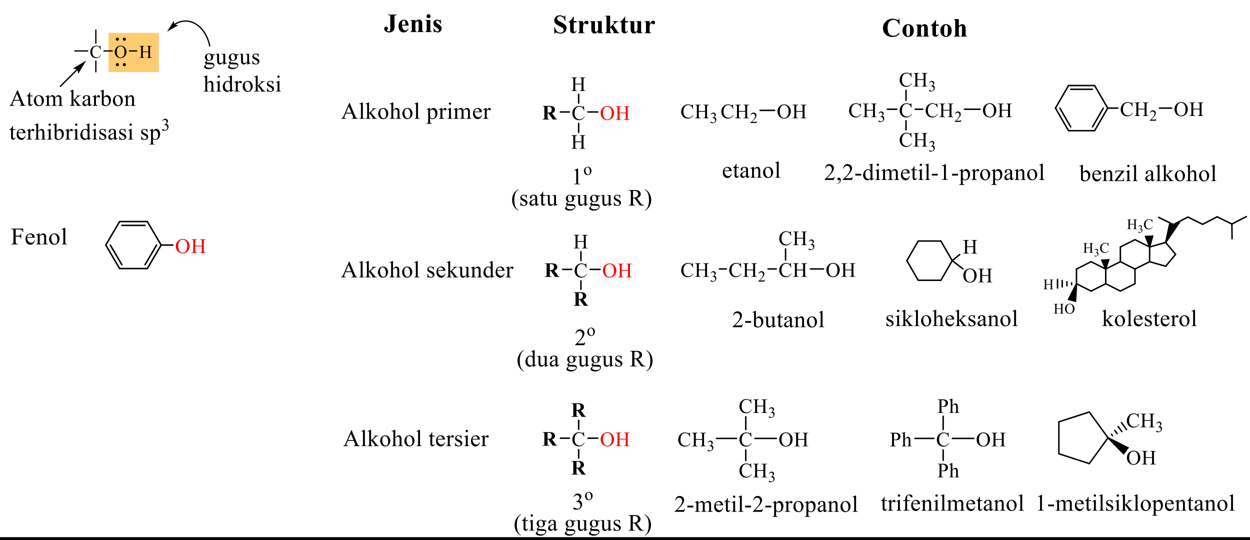
ALKOHOL-ETER-EPOKSIDA

Dr. rer. nat. Noverra M. Nizardo
Departemen Kimia FMIPA UI

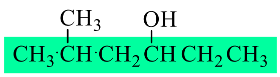
1

Pendahuluan Alkohol

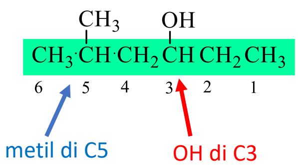


2

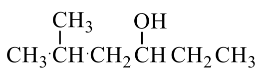
Penamaan Alkohol



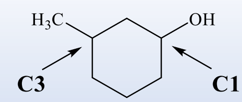
Rantai terpanjang yang mengandung gugus OH merupakan rantai utama (mendapat akhiran –ol)



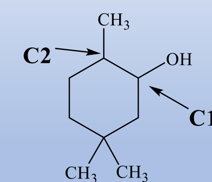
Penomoran dimulai dimana gugus OH mendapat nomor paling kecil dibandingkan gugus alkil



Nama yang tepat: 5-metil-3-heksanol

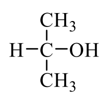


3-metilsikloheksanol



2,5,5-trimetilsikloheksanol

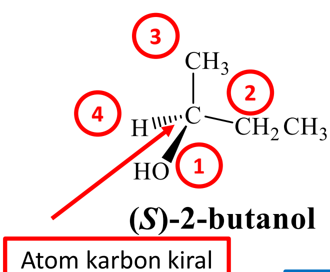
Cara penamaan lainnya dengan "alkil alkohol". Contoh:



isopropil alkohol

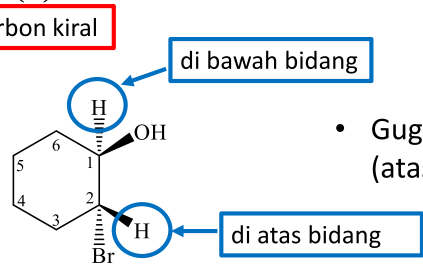
Tips: Pada alkohol dalam bentuk siklik, karbon yang memiliki gugus **OH** selalu mendapat **no. 1** dibandingkan gugus alkil atau halogen

Stereokimia Pada Alkohol



(*S*)-2-butanol

- Tips: Ingat cara penentukan konfigurasi absolut pada Alkil Halida dan aturan *Chan-Ingold-Prelog*



***trans*-2-bromosikloheksanol**

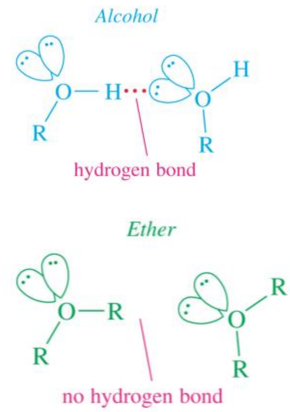
- Gugus yang sama (H) ada di bidang yang berbeda (atas dan bawah bidang) -> *trans*

Sifat Fisik Alkohol vs Eter vs Epoksida

Table 9.1 Physical Properties of Alcohols, Ethers, and Epoxides

Property	Observation
Boiling point (bp) and melting point (mp)	• For compounds of comparable molecular weight, the **stronger** the intermolecular forces, the **higher** the bp or mp. $CH_3CH_2CH_2CH_3$ VDW bp 0 °C; $CH_3OCH_2CH_3$ VDW, DD bp 11 °C; $CH_3CH_2CH_2OH$ VDW, DD, HB bp 97 °C **Increasing boiling point** → • Bp's **increase** as the extent of hydrogen bonding **increases.** $(CH_3)_3C{-}OH$ 3° bp 83 °C; $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ 2° bp 98 °C; $CH_3CH_2CH_2CH_2{-}OH$ 1° bp 118 °C **Increasing ability to hydrogen bond** **Increasing boiling point** →
Solubility	• Alcohols, ethers, and epoxides having ≤ 5 C's are H_2O soluble because they each have an oxygen atom capable of hydrogen bonding to H_2O (Section 3.4C). • Alcohols, ethers, and epoxides having > 5 C's are H_2O insoluble because the nonpolar alkyl portion is too large to dissolve in H_2O. • Alcohols, ethers, and epoxides of any size are soluble in organic solvents.

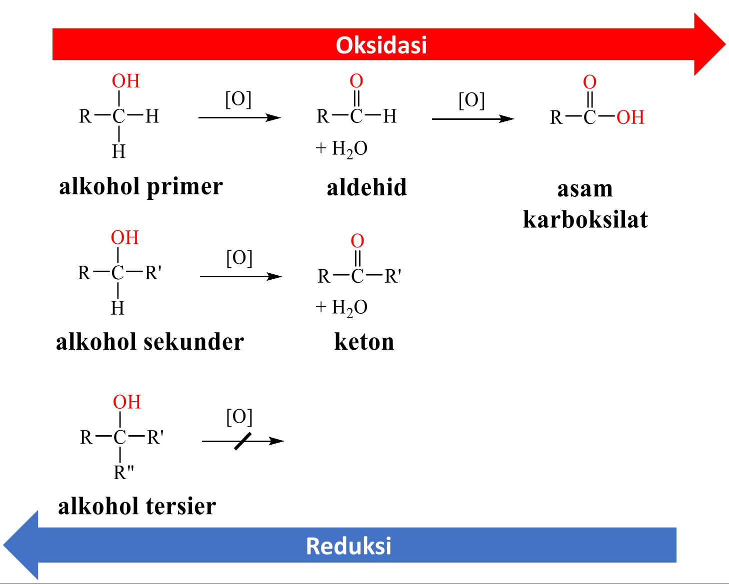
Key: VDW = van der Waals forces; DD = dipole–dipole; HB = hydrogen bonding



J. G. Smith. Organic Chemistry. 3rd Ed., 2009, Hawai. McGraw Hill
L.G. Wade, Jr., Organic Chemistry 6th Ed., 2006, USA: Prentice Hall

5

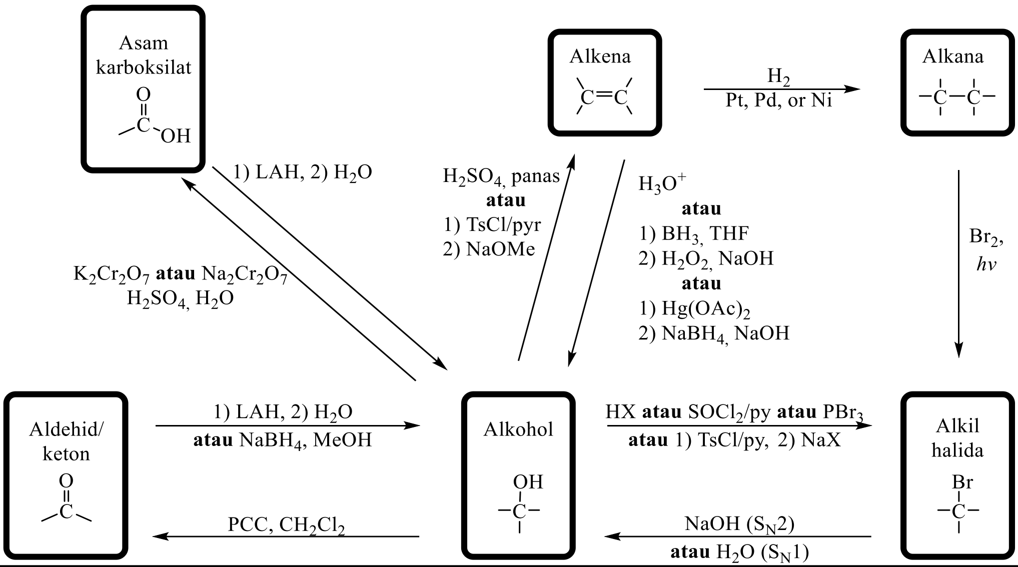
Reaksi Oksidasi Pada Alkohol



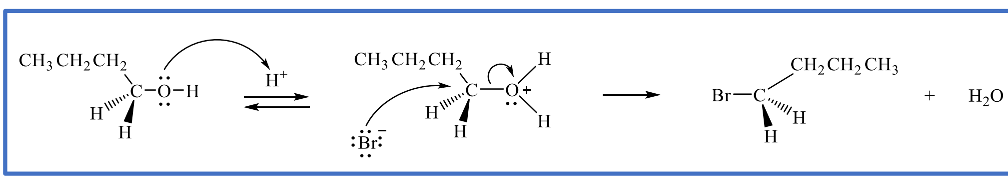
- Alkohol primer dapat dioksidasi menggunakan oksidator lemah membentuk aldehid, dan oksidator kuat untuk membentuk asam karboksilat
- Alkohol sekunder dapat dioksidasi membentuk keton
- Alkohol tersier tidak dapat dioksidasi!
  Kenapa?

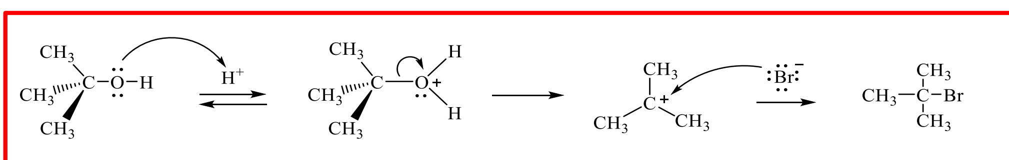
6

Reaksi-Reaksi Transformasi Alkohol



Reaksi Substitusi Nukleofilik Pada Alkohol





- Gugus OH pada alkohol harus diprotonasi terlebih dahulu menjadi H_2O -> basa lemah -> leaving goup yang baik daripada ^{-}OH
- Jenis alkohol (1°, 2°, 3°) menentukan apakah mekanisme melalui **S_N2** atau **S_N1**

Tips: Ingat mekanisme S_N2 dan S_N1 pada alkil halida! Ingat juga kestabilan karbokation!

Transformasi Alkohol Menjadi Alkil Halida

Transformasi	Reagen	Keterangan
ROH → RCl	HCl	• Berguna untuk semua jenis alkohol • Mekanisme S_N1 untuk alkohol 2° dan 3° ; mekanisme S_N2 untuk alkohol CH_3OH dan 1°
	$SOCl_2$	• Reaksi berjalan baik untuk CH_3OH, alkohol 1° dan 2° • Mekanisme S_N2
ROH → RBr	HBr	• Berguna untuk semua jenis alkohol • Mekanisme S_N1 untuk alkohol 2° dan 3° ; mekanisme S_N2 untuk alkohol CH_3OH dan 1°
	PBr_3	• Reaksi berjalan baik untuk CH_3OH, alkohol 1° dan 2° • Mekanisme S_N2
ROH → RI	HI	• Berguna untuk semua jenis alkohol • Mekanisme S_N1 untuk alkohol 2° dan 3° ; mekanisme S_N2 untuk alkohol CH_3OH dan 1°

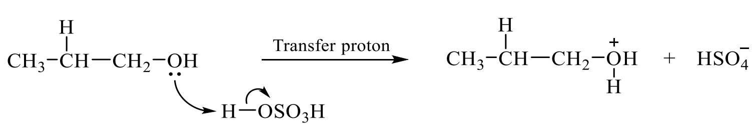
Cek mekanisme lengkapnya! ($SOCl_2$)

Cek mekanisme lengkapnya! (PBr_3)

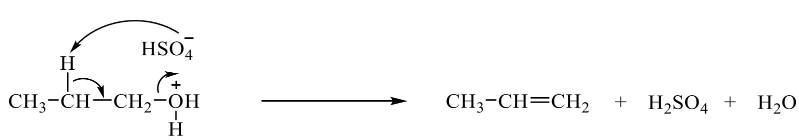
9

Reaksi Eliminasi Pada Alkohol

Mekanisme reaksi E2 (dehidrasi) pada alkohol primer



Gugus OH pada alkohol harus diprotonasi terlebih dahulu menjadi H_2O -> basa lemah -> leaving goup yang baik daripada ^-OH



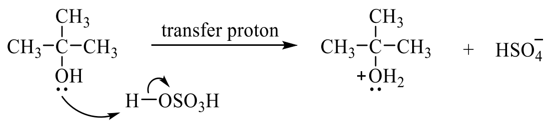
Basa mengambil H_β, H_2O lepas, ikatan π terbentuk dalam satu tahap

Tips: Ingat mekanisme E2 pada alkil halida!

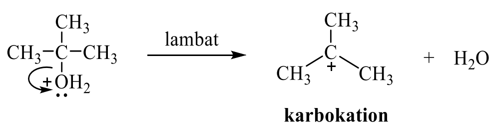
10

Reaksi Eliminasi Pada Alkohol

Mekanisme reaksi E1 (dehidrasi) pada alkohol sekunder dan tersier

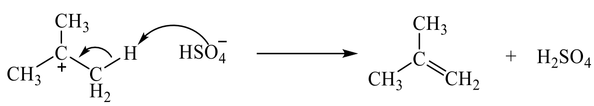


Gugus OH pada alkohol harus diprotonasi terlebih dahulu menjadi H_2O -> basa lemah -> leaving goup yang baik daripada ^-OH



H_2O lepas dan terbentuk karbokation

Tips: Ingat kestabilan karbokation!

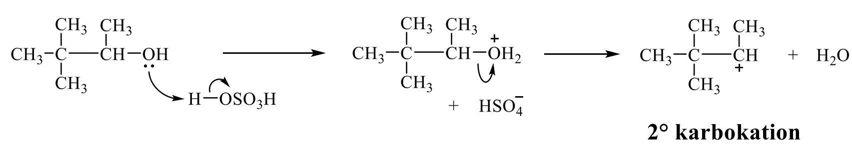


Basa mengambil H_β, ikatan π terbentuk

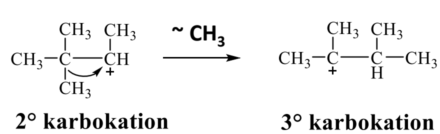
Tips: Ingat mekanisme E1 pada alkil halida!

Penataan Ulang Karbokation Pada Dehidrasi Alkohol

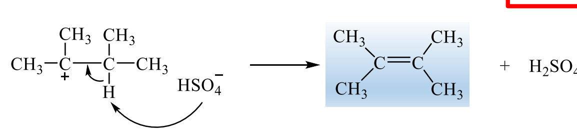
1,2-metil *shift* (~ CH_3)



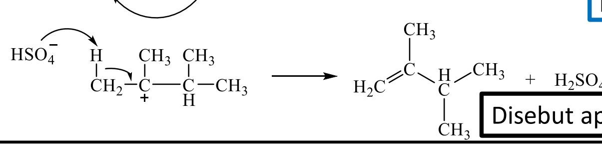
- Metil *shift* berfungsi agar karbokation bisa lebih stabil
- Terjadi pada posisi yang bersebelahan (energi tidak tinggi)
- Tahap awal dan akhir tetap mengikuti **E1**



Karbokation tersier lebih stabil daripada sekunder!

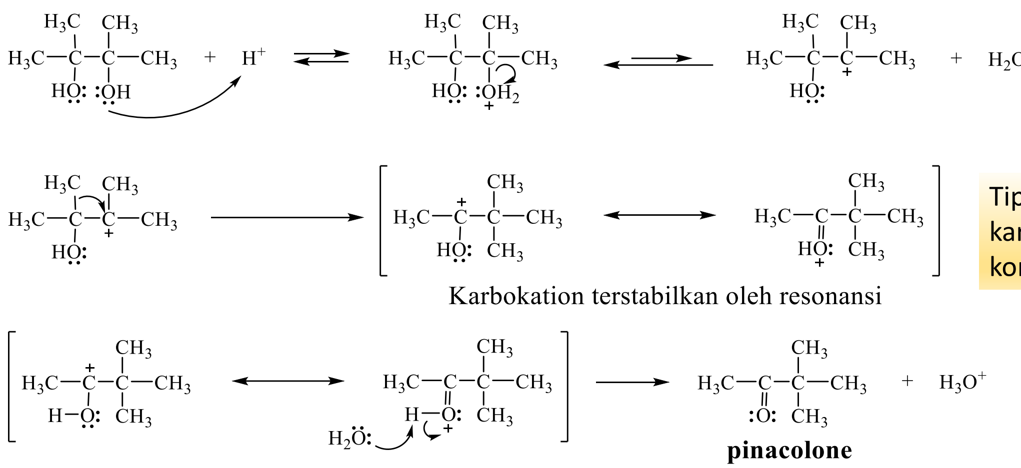


Produk utama: Produk Saytzeff. Kenapa produk utama?



Disebut apa produk minor ini?

Penataan Ulang Pinacole-Pinacolone Pada Diol



Tips: Ingat kestabilan karbokation dan konsep resonansi!

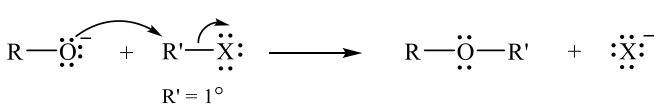
13

Keasaman Alkohol

$$R{-}OH + Na\ (\text{or K}) \longrightarrow R{-}O^{-}\ {}^{+}Na + {}^{1}/_{2}\,H_2\uparrow$$

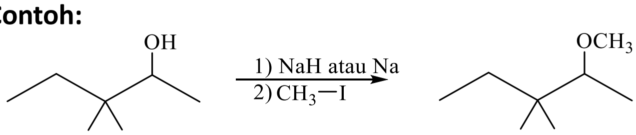
$$R{-}OH + NaH \longrightarrow R{-}O^{-}\ {}^{+}Na + H_2\uparrow$$

Alkohol dapat mengalami deprotonasi ketika direaksikan dengan logam atau basa kuat



Alkohol yang terdeprotonasi membentuk alkoksida dapat bereaksi dengan alkil halida primer untuk membentuk eter melalui reaksi **Sintesis Williamson** (S_N2)

Contoh:



3,3-dimetil-2-pentanol **2-metoksi-3,3-dimetilpentana**

Sintesis Williamson reaktif pada alkil halida **primer**. Kenapa?

14