

ALKIL HALIDA

Oleh

Dr. Firdaus, M.S.

Jurusan Kimia FMIPA Unhas Makassar

E-mail: firdaus_tdg@yahoo.com

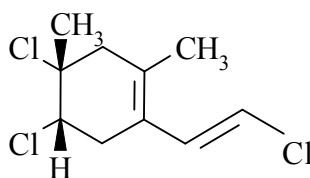
SAP 6

ALKIL HALIDA

6.1 PENDAHULUAN

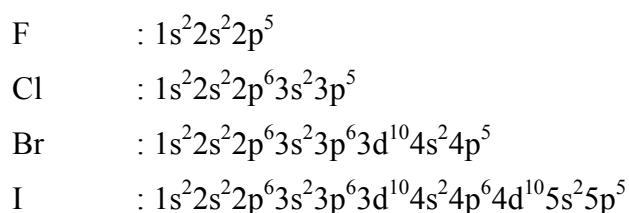
Alkil halida adalah turunan hidrokarbon di mana satu atau lebih hidrogennya diganti dengan halogen. Tiap-tiap hidrogen dalam hidrokarbon potensial digantikan dengan halogen, bahkan ada senyawa hidrokarbon yang semua hidrogennya dapat diganti. Senyawa terfluorinasi sempurna yang dikenal sebagai fluorokarbon, cukup menarik karena kestabilannya pada suhu tinggi.

Alkil halida juga terjadi di alam, meskipun lebih banyak terjadi dalam organisme air laut daripada organisme air tawar. Halometana sederhana seperti CHCl_3 , CCl_4 , CBr_4 , CH_3I , dan CH_3Cl adalah unsur pokok alga Hawaii *Aspagopsi taxiformis*. Bahkan ada senyawa alkil halida yang diisolasi dari organisme laut yang memperlihatkan aktivitas biologis yang menarik. Sebagai contoh adalah plocamen B, suatu turunan triklorosikloheksana yang diisolasi dari alga merah *Plocamium violaceum*, berpotensi seperti DDT dalam aktivitas insentisidalnya melawan larva nyamuk.



Plocamen B, sebuah triklorida

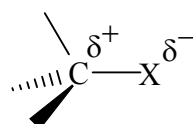
Kimiawan sering menggunakan RX sebagai notasi umum untuk organik halida, R menyimbolkan suatu gugus alkil dan X untuk suatu halogen. Konfigurasi elektron dalam keadaan dasar halogen adalah sebagai berikut:



Perlu dicatat bahwa halogen adalah atom-atom berelektrodenatif tinggi dan hanya kekurangan satu elektron untuk mencapai konfigurasi gas mulia. Oleh itu halogen dapat membentuk ikatan kovalen tunggal atau ionik yang stabil.

Ikatan antara gugus metil dengan fluor, klor, brom, dan ioda terbentuk oleh tumpang tindih orbital sp^3 dari karbon dengan orbital sp^3 dari fluor, klor, brom, dan ioda. Kekuatan ikatan C—X menurun dari metil fluorida ke metil iodida. Hal ini mencerminkan prinsip umum bahwa tumpang tindih orbital-orbital lebih efisien antara orbital-orbital yang mempunyai bilangan kuantum utama yang sama, dan efisiensinya menurun dengan meningkatnya perbedaan bilangan kuantum utama.

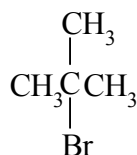
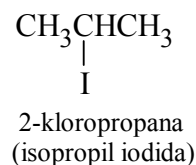
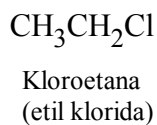
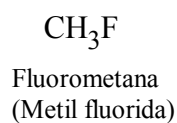
Perlu pula dicatat bahwa halogen adalah lebih elektronegatif daripada karbon, sehingga ikatan C-X bersifat polar di mana karbon mengemban muatan positif parsial (δ^+) dan halogen muatan negatif parsial (δ^-).



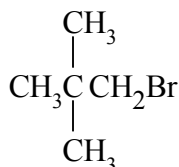
Dengan demikian kerapatan elektron pada halogen lebih tinggi daripada karbon.

6.2 TATANAMA ALKIL HALIDA

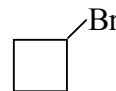
Halida sederhana umumnya dinamai sebagai turunan hidrogen halida. Sistem IUPAC menamai halida sebagai *halo turunan hidrokarbon*. Dalam nama umum, awalan *n-*, *sek-* (*s-*), dan *ter-* (*t-*) secara berturut-turut menunjukkan normal, sekunder, dan tersier.



2-Bromo-2-metilpropana
(t-Butil bromida)

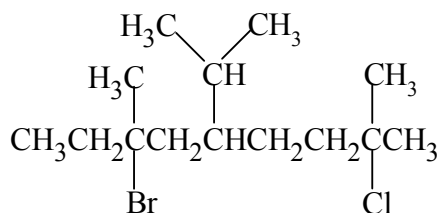


1-Bromo-2,2-dimetilpropana
(Neopentil bromida)



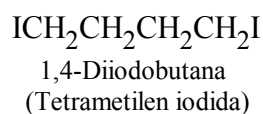
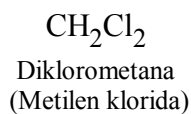
Bromosiklobutana
(Siklobutil bromida)

Dengan sistem IUPAC, penamaan semua senyawa yang hanya mengandung fungsi univalensi dapat dinyatakan dengan awalan fungsi itu sendiri diikuti dengan nama hidrokarbon induk; prinsip penomoran sekecil mungkin harus dipatuhi.

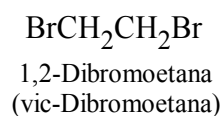
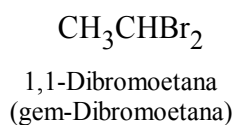


7-Bromo-2-kloro-5-isopropil-2,7-dimetilnonana

Sering terjadi dalam penamaan umum, hidrokarbon dipandang sebagai gugus.



Istilah geminal (gem-) (latin geminus, kembar) dan vicinal (vic-) (latin vicinus, tetangga) kadang digunakan untuk memperlihatkan posisi relatif substituein sebagai geminal untuk posisi 1,1 dan vicinal untuk posisi 1,2.



6.3 SIFAT-SIFAT FISIK ALKIL HALIDA

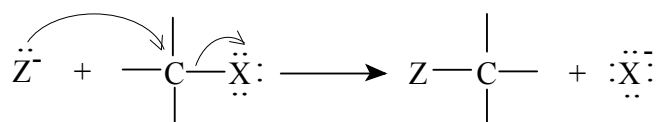
Sifat fisik beberapa alkil halida disajikan dalam Tabel 6.1 berikut. Kebanyakan alkil halida adalah cair; bromida, iodida, dan polihalida umumnya mempunyai kerapatan >1. Alkil halida tidak larut dalam air, tetapi dapat saling melarutkan dengan hidrokarbon cair.

Tabel 6.1 Alkil Halida

Nama senyawa	Rumus	Tl (°C)	Td (°C)	Kerapatan (cair)
Metil fluorida	CH ₃ F	-142	- 79	0,877
Metil klorida	CH ₃ Cl	- 97	- 23,7	0,920
Metil bromida	CH ₃ Br	- 93	4,6	1,732
Metil iodida	CH ₃ I	- 64	42,3	2,279
Etil klorida	CH ₃ CH ₂ Cl	-139	13,1	0,910
Etil bromida	CH ₃ CH ₂ Br	-119	38,4	1,430
n-Propil klorida	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	-123	46,4	0,890
Isopropil klorida	(CH ₃) ₂ CHCl	-117	36,5	0,860
n-Butil bromida	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	-112	101,6	1,275
Isobutil bromida	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Br	-120	91,3	1,250
sec-Butil bromida	CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	-112	68	1,259
t-Butil bromida	(CH ₃) ₃ CBr	- 20	73,3	1,222
n-oktadekil bromida	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ Br	34	170/0,5	

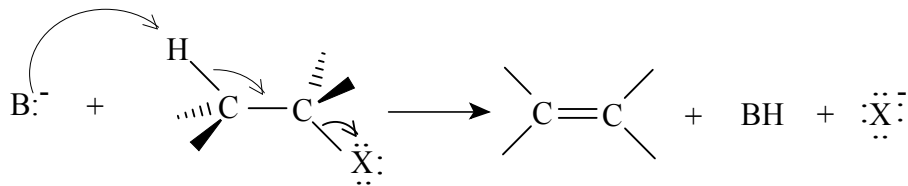
6.4 REAKSI ALKIL HALIDA

Alkil halida paling banyak ditemui sebagai zat antara dalam sintesis. Mereka dengan mudah diubah ke dalam berbagai jenis senyawa lain, dan dapat diperoleh melalui banyak cara. Reaksi alkil halida yang banyak itu dapat dikelompokkan dalam dua kelompok, yaitu reaksi substitusi dan reaksi eliminasi. Dalam reaksi substitusi, halogen (X) diganti dengan beberapa gugus lain (Z).



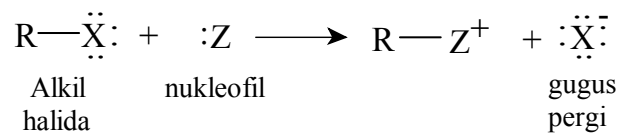
Reaksi eliminasi melibatkan pelepasan HX, dan hasilnya adalah suatu alkena.

Banyak sekali modifikasi terhadap reaksi ini, tergantung pada pereaksi yang digunakan.

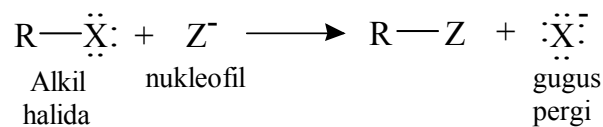


6.4.1 Substitusi Nukleofilik

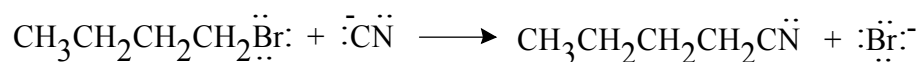
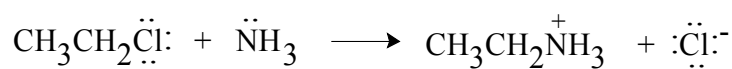
Suatu nukleofil (Z:) menyerang alkil halida pada atom karbon hibrida- sp^3 yang mengikat halogen (X), menyebabkan terusirnya halogen oleh nukleofil. Halogen yang terusir disebut *gugus pergi*. Nukleofil harus mengandung pasangan elektron bebas yang digunakan untuk membentuk ikatan baru dengan karbon. Hal ini memungkinkan gugus pergi terlepas dengan membawa pasangan elektron yang tadinya sebagai elektron ikatan. Ada dua persamaan umum yang dapat dituliskan:



atau



Contoh masing-masing reaksi adalah:

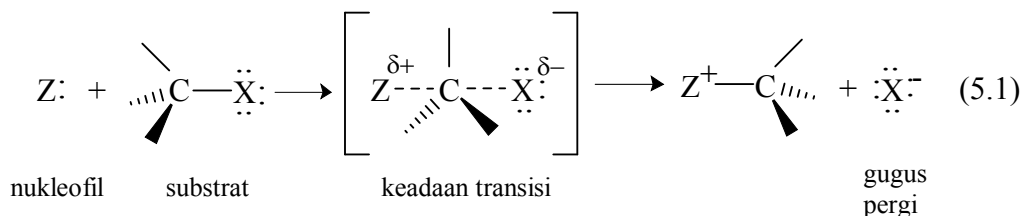


6.4.2 Mekanisme Substitusi Nukleofilik

Pada dasarnya terdapat dua mekanisme reaksi substitusi nukleofilik. Mereka dilambangkan dengan S_N^2 dan S_N^1 . Bagian S_N menunjukkan substitusi nukleofilik, sedangkan arti 1 dan 2 akan dijelaskan kemudian.

Mekanisme S_N2

Mekanisme S_N2 adalah proses satu tahap yang dapat digambarkan sebagai berikut:

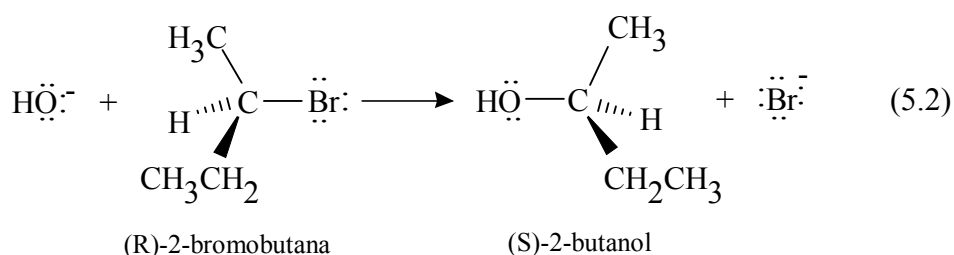


Nukleofil menyerang dari belakang ikatan C—X. Pada keadaan transisi, nukleofil dan gugus pergi berasosiasi dengan karbon di mana substitusi akan terjadi. Pada saat gugus pergi terlepas dengan membawa pasangan elektron, nukleofil memberikan pasangan elektronnya untuk dijadikan pasangan elektron dengan karbon.

Notasi 2 menyatakan bahwa reaksi adalah bimolekuler, yaitu nukleofil dan substrat terlibat dalam langkah penentu kecepatan reaksi dalam mekanisme reaksi.

Adapun ciri reaksi S_N2 adalah:

1. Karena nukleofil dan substrat terlibat dalam langkah penentu kecepatan reaksi, maka kecepatan reaksi tergantung pada konsentrasi kedua spesies tersebut.
2. Reaksi terjadi dengan pembalikan (inversi) konfigurasi. Misalnya jika kita mereaksikan (R)-2-bromobutana dengan natrium hidroksida, akan diperoleh (S)-2-butanol.

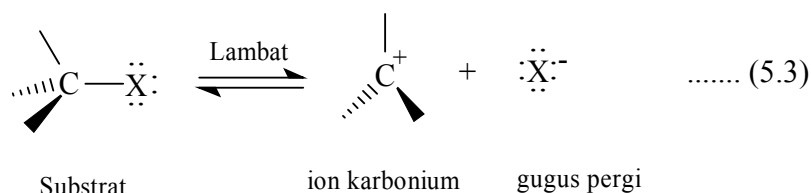


Ion hidroksida menyerang dari belakang ikatan C—Br. Pada saat substitusi terjadi, ketiga gugus yang terikat pada karbon sp^3 kiral itu seolah-olah terdorong oleh suatu bidang datar sehingga membalik. Karena dalam molekul ini OH mempunyai prioritas yang sama dengan Br, tentu hasilnya adalah (S)-2-butanol. Jadi reaksi S_N2 memberikan hasil inversi.

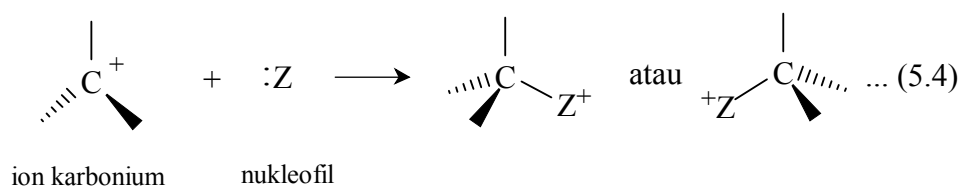
3. Jika substrat R-L bereaksi melalui mekanisme S_N2, reaksi terjadi lebih cepat apabila R merupakan gugus metil atau primer, dan lambat jika R adalah gugus tersier. Gugus R sekunder mempunyai kecepatan pertengahan. Alasan untuk urutan ini adalah adanya efek rintangan sterik. Rintangan sterik gugus R meningkat dari metil < primer < sekunder < tersier. Jadi kecenderungan reaksi S_N2 terjadi pada alkil halida adalah: metil > primer > sekunder >> tersier.

Mekanisme S_N1

Mekanisme S_N1 adalah proses dua tahap. Pada tahap pertama, ikatan antara karbon dengan *gugus pergi* putus.



Gugus pergi terlepas dengan membawa pasangan elektron, dan terbentuklah ion karbonium. Pada tahap kedua (tahap cepat), ion karbonium bergabung dengan nukleofil membentuk produk.

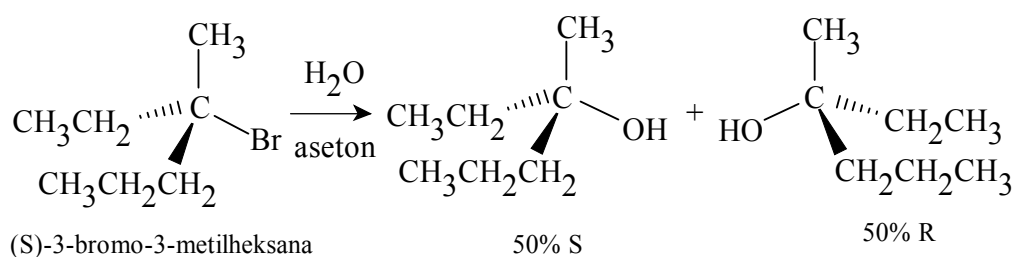


Pada mekanisme S_N1, substitusi terjadi dalam dua tahap. Notasi 1 digunakan sebab pada tahap lambat hanya satu dari dua pereaksi yang terlibat, yaitu substrat. Tahap ini sama sekali tidak melibatkan nukleofil.

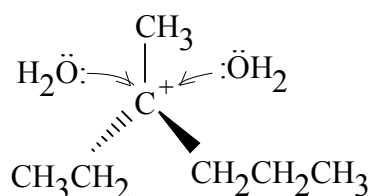
Berikut ini adalah ciri-ciri suatu reaksi yang berjalan melalui mekanisme S_N1:

1. Kecapatan reaksinya tidak tergantung pada konsentrasi nukleofil. Tahap penentu kecepatan reaksi adalah tahap pertama di mana nukleofil tidak terlibat.
2. Jika karbon pembawa gugus pergi adalah bersifat kiral, reaksi menyebabkan hilangnya aktivitas optik karena terjadi rasemik. Pada ion karbonium, hanya ada

tiga gugus yang terikat pada karbon positif. Karena itu, karbon positif mempunyai hibridisasi sp^2 dan berbentuk planar. Jadi nukleofil mempunyai dua arah penyerangan, yaitu dari depan dan dari belakang. Dan kesempatan ini masing-masing mempunyai peluang 50 %. Jadi hasilnya adalah rasemik. Misalnya, reaksi (*S*)-3-bromo-3-metilheksana dengan air menghasilkan alkohol rasemik.



Spesies antaranya (*intermediate species*) adalah ion karbonium dengan geometrik planar sehingga air mempunyai peluang menyerang dari dua sisi (depan dan belakang) dengan peluang yang sama menghasilkan adalah campuran rasemik.



Reaksi substrat R–X yang melalui mekanisme S_N1 akan berlangsung cepat jika R merupakan struktur tersier, dan lambat jika R adalah struktur primer. Hal ini sesuai dengan urutan kestabilan ion karbonium, $3^\circ > 2^\circ \gg 1^\circ$.

6.4.3 Perbandingan Mekanisme S_N1 dan S_N2

Tabel 6.2 berikut memuat ringkasan mengenai mekanisme substitusi dan membandingkannya dengan keadaan-keadaan lain, seperti keadan pelarut dan struktur nukleofil.

Perlu diperhatikan bahwa halida primer selalu bereaksi melalui mekanisme S_N2, sedangkan halida tersier melalui mekanisme S_N1. Pada halida sekunder, terdapat dua kemungkinan.

Tabel 6.2 Perbandingan reaksi S_N2 dengan S_N1

	S _N 2	S _N 1
Struktur halida		
Primer atau CH₃	Terjadi	tidak
Sekunder	kadang-kadang	kadang-kadang
Tersier	tidak	terjadi
Stereokimia	pembalikan	rasemisasi
Nukleofil	kecepatan reaksi tergantung pada konsentrasi nukleofil, mekanisme memilih nukleofil anion	kecepatan reaksi tidak bergantung pada konsentrasi nukleofil, mekanisme memilih nukleofil netral
Pelarut	kecepatan reaksi sedikit dipengaruhi kepolaran pelarut	kecepatan reaksi sangat dipengaruhi kepolaran pelarut

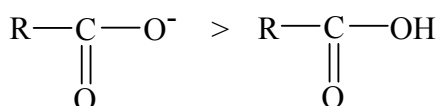
Pada tahap pertama dalam mekanisme S_N1 adalah tahap pembentukan ion, sehingga mekanisme ini dapat berlangsung lebih baik dalam pelarut polar. Jadi halida sekunder yang dapat bereaksi melalui kedua mekanisme tersebut, kita dapat mengubah mekanismenya dengan menyesuaikan kepolaran pelarutnya. Misalnya, mekanisme reaksi halida sekunder dengan air (membentuk alkohol) dapat diubah dari S_N2 menjadi S_N1 dengan mengubah pelarutnya dari 95% aseton-5% air (relatif tidak-polar) menjadi 50% aseton-50% air (lebih polar, dan pelarut peng-ion yang lebih baik).

Kekuatan nukleofil juga dapat mengubah mekanisme reaksi yang dilalui oleh reaksi oleh reaksi S_N. Jika nukleofilnya kuat maka mekanisme S_N2 yang terjadi. Berikut ini ada beberapa petunjuk yang digunakan untuk mengetahui apakah suatu nukleofil adalah kuat atau lemah.

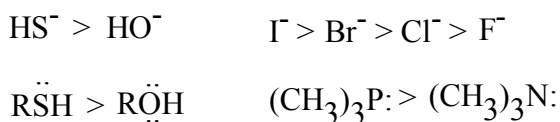
1. Ion nukleofil bersifat nukleofil. Anion adalah pemberi elektron yang lebih baik daripada molekul netralnya. Jadi



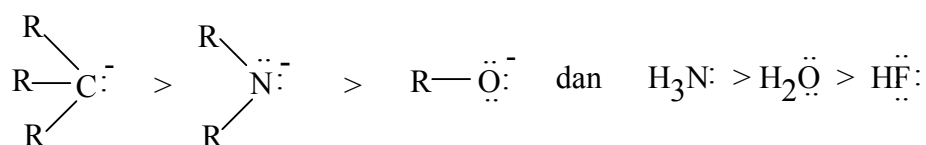
Alkil Halida $\text{RO}^- > \text{ROH}$
Firdaus, JurKim FMIPA Unhas



2. Unsur yang berada pada periode bawah dalam tabel periodik cenderung merupakan nukleofil yang lebih kuat daripada unsur yang berada dalam periode di atasnya yang segolongan. Jadi



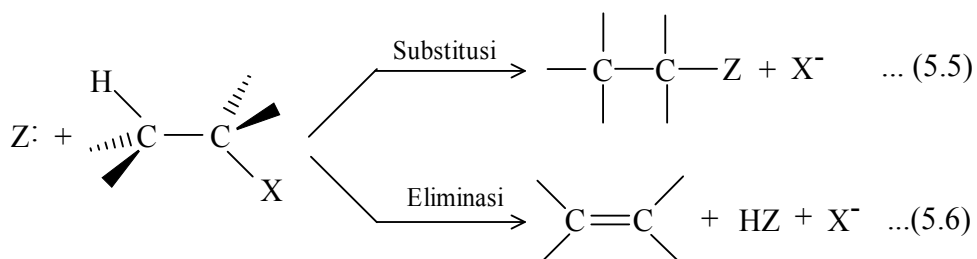
3. Pada periode yang sama, unsur yang lebih elektronegatif cenderung merupakan nukleofil lebih lemah (karena ia lebih kuat memegang elektron). Jadi



Karena C dan N berada dalam periode yang sama, tidak mengherankan jika pada ion $^-\text{C}\equiv\text{N}$, yang bereaksi adalah karbon, karena sifat nukleofilnya lebih kuat.

6.4.4 Reaksi Eliminasi: Mekanisme E2 dan E1

Jika alkil halida mempunyai atom hidrogennya pada atom karbon yang bersebelahan dengan karbon pembawa halogen akan bereaksi dengan nukleofil, maka terdapat dua kemungkinan reaksi yang bersaing, yaitu substitusi dan eliminasi.



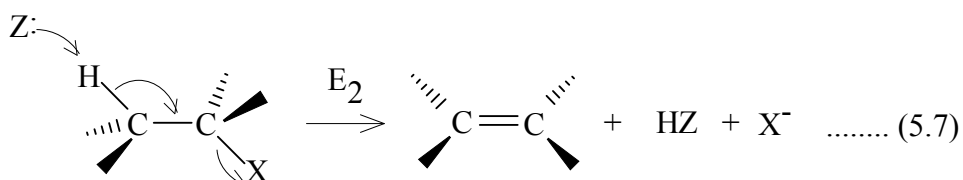
Pada reaksi substitusi, nukleofil menggantikan halogen (lihat pers. 5.5). Pada reaksi eliminasi (pers. 5.6), halogen X dan hidrogen dari atom karbon yang

bersebelahan dieliminasi dan ikatan baru (ikatan π) terbentuk di antara karbon-karbon yang pada mulanya membawa X dan H. Proses eliminasi adalah cara umum yang digunakan dalam pembuatan senyawa-senyawa yang mengandung ikatan rangkap.

Seringkali reaksi substitusi dan eliminasi terjadi secara bersamaan pada pasangan pereaksi nukleofil dan substrat yang sama. Reaksi mana yang dominan, bergantung pada kekuatan nukleofil, struktur substrat, dan kondisi reaksi. Seperti halnya dengan reaksi substitusi, reaksi eliminasi juga mempunyai dua mekanisme, yaitu mekanisme E2 dan E1.

Mekanisme E2

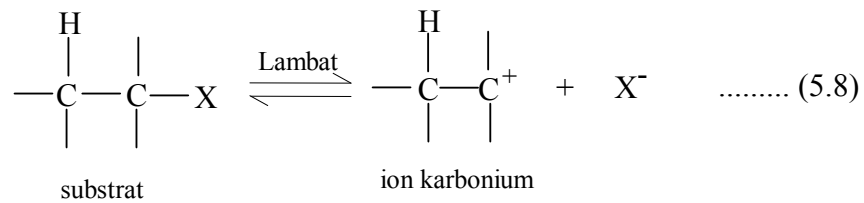
Reaksi E2 adalah proses satu tahap. Nukleofil bertindak sebagai basa dan mengambil *proton* (hidrogen) dari atom karbon yang bersebelahan dengan karbon pembawa *gugus pergi*. Pada waktu yang bersamaan, *gugus pergi* terlepas dan ikatan rangkap dua terbentuk.



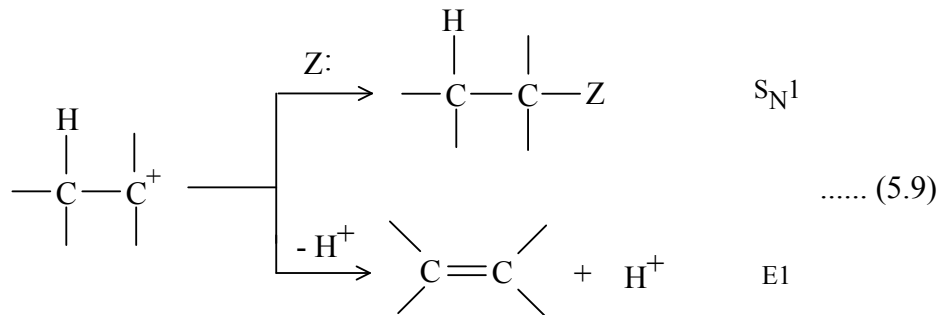
Konfigurasi yang terbaik untuk reaksi E2 adalah konfigurasi dimana hidrogen yang akan tereliminasi dalam posisi *anti* dengan *gugus pergi*. Alasannya ialah bahwa pada posisi tersebut orbital ikatan C–H dan C–X tersusun sempurna yang memudahkan pertumpangtindihan orbital dalam pembentukan ikatan π baru.

Mekanisme E1

Mekanisme E1 mempunyai tahap awal yang sama dengan mekanisme S_N1. Tahap lambat atau penentuan ialah tahap ionisasi dari substrat yang menghasilkan ion karbonium (bandingkan dengan pers. 5.3).



Kemudian, ada dua kemungkinan reaksi untuk ion karbonium. Ion bisa bergabung dengan nukleofil (proses S_N1) atau atom karbon bersebelahan dengan ion karbonium melepaskan protonnya, sebagaimana ditunjukkan dengan panah lengkung, dan memebentuk alkena (proses E1).

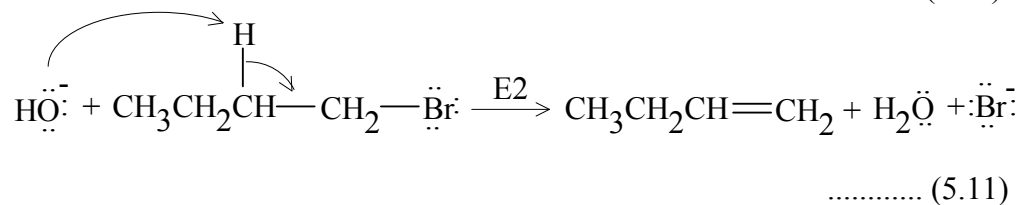
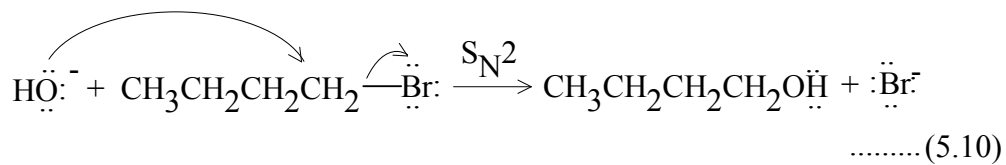


Sekarang mari kita lihat dengan contoh-contoh bagaimana reaksi-reaksi substitusi dan eliminasi bersaing.

6.4.5 PERSAINGAN SUBSTITUSI DAN ELIMINASI

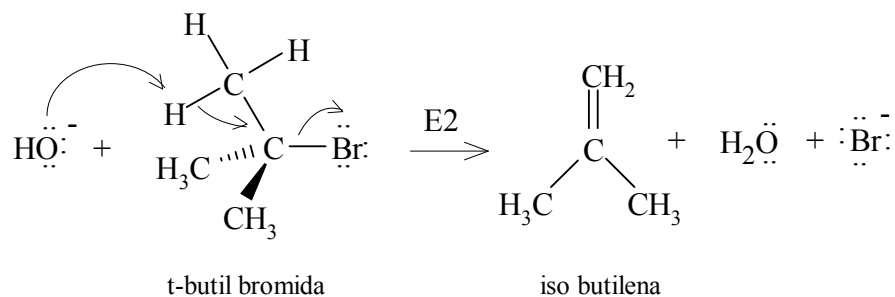
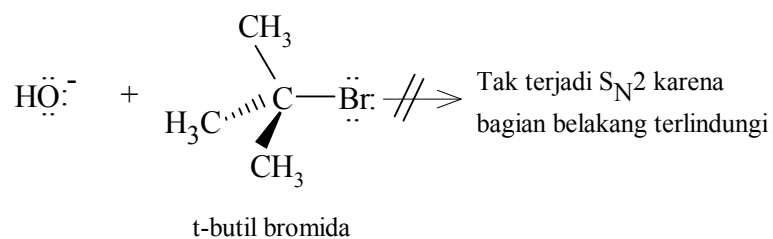
Ditinjau reaksi antara alkil halida dengan kalium hidroksida yang dilarutkan dalam metil alkohol. Nukleofilnya adalah ion hidroksida, OH⁻, yaitu nukleofil kuat dan sekaligus adalah basa kuat. Pelarut alkohol kurang polar jika dibandingkan dengan air. Keadaan-keadaan ini menguntungkan proses-proses S_N2 dan E2 jika dibandingkan dengan S_N1 dan E1.

Misalnya, gugus alkil pada alkil halida adalah primer, yaitu 1-bromobutana. Kedua proses dapat terjadi.



Hasilnya adalah campuran 1-butanol dan 1-butena. Reaksi S_N2 cenderung terjadi jika digunakan pelarut yang lebih polar (air), konsentrasi basa yang sedang, dan suhu sedang. Reaksi E2, cenderung terjadi jika digunakan pelarut yang kurang polar, konsentrasi basa yang tinggi, dan suhu tinggi.

Seandainya kita mengganti alkil halida primer menjadi tersier, reaksi substitusi akan terhambat (ingat, urutan reaktivitas untuk reaktivitas S_N2 adalah 1° > 2° >> 3°). Tetapi, reaksi eliminasi akan cenderung terjadi karena hasilnya adalah alkena yang lebih tersubstitusi. Pada kenyataannya, dengan *t*-butil bromida, hanya proses E2 yang terjadi.



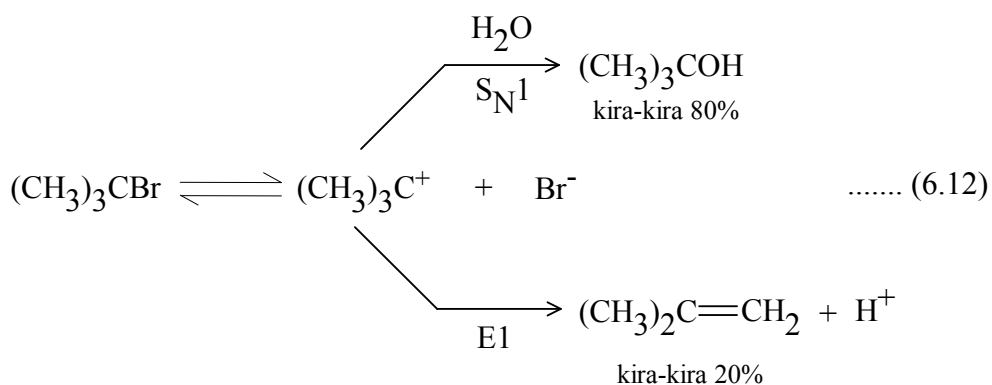
Jadi, bagaimana kita mengubah butil bromida tersier menjadi alkoholnya? Kita tidak menggunakan ion hidroksida, melainkan air. Air merupakan basa yang lebih lemah daripada ion hidroksida, sehingga reaksi E2 ditekan. Air juga merupakan pelarut polar, yang menguntungkan mekanisme ionisasi. Dalam hal ini, E1 tidak dapat dihindari sebab persaingan antara E1 dan S_N1 cukup berat.

Hasil utama adalah hasil substitusi (80%), tetapi eliminasi masih terjadi (20%).

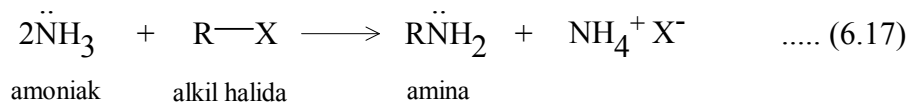
Ringkasannya, halida tersier bereaksi dengan basa kuat dalam pelarut nonpolar memberikan eliminasi (E2), bukan substitusi. Dengan basa lemah dan nukleofil lemah, dan dalam pelarut polar, halida tersier memberikan hasil utama substitusi (S_N1), tetapi sedikit eliminasi (E1) juga terjadi. Halida primer bereaksi hanya melalui mekanisme-mekanisme S_N2 dan E2, karena mereka tidak terionisasi menjadi ion karbonium. Halida sekunder menempati kedudukan pertengahan, dan mekanisme yang terjadi sangat dipengaruhi oleh keadaan reaksi. Halida-halida sekunder dapat bereaksi melalui mekanisme S_N1 dan S_N2 secara serentak.

6.5 CONTOH-CONTOH REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK DAN ELIMINASI

Nukleofil dapat digolongkan menurut jenis atom yang membentuk ikatan kovalen. Nukleofil yang umum adalah nukleofil *oksigen, nitrogen, belerang, halogen, atau karbon*. Berikut ini kita akan melihat beberapa contoh reaksi yang melibatkan reaksi nukleofil-nukleofil tersebut dengan alkil halida.

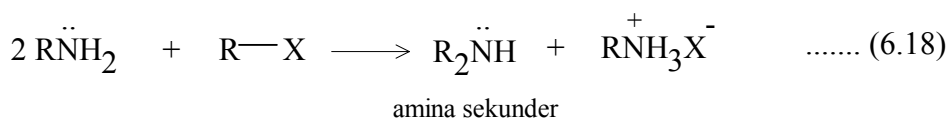


Kedua persamaan (6.15 dan 6.16) dapat digabungkan menjadi persamaan (6.17) seperti berikut:

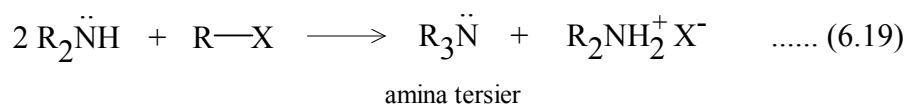


Sama halnya dengan sintesis eter Williamson, substitusi nukleofilik (pers. 6.17) berlangsung dengan baik jika R merupakan gugus alkil primer atau sekunder.

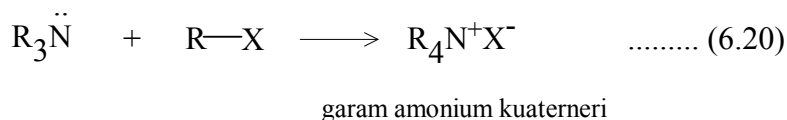
Amina primer yang terbentuk mempunyai pasangan elektron bebas pada nitrogen, dan karenanya dia juga adalah nukleofil yang dapat bereaksi dengan alkil halida menghasilkan amina sekunder.



Amina sekunder juga masih mempunyai pasangan elektron bebas pada nitrogen sehingga dia masih merupakan nukleofil, dan bereaksi dengan alkil halida menghasilkan amina tersier.



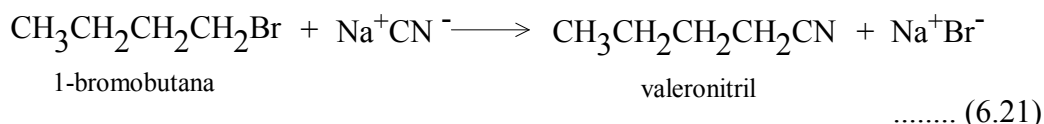
Akhirnya, amina tersier juga bereaksi lagi dengan alkil halida menghasilkan garam kuarteneri karena amina tersier juga adalah suatu nukleofil.



Jadi reaksi antara amoniak dengan alkil halida menghasilkan campuran antara amina primer, sekunder, dan tersier.

6.5.3 Pembuatan senyawa nitril (S_N2)

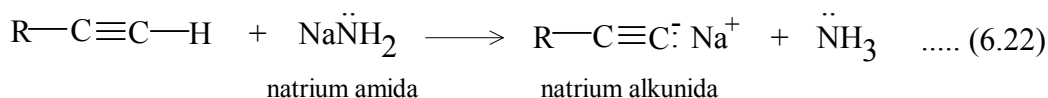
Suatu reaksi yang sangat bermanfaat adalah reaksi antara alkil halida dengan suatu anion karbon. Reaksi ini memerlukan suatu karbanion yang stabil, dan yang memenuhi adalah sianida.



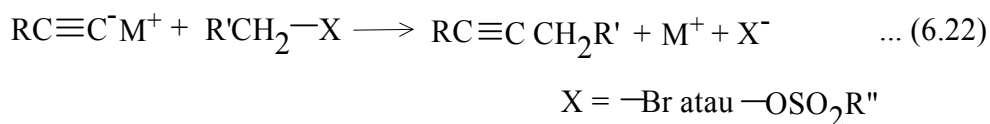
Reaksi ini menyatakan suatu cara mudah untuk memperpanjang suatu rantai dengan satu atom karbon. Reaksi ini memberikan hasil yang baik untuk hampir semua halida primer dan sekunder, tetapi halida tersier tidak.

6.5.4 Pembuatan alkuna (S_N2)

Reaksi asam-basa antara 1-alkuna dengan suatu basa kuat akan mengarah pada pembentukan garam.



Alkunida adalah pereaksi nukleofil, dan mereka masuk ke dalam reaksi substitusi nukleofilik dengan menyerang atom karbon agen pengalkilasi dengan menggantikan gugus pergi. Hasil reaksi ini adalah alkilasi alkunida menghasilkan alkuna baru.



Umumnya reaksi ini terbatas untuk situasi dalam mana agen pengalkilasi (alkil bromida atau alkil sulfonat) adalah primer dan tidak bercabang pada atom karbon-β nya.

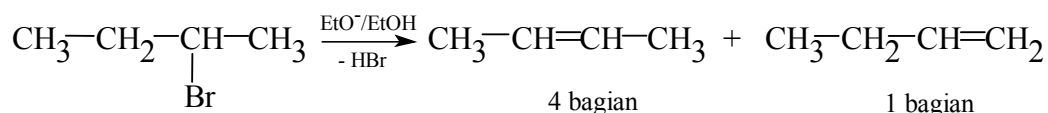
6.5.5 Pembuatan alkena (E2)

Reaksi eliminasi- β bimolekuler menyatakan suatu metode yang sangat penting untuk pembuatan alkena dan alkuna. Di dalam perencanaan suatu sintesis dengan menggunakan metode ini, pendekatan yang paling praktis adalah menggunakan halida atau sulfonat yang dapat menghasilkan hanya satu alkena.

Monodehidrohalogenasi 1,1-dihaloalkana atau 1,2-dihaloalkana dibawah kondisi yang lembut menyebabkan pembentukan vinil halida.

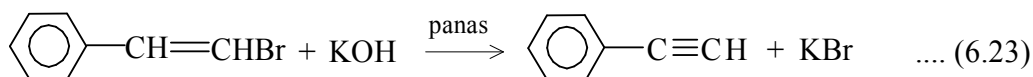
Di dalam reaksi eliminasi, produk yang dominan biasanya sesuai dengan hukum *Saytzeff*, yaitu olefin yang atom karbon-tak jenuhnya mengandung substituen lebih banyak.

Contoh:

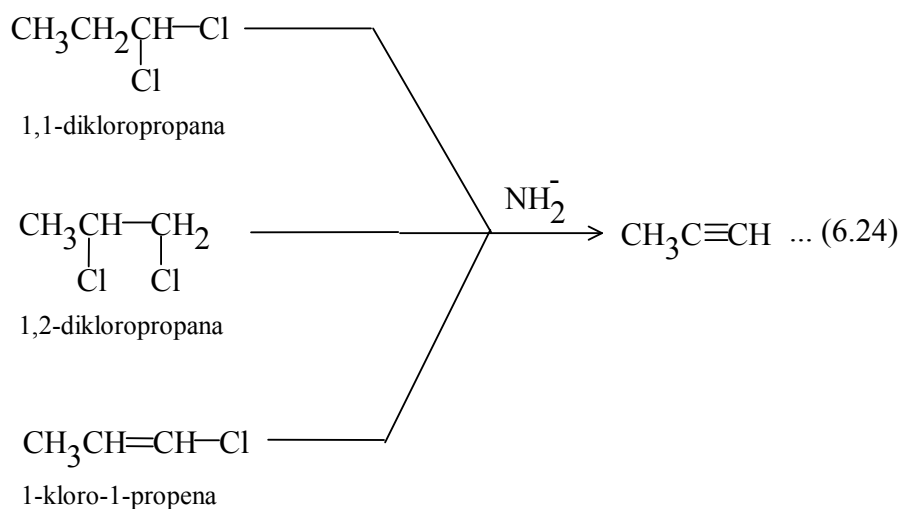


6.5.6 Pembuatan Alkuna (E2)

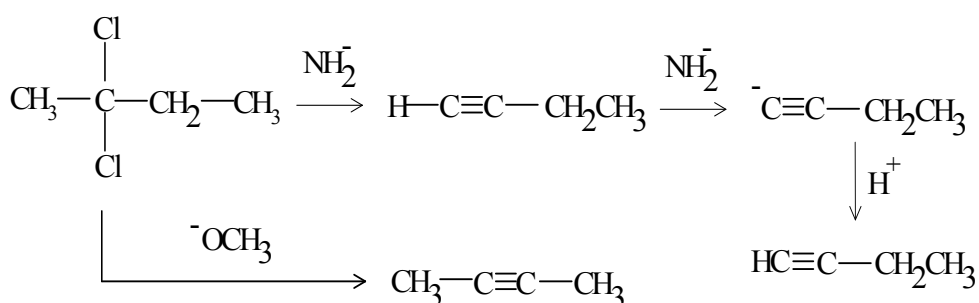
Jika vinil halida diolah dengan basa yang sangat kuat maka terbentuk alkuna.



Hal yang serupa jika 2 mol hidrogen halida dieliminasi dari 1,1-dihalida atau 1,2-dihalida akan dihasilkan alkuna.

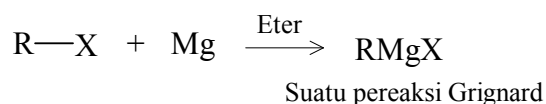


Seperti halnya ikatan rangkap dua, ikatan rangkap tiga lebih stabil secara termodinamika dalam posisi 2,3 daripada dalam posisi 1,2. Jika kita mengolah senyawa 2,2-diklorobutana dengan ion hidroksida atau alkoksida maka kita peroleh 2-butuna yang dominan. Dilain pihak, sodamida adalah suatu basa yang cukup kuat akan bereaksi dengan proton asam dari satu alkuna menghasilkan garam sodium. Ion hidroksida dan metoksida tidak cukup kuat biasanya untuk melakukan hal ini. Jika kita mengolah 2,2-diklorobutana dengan sodamida, kita memperoleh alkunida, dengan pengasaman akan menghasilkan satu alkuna.

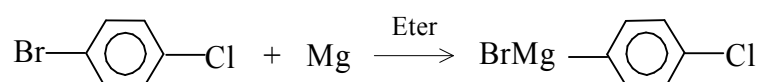


6.5.7 Pembuatan Pereaksi Grignard

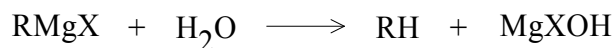
Organik halida dan magnesium dalam eter bereaksi membentuk pereaksi Grignard (RMgX) yang merupakan spesies-antara yang reaktif.



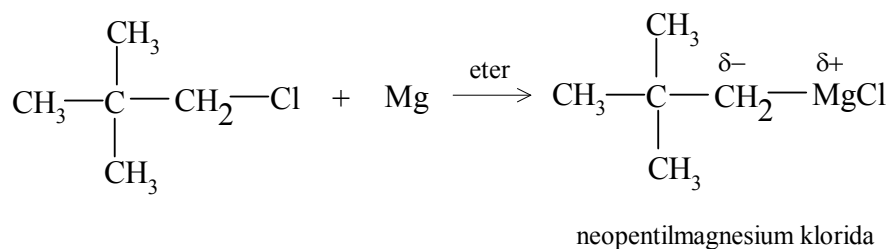
Alkil fluorida tidak bereaksi dengan magnesium dalam eter. Alkil klorida cenderung bereaksi dengan lambat, dan aril halida tidak bereaksi. Alkil bromida dan alkil iodida keduanya dengan cepat bereaksi dengan magnesium, tapi bromida lebih sering digunakan karena lebih murah dan mudah diperoleh.



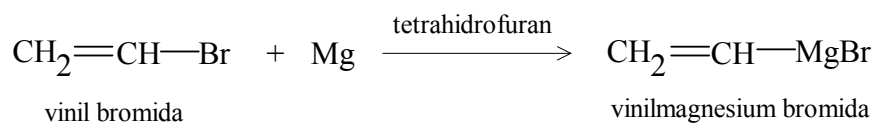
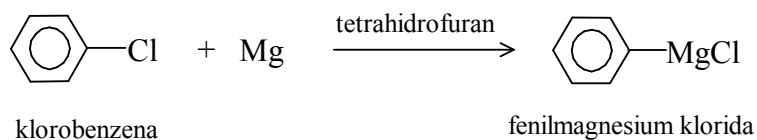
Dalam pembuatan dan penanganan senyawa organologam reaktif seperti pereaksi Grignard, kita mencegahnya kontak dengan udara atau pelarut-pelarut protik. Bekerja dengan zat-zat ini dianjurkan menggunakan pelarut kering dan atmosfer *inert*. Sebagai contoh, air menghidrolisis pereaksi Grignard menghasilkan alkana.



Oleh karena ikatan karbon-magnesium terpolarisasi dengan muatan parsial negatif pada karbon dan muatan parsial positif pada magnesium, penataan ulang tidak pernah menyertai ion karbonium yang terbentuk dari pereaksi Grignard. Sebagai contoh, pereaksi Grignard dapat dibuat dari neopentil klorida tanpa terjadinya penataan ulang.



Dalam pembuatan pereaksi Grignard dari aril klorida dan vinil halida yang kurang reaktif, umumnya tetrahidrofur digunakan sebagai pelarut.



=====

DAFTAR PUSTAKA

Allinger N. L., *et al*, 1976, Organic Chemistry, 2nd Edition, Worth Publishers, Inc., New York.

Hart, H., Organic Chemistry – a short Course, 5th Edition, Diterjemahkan oleh Achmadi S., 1983, Kimia Organik – Suatu Kursus Singkat, Edisi Keenam, Erlangga, Jakarta.

McMurry, M., 1988, Organic Chemistry, 2nd Edition, Brooks/Cole Publishing Company, California.