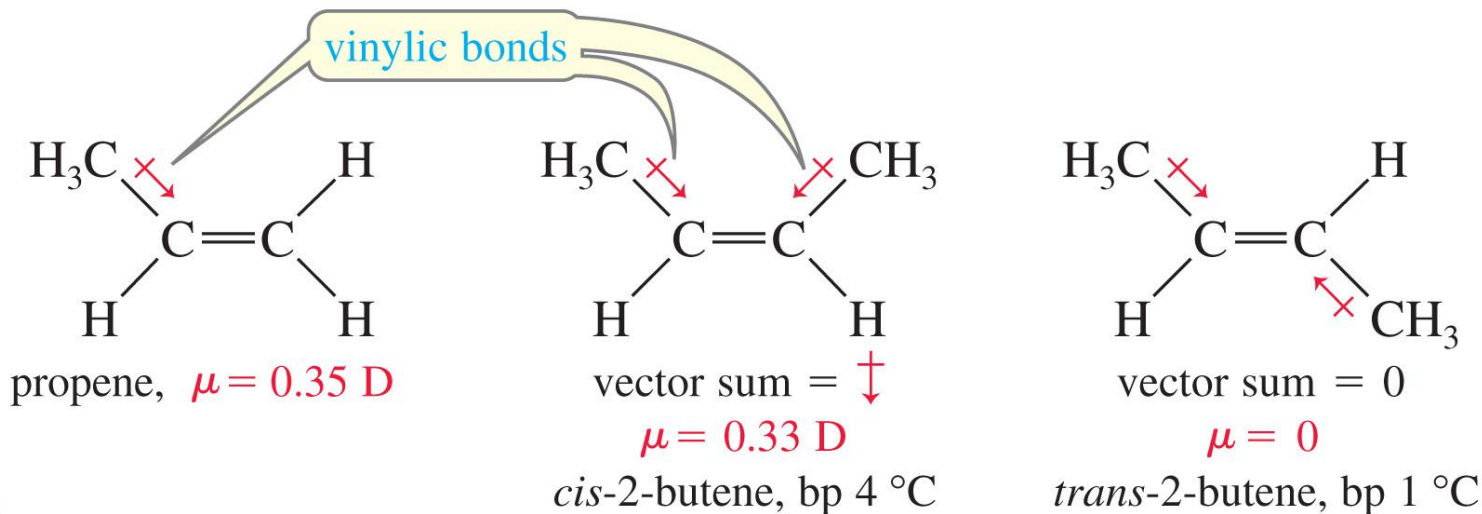
- Isomer Cis memiliki stabilitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan isomer trans pada molekul sikloalkana kecil.
- Cincin kecil memiliki tambahan tegangan cincin tambahan.
- Setidaknya dibutuhkan sistem cincin dengan 8 anggota atom untuk membentuk isomer dengan ikatan rangkap trans yang stabil.
- Untuk senyawa siklodekena (atau cincin yang lebih besar), ikatan rangkap trans memiliki stabilitas yang sama dengan ikatan rangkap cis.

Sifat Fisik Alkena

- Titik didih rendah, semakin meningkat dengan kenaikan massa molekul.
- Alkena bercabang memiliki titik didih yang lebih rendah.
- Memiliki kerapatan yang lebih kecil dibandingkan air.
- Sedikit polar:
 - Ikatan Pi mudah terpolarisasi, sehingga interaksi dipol-dipol sesaat dapat terjadi.
 - Gugus alkil merupakan gugus pendonor elektron terhadap ikatan pi, sehingga dapat terbentuk momen dipol kecil.

Polaritas dan momen dipol alkena

- Alkena Cis memiliki momen dipol yang lebih besar dibandingkan trans alkena, sehingga sedikit lebih polar.
- Titik didih alkena cis akan lebih tinggi dibandingkan alkena trans.

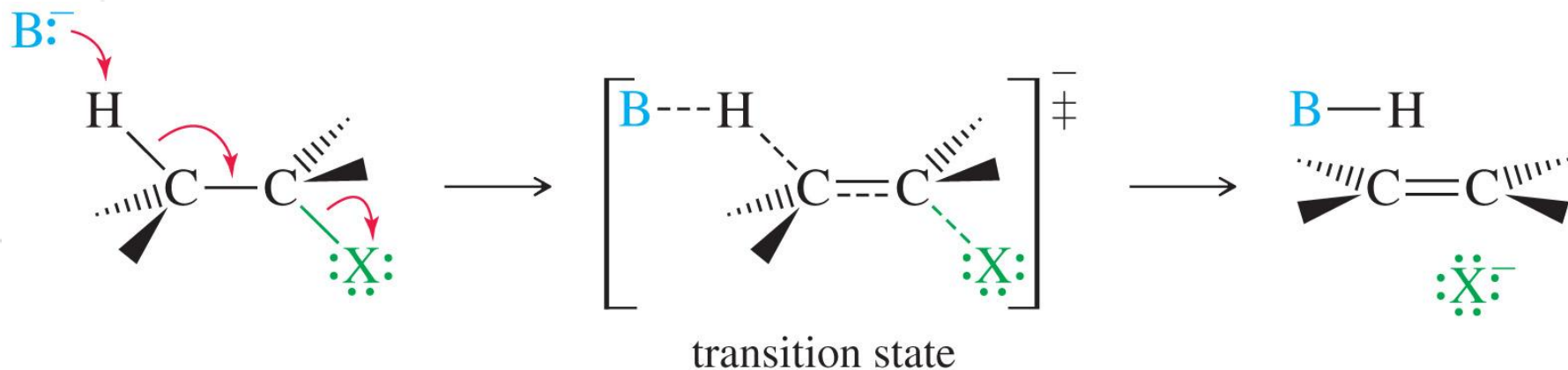


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Rangkuman Sintesis alkena

- Dehidrohalogenasi E2 (-HX)
- Dehidrohalogenasi E1 (-HX)
- Dehalogenasi dari dibromida vicinal (-X₂)
- Dehidrasi alkohol (-H₂O)

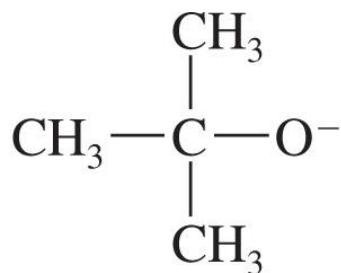
Dehidrohalogenasi melalui mekanisme E2



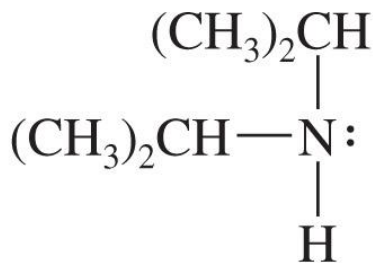
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Basa kuat mengabstraksi ion H^+ bersamaan dengan pembentukan ikatan rangkap dan pelepasan ion X^- pada karbon disebelahnya.
- Alkil halida tersier dan alkil halida sekunder yang meruah menghasilkan rendemen yang bagus untuk reaksi ini.

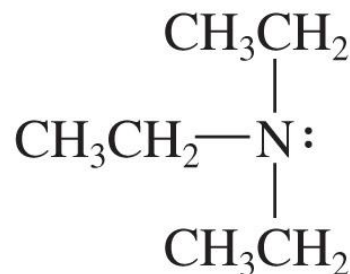
Basa meruah untuk reaksi E2



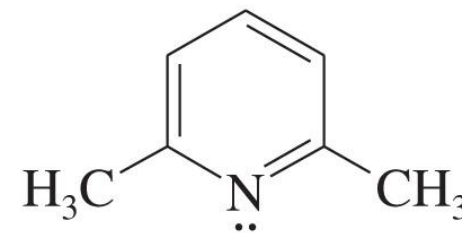
tert-butoxide



diisopropylamine



triethylamine



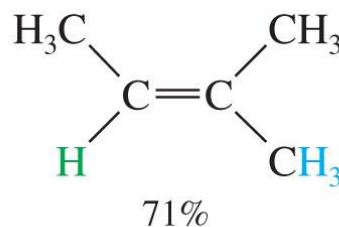
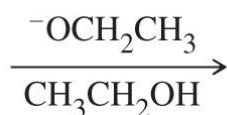
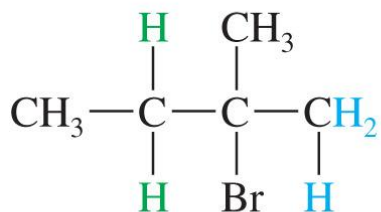
2,6-dimethylpyridine

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

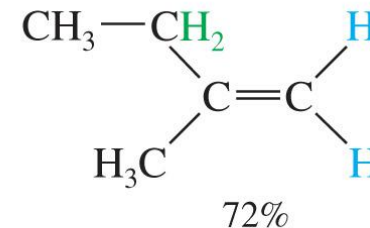
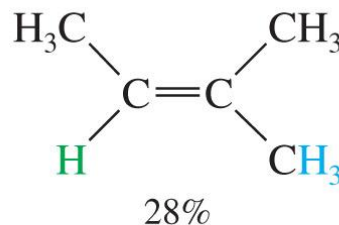
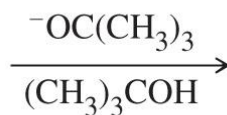
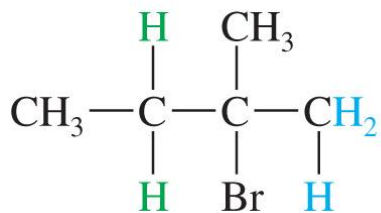
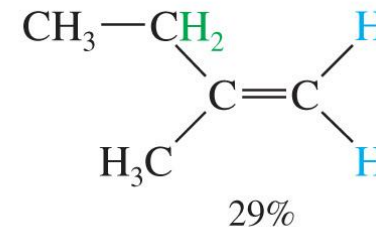
- Jika substrat cenderung mengalami reaksi substitusi, sebuah basa meruah dapat digunakan untuk meminimalisasi reaksi substitusi.
- Gugus alkil yang besar pada basa meruah mencegah basa tersebut untuk menyerang atom karbon (substitusi), namun, masih dapat mengabstraksi proton dengan mudah (eliminasi).

Produk Hofmann

Basa yang gemuk, seperti kalium tert-butoksida, mengabstraksi H⁺ yang paling terbuka, sehingga menghasilkan alkena yang memiliki substituen yang lebih sedikit sebagai produk mayor (Produk Hofmann).

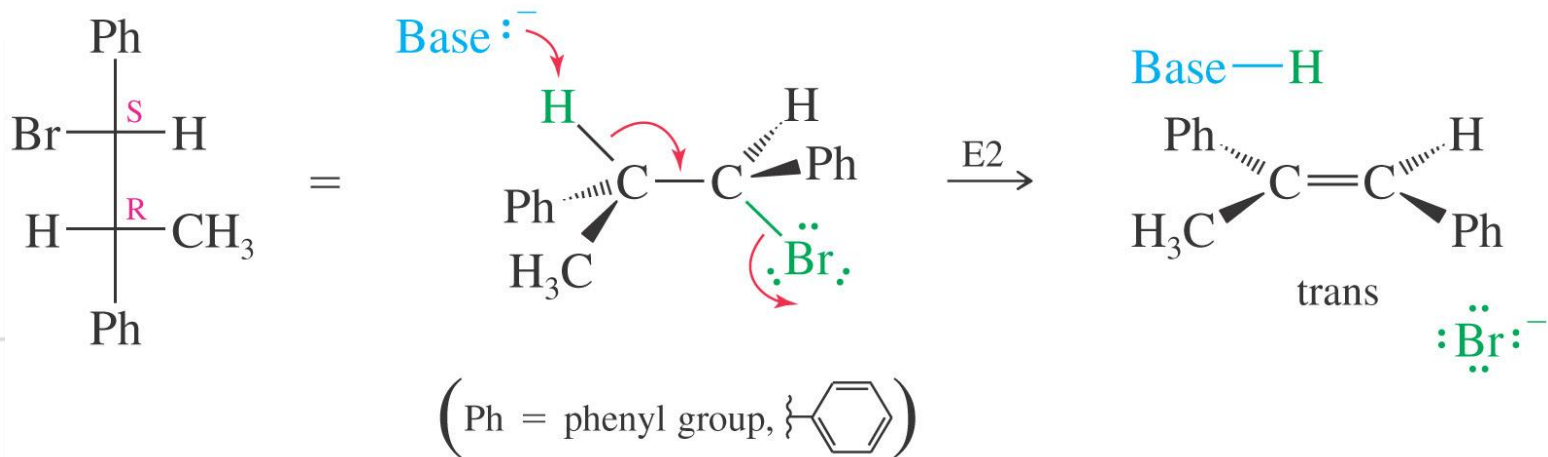


Hofmann product



less hindered

Stereokimia pada eliminasi E2



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

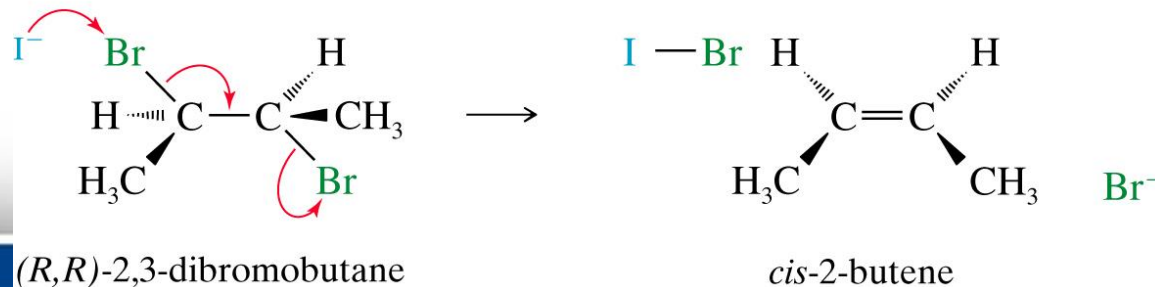
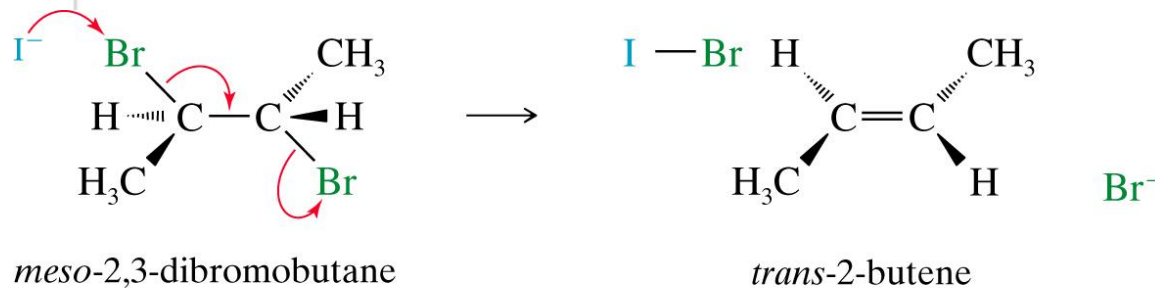
- Tergantung pada stereokimia dari alkil halida, reaksi eliminasi E2 dapat menghasilkan hanya isomer cis atau isomer trans.
- Geometri produk akan bergantung pada hubungan ko-planar antara proton dan gugus pergi.

Contoh Soal 2

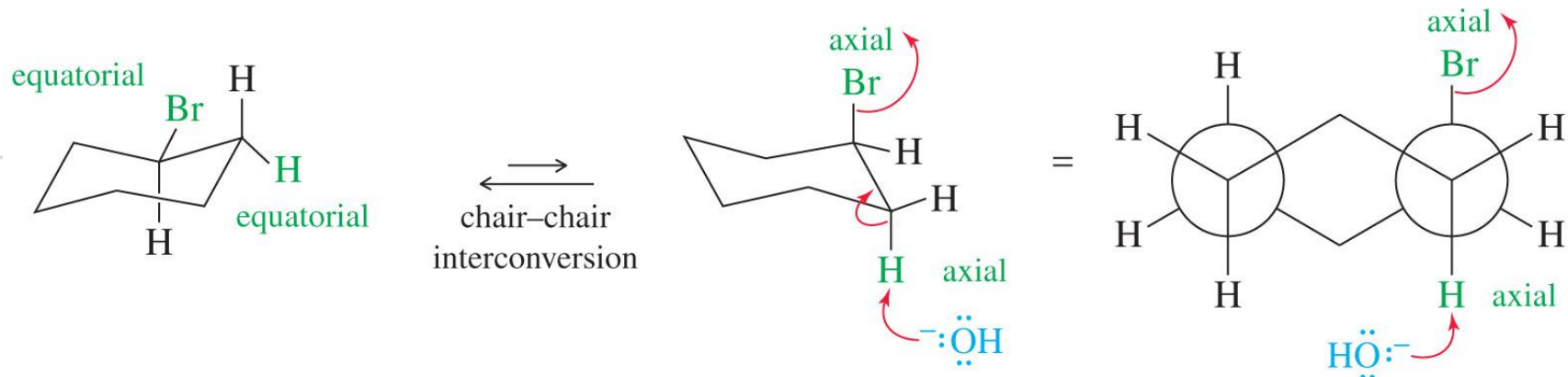
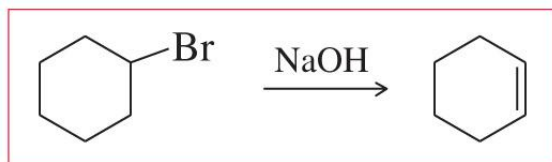
Tunjukkan bahwa reaksi dehalogenasi 2,3-dibromobutane oleh ion iodida merupakan reaksi yang stereospesifik dengan menunjukkan bahwa dua diastereomer pada bahan dasar menghasilkan produk distereomer yang berbeda.

Penyelesaian

Rotasikan lah senyawa *meso*-2,3-dibromobutane menjadi suatu konformer dimana atom bromin berada pada posisi anti dan koplantar satu sama lain, maka akan diperoleh produk berupa *trans*-2-butena. Konformasi yang sama dari enansiomer dari (\pm) diastereomer menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan akan berupa *cis*-2-butena.



Reaksi E2 pada Sikloheksana

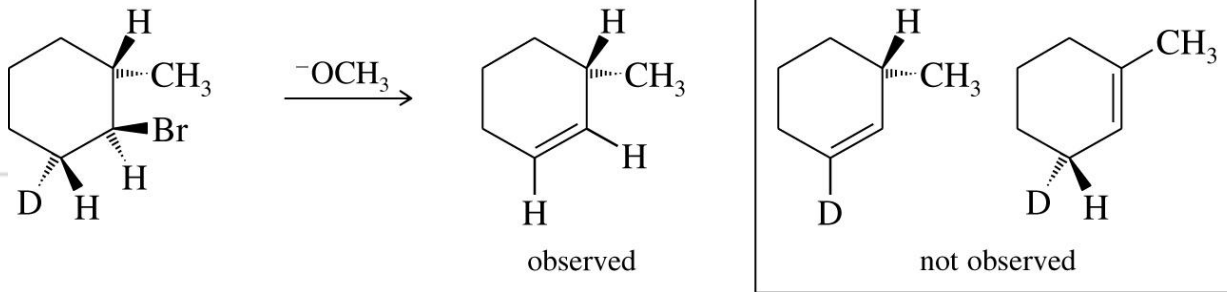


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Suatu konformasi anti-koplanar (180°) hanya dapat dicapai ketika baik hidrogen maupun atom halogen berada pada posisi aksial.
- Konformasi kursi akan mengalami interkonversi konformasi untuk mengakomodasi posisi atom Halida dan hidrogen agar reaksi eliminasi bisa terjadi.

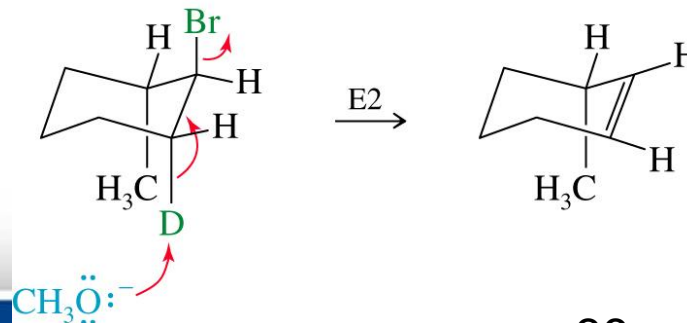
Contoh Soal 3

Jelaskan mengapa senyawa terdeuterasi berikut 1-bromo-2-metilsikloheksana mengalami dehidrohalogenasi melalui mekanisme E2 menghasilkan satu produk berikut dan bukannya dua produk lainnya.

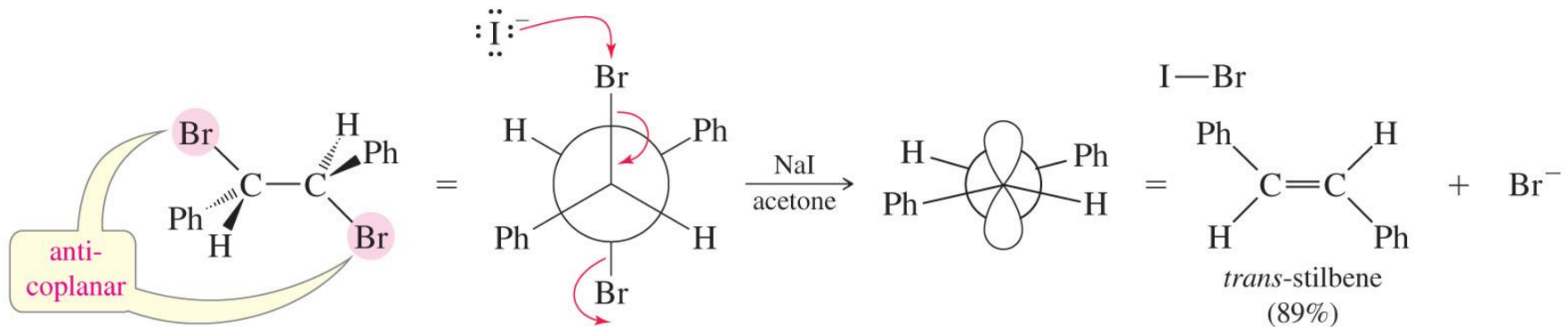


Penyelesaian

Dalam reaksi eliminasi E2, atom hidrogen dan gugus pergi harus berada pada posisi trans-aksial satu sama lain. Pada senyawa ini, hanya satu atom hidrogen, deuterium, yang memiliki posisi trans terhadap atom bromin. Ketika atom bromin berada pada posisi aksila, atom deuterium yang berada di sebelahnya juga berada dalam posisi aksial sehingga dihasilkan posisi trans-diaksial satu sama lain.



Dehalogenasi dibromida vicinal



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Melepaskan Br_2 dari atom karbon yang bersebelahan.
- Bromine harus memiliki posisi anti-koplanar (E2).
- Menggunakan NaI dalam aseton, atau Zn dalam asam asetat.

Mekanisme eliminasi E1

- Kecenderungan reaksi pada alkil halida tersier dan sekunder sbb:



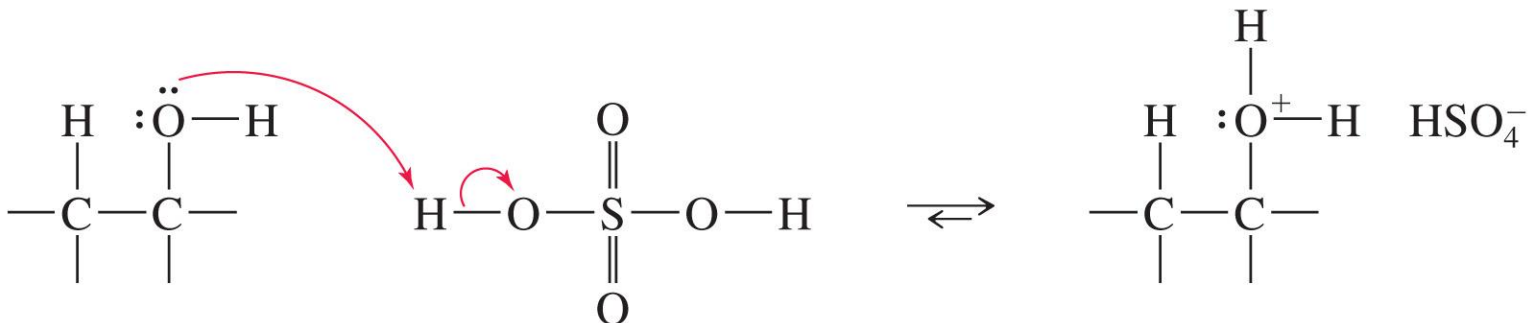
- Intermediet reaksi berupa karbokation.
- Memungkinkan terjadinya penataulangan.
- Menggunakan nukleofil lemah seperti air dan alkohol.
- Biasanya menghasilkan campuran produk dari reaksi substitusi dan eliminasi.

Dehidrasi alkohol

- Gunakan asam sulfat atau asam fosfat pekat sebagai katalis, uapkan alkena yang memiliki titik didih yang lebih rendah untuk menggeser kesetimbangan, dan menaikkan rendemen reaksi.
- Intermediet karbokation: alkohol 3^o bereaksi lebih cepat dibandingkan alkohol 2^o. Alkohol primer paling tidak reaktif pada reaksi ini.
- Memungkinkan terjadinya penataulangan
- Reaksi ini mengikuti aturan Zaitsev.

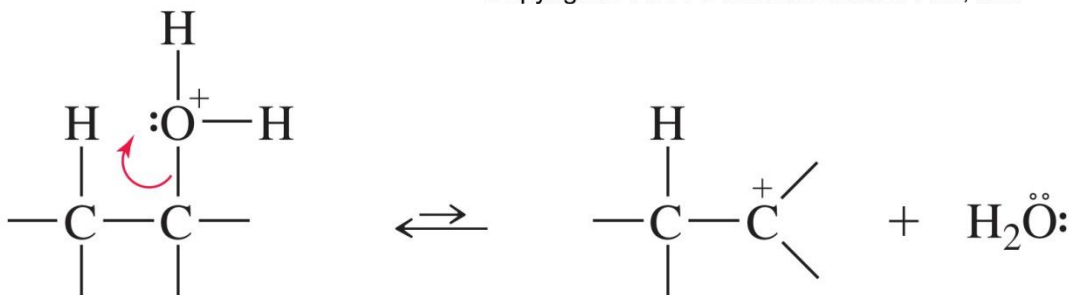
Mekanisme Dehidrasi: E1

Langkah 1



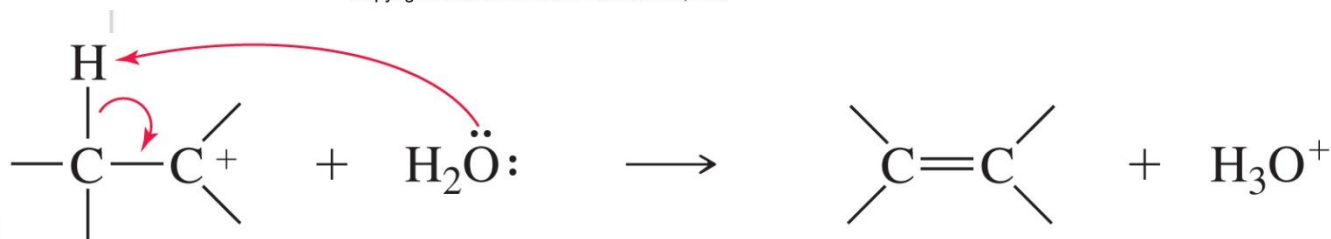
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Langkah 2



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Langkah 3



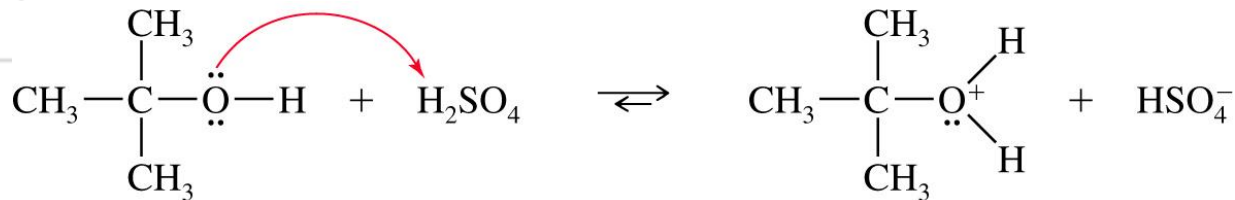
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Contoh Soal 4

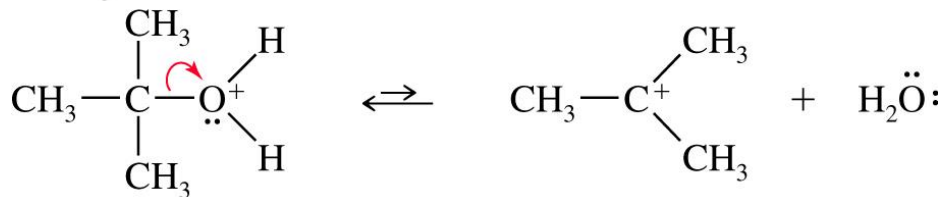
Tuliskan mekanisme reaksi untuk reaksi dehidrasi t-butil alkohol terkatalisis asam sulfat.

Penyelesaian

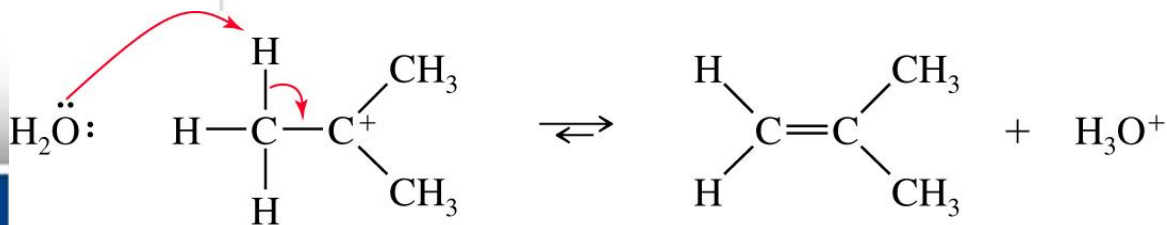
Tahap pertama merupakan protonasi gugus hidroksil yang mengubah gugus ini menjadi gugus pergi yang bagus.



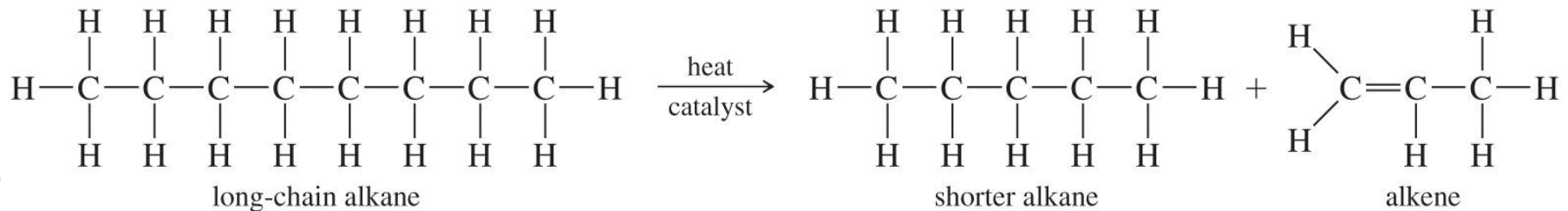
Tahap kedua adalah ionisasi gugus hidroksil terprotonasi menghasilkan karbokation.



Abstraksi proton menghasilkan alkena.



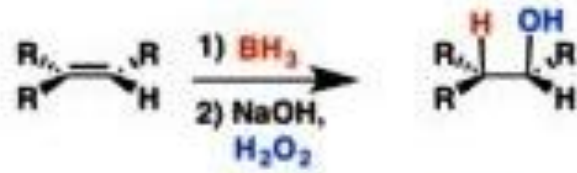
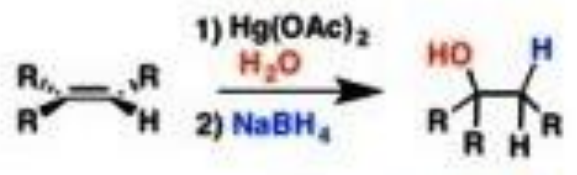
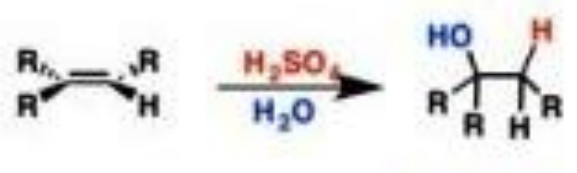
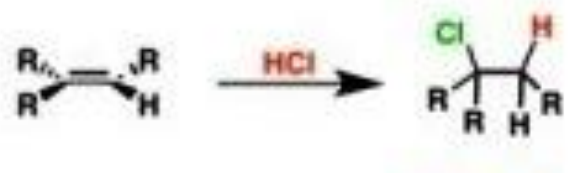
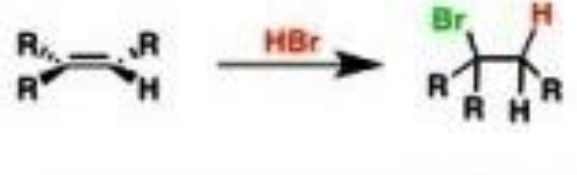
Perengkahan alkana terkatalisis



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

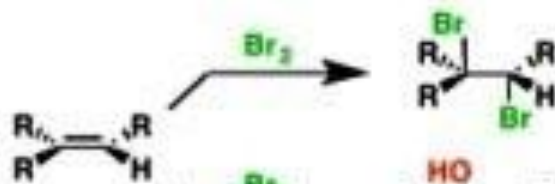
- Alkana rantai panjang dipanaskan untuk menghasilkan satu alkana dan alkana dengan rantai yang lebih pendek.
- Biasanya dihasilkan campuran yang rumit.

Reaksi Alkena

Reaction	<i>toward you, that's why it's drawn as a "wedge"</i>	"Regiochemistry"	"Stereochemistry"
Hydroboration		Anti-Markovnikoff	syn addition
Oxymercuration		Markovnikoff	syn + anti
Acid-catalyzed addition of H ₂ O (hydration)		Markovnikoff	syn + anti
Addition of HX		Markovnikoff	syn + anti
Addition of HX		Markovnikoff	

Reaksi Alkena

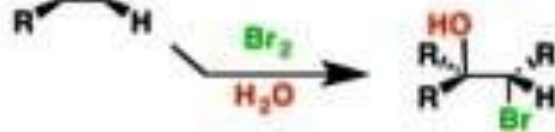
Bromination



N/A

anti addition

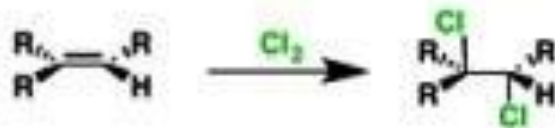
Halohydrin Formation



Markovnikoff

anti addition

Chlorination



N/A

anti addition

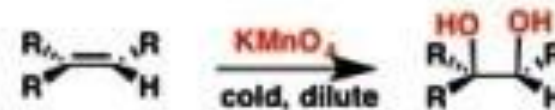
Dihydroxylation



N/A

syn addition

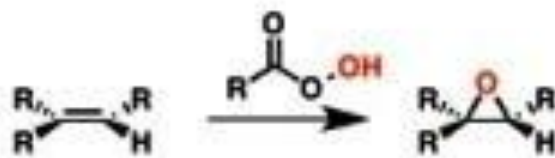
Dihydroxylation



N/A

syn addition

Epoxidation

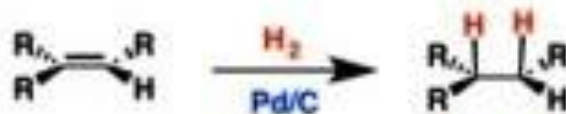


N/A

syn addition

Reaksi Alkena

Hydrogenation



N/A

syn addition

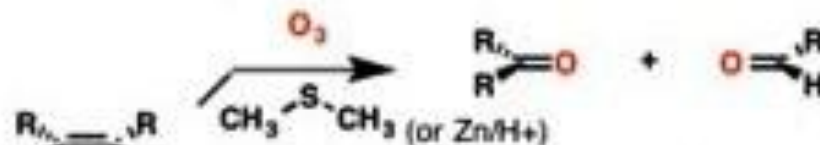
Radical addition of HBr



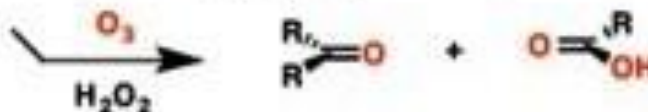
Anti-Markovnikoff

syn + anti

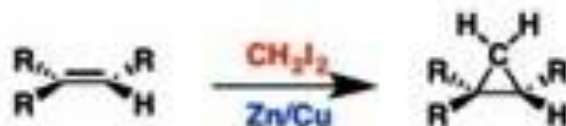
Ozonolysis (Reductive workup)



Ozonolysis (Oxidative Workup)



Cyclopropanation



N/A

syn addition

Sekian