

# **BUKU PEGANGAN MAHASISWA**

## **KIMIA ORGANIK FISIK**



Oleh:

Dr. Amanatie M.Pd., M.Si

Email: amanatie@ uny.ac.id

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA**

## KATA PENGANTAR

Buku ini merupakan bagian ke II, yang berisi himpunan kajian kimia organik fisik, untuk pegangan kuliah atau bahan bacaan mahasiswa MIPA atau guru kimia SMA. Tujuan penerbitan buku ini terutama untuk memberikan kemudahan bagi mahasiswa pendidikan kimia dan mahasiswa kimia untuk pegangan kuliah dan untuk memperkaya pustaka dibidang kimia organik fisik.

Materi kimia organik fisik sangat luas, tetapi dalam buku ini dipilah beberapa topik bahasan yang biasa dianggap sulit oleh mahasiswa. Materi yang dijelaskan meliputi teori eliminasi, reaksi eliminasi, mekanisme reaksi eliminasi, reaksi eliminasi E2, dan contoh –contoh reaksi dalam kimia organik fisik.

Terimakasih penulis sampaikan kepada peer group kimia organik, atas saran dan arahan-arahan diberikan kepada penulis sehingga buku ini terselesaikan. Semoga buku ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa, guru kimia, dan pembaca. Segala kritik yang bersifat konstruktif dari pembaca akan diterima dengan senang hati.

RENCANA PERKULIAHAN.

Tatap Muka	RP	Kompetensi Dasar	Materi Pokok	Srategi Perkuliahan	Sumber bahan / referensi	Keterangan tugas
1	1	Mendeskripsikan Kimia organik fisik	Pendahuluan kimia Organik fisik	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib	
2	2	Menjelaskan	Stereokimia	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
3	3	Menjelaskan	Reksi Substitusi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
4	4	Mengerjakan Reksi Substitusi	Reksi Substitusi	Mengerjakan reaksi substitusi	Wajib	Tugas
5	5	Mengerjakan latihan soal	Latihan soal	Mengerjakan	Wajib dan referensi	Tugas
6	6		Ujian Sisipan I	Ujian tertulis I		Ujian tertulis
7	7	Menjelaskan	Reaksi Eliminasi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
8	8	Menjelaskan	Reaksi Eliminasi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
9	9	Menjelaskan	Mekanisme reaksi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
10	10	Melanjutkan	Melanjutkan Mekanisme reaksi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
11	11	Menjelaskan	Contoh reaksi dalam kimia organik	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
12	12	Mengerjakan latihan soal	Melanjutkan	Mengerjakan latihan soal	Wajib dan referensi	Tugas
13	13		Ujian Sisipan II	Ujian tertulis I		Ujian tertulis
14	14			Ujian smester		

## SILABUS KIMIA ORGANIK FISIK

Fakultas : Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Program Studi : Kimia  
Mata kuliah / Kode : Kimia Organik Fisik/ Kim 229/ 3  
SKS : 2 sks  
Semester : Ganjil  
Matakuliah Prasarat : Pernah mengikuti kuliah KIM 325 dan 327 Kimia Organik I dan II  
Dosen : Prof.Dr. Nurfina, dan AMANATIE, M.Pd.,M.Si  
Sumber bahan/ Referensi: Buku Pegangan Mahasiswa, AMANATIE, M.Pd., M.Si., 2003. Kimia Organik Fisik  
:2. John Mc Murry ,1984, Organic Chemistry, Monterey Callifornia, Brooks, coly Publising Company.  
3. March, J., 1992, Advanceed Organic Chemistry, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York.

### DESKRIPSI MATAKULIAH

Mata kuliah kimia Organik fisik mempelajari tentang Pendahuluan kimia Organik Fisik, Stereokimia, reaksi substitusi, reaksi eliminasi, Mekanisme reaksi, Orientasi untuk ikatan rangkap dan Reaksi-reaksi dalam kimia Organik.

### STANDART KOMPETENSI MATAKULIAH:

Matakuliah kimia organik fisik, mahasiswa diharapkan dapat mendeskripsikan tentang stereokimia, menjelaskan tentang reaksi substitusi , menjelaskan reaksi eliminasi dan mekanisme reaksinya , dapat memberikan contoh mekanisme rekasi, dapat memberikan contoh reaksi-reaksi dalam kimia organik

RENCANA PERKULIAHAN.

Tatap Muka	RP	Kompetensi Dasar	Materi Pokok	Srategi Perkuliahan	Sumber bahan / referensi	Keterangan tugas
1	1	Mendeskripsikan Kimia organik fisik	Pendahuluan kimia Organik fisik	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib	
2	2	Menjelaskan	Stereokimia	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
3	3	Menjelaskan	Reksi Substitusi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
4	4	Mengerjakan Reksi Substitusi	Reksi Substitusi	Mengerjakan reaksi substitusi	Wajib	Tugas
5	5	Mengerjakan latihan soal	Latihan soal	Mengerjakan	Wajib dan referensi	Tugas
6	6		Ujian Sisipan I	Ujian tertulis I		Ujian tertulis
7	7	Menjelaskan	Reaksi Eliminasi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
8	8	Menjelaskan	Reaksi Eliminasi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
9	9	Menjelaskan	Mekanisme reaksi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	
10	10	Melanjutkan	Melanjutkan Mekanisme reaksi	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
11	11	Menjelaskan	Contoh reaksi dalam kimia organik	Diskusi, ceramah, tugas	Wajib dan referensi	Tugas
12	12	Mengerjakan latihan soal	Melanjutkan	Mengerjakan latihan soal	Wajib dan referensi	Tugas
13	13		Ujian Sisipan II	Ujian tertulis I		Ujian tertulis
14	14			Ujian smester		

cara-cara sintesis tidak penting dan tidak dibahas. Dalam kebanyakan eliminasi ikatan barunya adalah C-C atau C=C dan disekali kita tentang mekanisme ini dibatasi secara luas pada hal-hal tersebut.

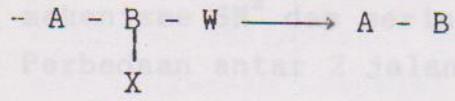
Teori eliminasi:

Jika 2 grup kehilangan atom atom sehingga dibentuk sebuah ikatan rangkap baru

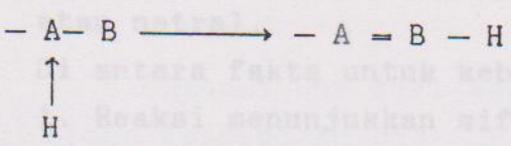


reaksi ini disebut  $\beta$  eliminasi dengan satu atom disebut  $\alpha$  dan yang lain  $\beta$  atom.

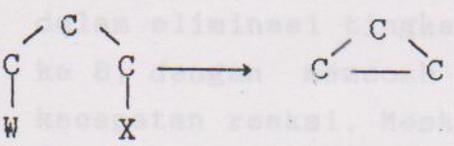
Dalam sebuah  $\alpha$  eliminasi baik grup yang hilang dari atom yang sama memberikan karbene (atau sebuah nitren)



jenis ini melalui variasi reaksi, tetapi hanya karena sebuah atom Hidrogen ada pada A dapat dibentuk ikatan rangkap oleh sebuah Hidrida shiff



Dalam eliminasi  $\gamma$  suatu cincin dibentuk



**Mekanisme dan orientasi reaksi**

Reaksi  $\beta$  eliminasi mungkin dibagi menjadi 2 tipe, dengan tipe 1 berperan secara luas di dalam larutan dan yang lain (eliminasi pyrolytic) sangat banyak dalam fase gas. Dalam reaksi larutan 1 grup melepaskan masing-masing elektronnya dan lainnya tidak; hal yang terakhir sering menjadi Hidrogen.

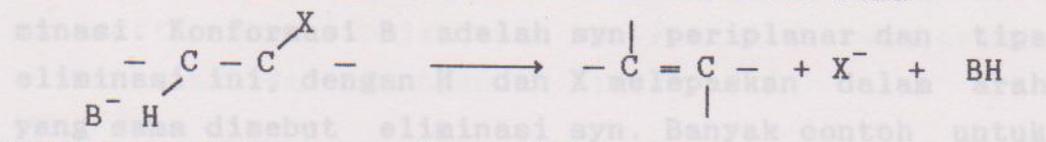
Dalam kasus ini kita menginginkan membentuk grup seperti leaving grup atom nucleofil. Untuk pyrol eliminasi ada 2 prinsip, mekanisme yang pertama adalah siklik dan lainnya melalui radikal bebas.

Sedikit foto kimia eliminasi juga diketahui tetapi se-

cara umum sintesis tidak penting dan tidak dibahas. Dalam kebanyakan eliminasi  $\beta$  ikatan barunya adalah  $C=C$  atau  $C \equiv C$  dan diskusi kita tentang mekanisme ini dibatasi secara luas pada hal-hal tersebut.

### Mekanisme $E_2$

Dalam mekanisme  $E_2$  (eliminasi bimolekuler) dua grup secara simultan dengan proton ditarik oleh basa



mekanisme ini menempatkan dalam langkah 1 dan secara kinetik pada tingkat ke dua. Tingkat pertama dalam substrat dan tingkat 1 dalam basa. Ini mirip dengan mekanisme  $SN^2$  dan sering berlawanan dengannya.

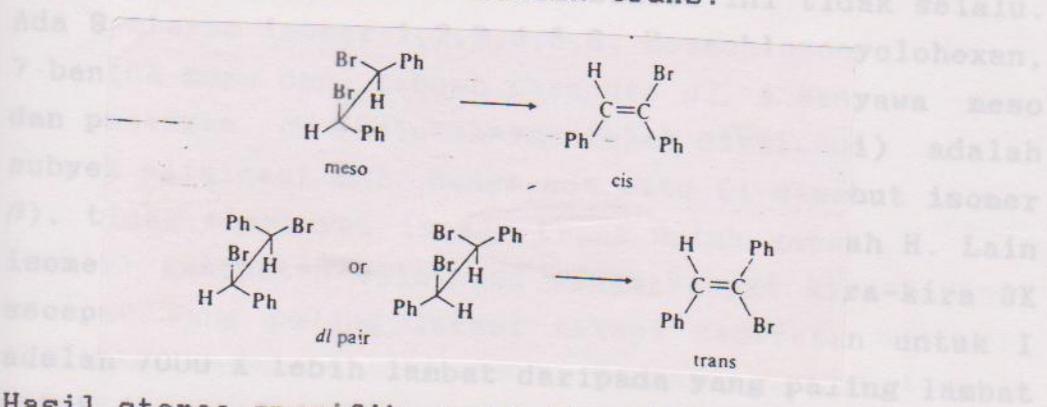
Perbedaan antar 2 jalan adalah bagaimana spesi dengan pasangan yang tidak sama memecah karbon atau hidrogen. Seperti dalam hal mekanisme  $SN^2$ , Living grup mungkin positif atau netral dan basa mungkin bermuatan negatif atau netral.

Di antara fakta untuk keberadaan mekanisme  $E_2$ :

1. Reaksi menunjukkan sifat kinetik tingkat 2
2. Apabila H yang terlepas digantikan dengan Deterium dalam eliminasi tingkat 2, terjadi efek isotop dari 3 ke 8, dengan memecah ikatan dalam langkah penentuan kecepatan reaksi. Meskipun hasil ini baik dapat menunjukkan suatu mekanisme  $E_2$ , karena keduanya adalah cocok dengan mekanisme lain. Fakta yang sangat memaksa untuk mekanisme  $E_2$  telah ditemukan dalam mempelajari stereo kimia. Seperti yang digambarkan dalam contoh dibawah ini, mekanisme  $E_2$  adalah stereospesifik: Lima atom yang terlibat dalam transisi state harus menjadi satu plane. Ada dua jalan ini untuk kejadian ini. H dan X dapat menjadi trans satu dengan lainnya (A dengan sudut dihidral  $180^\circ$  atau dapat cis (B) dengan sudut dihidral  $0^\circ$ .

Eliminasi anti mengharuskan bahwa sebuah pasangan erythro di (atau isomer lain) memberikan olefin cis dan pasangan threo di memberikan isomer trans, dan ini telah ditemukan beberapa kali. Eliminasi anti juga telah ditunjukkan dalam kasus-  
 Conformasi A disebut anti<sup>per</sup> planar dan tipe eliminasi ini, dimana H dan X berlawanan arah disebut anti eliminasi. Konformasi B adalah syn periplanar dan tipe eliminasi ini, dengan H dan X melepaskan dalam arah yang sama disebut eliminasi syn. Banyak contoh untuk kedua macam telah ditemukan tidak ada efek spesial eliminasi anti yang dalam banyak yang sangat terkenal eliminasi syn, karena mungkin konformasi A adalah staggered dan molekul menghendaki kekurangan energy untuk jangkauan transisi state ini dari pada jangkauan transisi state eklip B. A sedikit banyak telah diketahui, contoh yang utama atau mengikuti eliminasi anti sendiri.

1. Eleminasi HBr dari meso 1, 2 di Bromo 1,2 di fenil etana memberikan cis- 2- bromo stilbene dimana isomer (+) atau (-) memberikan olefin trans. ini tidak selalu.



Hasil stereo spesifik yang diperoleh pada tahun 1904 menunjukkan bahwa dalam kasus ini eleminasi yang terjadi adalah eleminasi anti. Banyak contoh yang mirip telah banyak ditemukan sejak saat itu. Jelasnya eksperimen tipe ini tidak dibatasi untuk senyawa-senyawa yang mempunyai bentuk meso.

Eliminasi anti mengharapakan bahwa sebuah pasangan erythro *dl* (atom isomer lain) memberikan olefin cis dan pasangan threo *dl* memberikan isomer trans, dan ini telah ditemukan beberapa kali.

Eliminasi anti juga telah ditunjukkan dalam kasus-kasus di mana living grup positifnya bukan hidrogen. Dalam reaksi 2, 3 di bromo butana dengan ion Iodida, 2 brom dilepaskan. Dalam hal senyawa meso memberikan olefin trans dan pasangan *dl* cis.

kan pada dasar ini.

ment

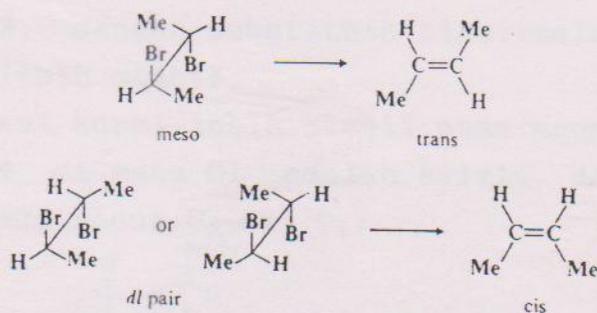
dan

adalah

konfo

adalah

axial

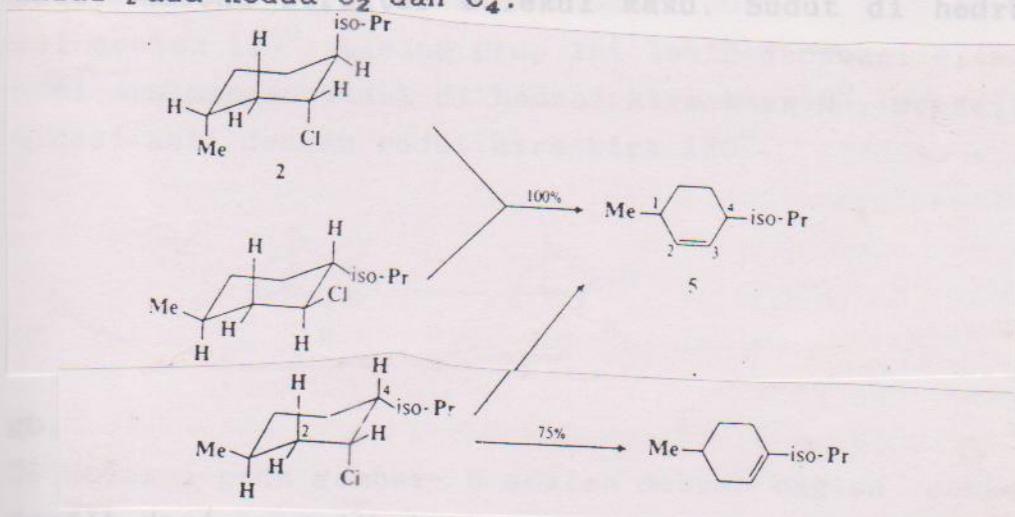


2. Dalam molekul senyawa cincin terbuka biasanya dapat memakai konformasi dimana H dan X adalah anti periplanar. Meskipun dalam sistem siklis ini tidak selalu. Ada 9 stereo isomer 1,2,3,4,5,6, Hexachlorocyclohexan, 7 bentuk meso dan sebuah pasangan *dl*, 4 senyawa meso dan pasangan *dl* (seluruhnya telah diketahui) adalah subyek eliminasi HCl. Hanya ada satu (1 disebut isomer  $\beta$ ). tidak mempunyai isomer trans untuk sebuah H. Lain isomer: kecepatan eliminasi sangat cepat kira-kira 3X secepat yang paling lambat tetapi kecepatan untuk I adalah 7000 X lebih lambat daripada yang paling lambat untuk isomer lain. Hasil ini didemonstrasi dengan senyawa eliminasi anti yang lebih terkenal eliminasi syn, pemikiran yang terakhir harus dapat menempatkan pada I, sangat lambat, tentunya.

3. Hasil menunjukkan bahwa eliminasi HCl dalam suatu cincin 6 prosesnya paling baik karena H dan X adalah

trans satu dengan lainnya. Meskipun pembatasan tambahan. Grup trans berdekatan pada cincin 6 mungkin 2 axial atau 2 equatorial (hal 129), dan molekul umumnya bebas memakai konformasi lain. Dipikirkan barang kali memiliki energi yang lebih besar dari pada yang lainnya. Sifat anti periplanar living group menghendaki bahwa mereka menjadi 2 axial, terjadi jika konformasi yang lebih tinggi energinya. Hasil dengan mentil dan neomentil khlorida sangat mudah dapat diinterpretasikan pada dasar ini.

Mentil khlorida mempunyai 2 bentuk konformasi kursi, 2 dan 3. 3, dengan substituen tiga, seluruh equatorial adalah lebih stabil. Konformasi kursi lebih stabil pada neomentil khlorida adalah 4 di mana Cl adalah axial, dan ada Hidrogen axial pada kedua C<sub>2</sub> dan C<sub>4</sub>.



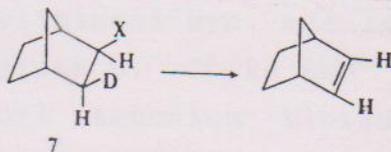
Hasilnya adalah neomentil khlorida memberikan eliminasi E<sub>2</sub> cepat, dan dihasilkan olefin utama 6 (6/5 perbandingan antara 3 : 1) sesuai dengan aturan Zeitzsev's. Karena sebuah H axial cocok pada kedua sisi, faktor ini tidak dapat dikontrol langsung pada eliminasi, dan aturan Zeitzsev's bebas menjalankan. Meskipun untuk mentil Clorida, eliminasi adalah lebih lambat dan hasilnya adalah anti Zeitzsev's. kelambatannya karena konformasi 2 tidak menguntungkan untuk dicapai sebelum

eliminasi menggantikan dan hasilnya adalah 5 karena hanya pada sisi ini ada H axial.

4 Eliminasi anti juga terjadi dalam pembentukan ikatan rangkap, telah ditunjukkan dengan eliminasi dari cis-tans  $\text{HOOC-CH=C-COOH}$

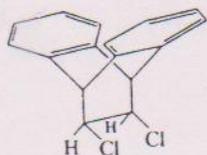
Dalam hal ini hasil kedua kasus adalah  $\text{HOOC-C}\equiv\text{C-COOH}$ , tetapi isomer trans bereaksi 50X secepat senyawa cis. Beberapa contoh eliminasi syn telah ditemukan dalam molekul di mana H dan X tidak dapat mencapai konformasi anti peri planar. menghendaki sudut dihedral  $180^\circ$ .

1. Deuterasi norbornil Bromida (7, X=Br) memberikan 94% dari hasil berisi bukan deuteron, hasilnya mirip yang diperoleh dengan living grup lain, dan dengan senyawa bicyclo (2,2,2). Dalam hal ini grup X exo tidak dapat mencapai sudut dihedral  $\beta$   $180^\circ$  dengan Hidrogen  $\beta$  endo, karena struktur molekul kaku. Sudut di hedral ini adalah  $120^\circ$ . Living grup ini lebih menyukai eliminasi syn dengan sudut di hedral kira-kira  $0^\circ$ , mengeliminasi anti dengan sudut kira-kira  $120^\circ$ .



gb. 1 cincin anggota 4 90X; anggota 5 45X; anggota 6  
2. Molekul pada gambar 8 adalah sebuah bagian contoh grafik dari yang dibutuhkan untuk transisi state planar. Dalam gb. 8 setiap Cl mempunyai 1  $\text{H}^1$  batasan trans untuk itu dan bila living grup planar tidak diharapkan, anti eliminasi dapat dengan mudah menggantikannya. Bagaimanapun juga penuhnya molekul dia memaksa sudut dihedral menjadi kira-kira  $120^\circ$  dan Eliminasi HCl dari gambar 8 adalah lebih lambat dari senyawa non bridged yang sama. (Catatan : bahwa elimiasi syn dari gambar 8 kurang lebih mirip eliminasi anti). Eliminasi syn dapat menggantikan isomer trans dari gb.8 (sudut

dan diperoleh kebanyakan trans, tetapi juga beberapa dihedral kira-kira  $0^\circ$ ) dan isomer ini reaktif kira-kira 8 X lebih cepat dari gambar 8.



8

gb.8

Contoh-contoh yang menggambarkan point 2:

1). Eliminasi anti menghendaki sudut dihedral  $180^\circ$ , jika sudut ini tidak dapat dicapai, eliminasi anti adalah sangat lambat atau dicegah masuk.

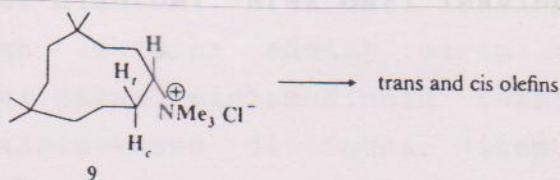
2. Untuk sistem yang sederhana yang telah dibicarakan dalam eliminasi syn adalah tidak ditemukan beberapa tingkat kecocokan berkurang eliminasi anti distop dengan gagalnya untuk mencapai sudut  $180^\circ$ .

Telah dicatat dalam chapter IV (hal 145) cincin beranggota 6 adalah satu-satunya dari semua cincin antara 4 - 13 anggota yang mana kekuatan konformasi anti planar bebas dapat di-capai. Ini tidak mengherankan maka bahwa eliminasi syn ada-lah kurang umum dalam cincin beranggota 6. Cooke and Coke menemukan siklo alkil trimetil ammonium klorida untuk elimi-nasi (reaksi 7-6) dan ditemukan adanya eliminasi syn dengan sisi cincin anggota 4 90%; anggota 5 45%; anggota 6 4%: anggota 7 31% - 37%.

Untuk itu harus dicatat bahwa grup  $NMe_3$  mempunyai kecenderungan lebih besar untuk eliminasi daripada leaving grup lain seperti  $OT_3$ , Cl dan Br.

Contoh-contoh lain eliminasi syn telah ditemukan dalam se-nyawa-senyawa bercincin sedang, dimana kedua cis dan trans olefin adalah mungkin. seperti suatu gambaran kita dapat melihat pada eksperimen yang dibentuk oleh Zavada, Svoboda dan Sicher. Pekerja-pekerja ini menemukan 1,1,4,4 tetra metil 7 siklo desil trimetil amonium klorida (gb 9) utk eli-minasi

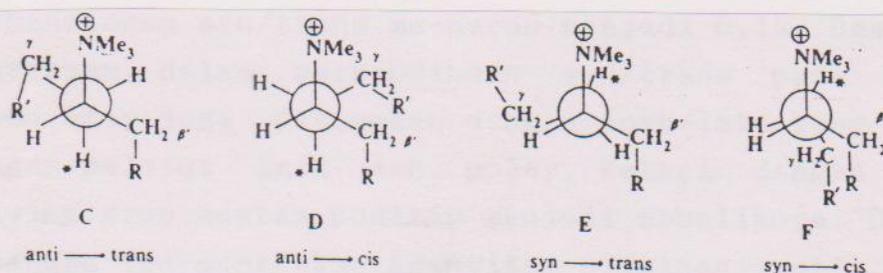
dan diperoleh kebanyakan trans, tetapi juga beberapa cis tetra metil siklo decene sebagai hasil.



Dalam hal itu penentuan kimia stereo untuk reaksi, mereka mengulangi eliminasi. Kali ini menggunakan zat deutron. Mereka menemukan bahwa jika gb 9. adalah deuterasi dalam posisi trans (H=D), ada efek isotop dalam pembentukan cis dan trans olefin, tetapi gambar 9 adalah deuterasi dalam posisi cis. Tidak ada efek isotop dalam pembentukan olefin lain. Karena efek isotop diharapkan untuk suatu mekanisme E<sub>2</sub>, hasil ini menunjukkan bahwa hanya Hidrogen trans yang hilang, meskipun hasil isomer cis atau trans. Artinya bahwa isomer cis harus dapat dibentuk oleh eliminasi anti dan isomer trans oleh eliminasi syn.

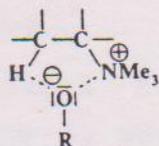
Hasil lain biasanya disebut syn anti dikotomi, juga tidak ditunjukkan oleh fakta tipe lain. Kenyataan bahwa eliminasi syn dalam hal ini anti lebih menonjol telah dijelaskan oleh faktor konformasi. Syn anti dikotomi juga telah ditemukan dalam media lain sistem cincin, dipikirkan efek terbesar un-tuk cincin beranggotakan 10. dengan leaving group, tingkat dari sifat ini menurun dengan urutan NMe<sup>+</sup> > OTs > Br > Cl yang membutuhkan sterik paralel. Bila leaving group tidak diubah, eliminasi lebih disukai oleh basa kuat dan oleh la-rutan terionisasi lemah. Eliminasi syn dan syn anti dikotomi juga telah diketemukan dalam sistem rantai terbuka, dipikirkan pada tingkat yang rendah dibandingkan dalam senyawa cincin medium. Sebagai contoh, dalam perubahan ion 3,3-hexyl-4-d-trimetilamonium menjadi 3-hexene dengan kalium

butoxide sekunder, kira-kira 67% reaksinya mengikuti syn anti dikotomi. Efek dari leaving group, kekuatan basa, dan la-rutan adalah mirip. Secara umum syn eliminasi dalam sistem cincin terbuka hanya penting dalam kasus-kasus di mana ditemukan substituen-substituen pada kedua karbon  $\beta$  dan  $\gamma$ . Faktor yang menyebabkan hasil ini tidak diketahui secara komplit, tetapi efek konformasi yang berikut telah di usul-kan sebagai penjelasan partial. Dua anti dan dua syn peri-planar konformasi, untuk garam amoniaum kwarter adalah:



Dalam hal mekanisme  $E_2$  mengambil alih sebuah basa harus men-dekati proton yang bertanda \*. Pada gambar C proton ini melindungi pada kedua sisi oleh R dan R'. Pada D melindungi hanya pada satu sisi. Maka jika eliminasi anti terjadi dalam sistem, hal ini akan memberikan lebih banyak produk cis dari pada trans. Juga jika jalan eliminasi anti normal cukup dihalangi untuk mengikuti jalan syn untuk melawan, jalan anti  $\rightarrow$  trans akan dikurangi lebih banyak daripada jalan anti  $\rightarrow$  cis. Ketika eliminasi syn mulai muncul, nampaknya jelas bahwa E, yang jauh kurang daripada F, akan menjadi jalan yang utama, dan eliminasi syn akan secara umum memberikan isomer trans. Secara umum penyimpangan dari anti dikotomi anti lebih besar pada sisi trans daripada sisi cis. Jadi olefin trans dibentuk sebagian atau seluruhnya oleh eliminasi syn, tetapi eliminasi cis akan dibentuk sepenuhnya oleh eliminasi anti. akan olefin cis, seperti diharapkan. Telah diterangkan di atas bahwa larutan terionisasi lemah menunjukkan eliminasi syn bila leaving grup

tidak diisi. hal ini mungkin disebabkan pasangan ion, yang sangat banyak ter-dapat dalam larutan non polar. Pasangan ion dapat menyebab-kan eliminasi syn dengan leaving grup netral yang diartikan sebagai transisi state seperti pada gambar G. Efek ini di-gambarkan secara grafis oleh eliminasi 1,1,4,4 -tetra metil-7-siklodesil bromida. Perbandingan dari eliminasi syn dan anti bila senyawa ini direaksikan dengan t-BuOK di dalam benzena non polar adalah 550. Tetapi karena crown eter dicy-clohexyl-18-crown-6 ditambahkan, perbandingan syn/trans me-nurun menjadi 0,12. Besarnya penurunan dalam perbandingan syn/trans pada adisi crown eter juga ditemukan dengan tosy-late yang sama dengan pelarut lain non polar. Tetapi dengan efek leaving grup muatan positif menjadi sebaliknya. Disini pasangan ion menaikkan kuantitas eliminasi anti. Dalam hal ini basa dapat ditarik ke leaving grup, ditempatkan dalam posisi baik untuk memecah pada syn  $\beta$  Hidrogen, sementara pasangan ion akan mereduksi daya tarik ini.



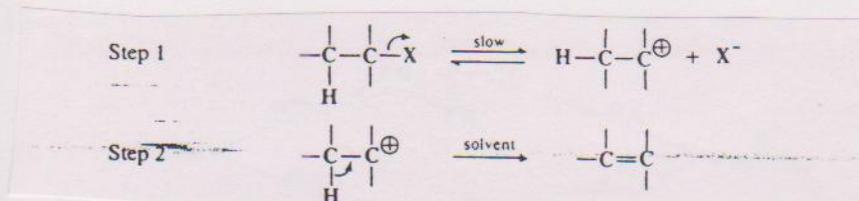
Kita dapat menyimpulkan bahwa eliminasi anti umumnya baik dalam mekanisme  $E_2$ , tetapi sterik, konformasi, pasangan ion dan faktor lain menyebabkan eliminasi syn terhalang dalam beberapa hal.

#### Efek eklip dalam eliminasi $E_2$

Dalam hal ion (1,2 diphenylpropyl)trimetil amonium, pasangan *dl* treo memberikan olefin trans, dan pasangan erythro membe-rikan olefin cis, seperti diharapkan untuk eliminasi anti stereo spesifik, tetapi pasangan treo direaksikan 57 kali lebih cepat dari pada erythro.

Untuk masing-masing isomer, konformasi mencapai eliminasi anti telah ditunjukkan. Dalam isomer *trans* grup  $\beta$  phenil adalah staggered dengan grup phenil lain, tetapi dalam hal *erythro* dua grup phenyl adalah *gauch*. Akhirnya energi konformasi lebih tinggi dari pada pembentukan. Maka eliminasi dapat melalui konformasi dan energinya paling lambat, jika harus memakai satu energi konformasi lebih tinggi, hasilnya kecepatan reaksi menurun. Efek tipe ini disebut efek eklips. Catatan transisi *state* eklip bukan *groundstate*. dan temperatur sama, akan mendapatkan nasib yang sama pada kedua kasus, ke-rans leaving grup

Mekanisme  $E_1$  berpengaruh pada langkah kedua. Pengertian Mekanisme  $E_2$  adalah proses dua tahap yang mana kecepatan menentukan langkah adalah ion zat untuk memberikan sebuah ion karbonium yang sangat cepat hilangnya sebuah  $\beta$  proton untuk basa pelarut biasanya:



Mekanisme  $E_1$  normal menjalankan tanpa adisi basa. Seperti mekanisme  $E_2$  analog untuk dan melawan dengan  $SN_2$  juga meka-nisme  $E_1$  dihubungkan dengan  $SN_1$ . Kenyataan langkah pertama untuk  $E_1$  tentu sama seperti mekanisme  $SN_1$ . Langkah ke dua berbeda dalam pelarut menarik proton dari karbon  $\beta$  untuk atom karbonium daripada menarik proton pada muatan karbon positif, seperti proses  $SN_1$ . Dalam reaksi  $E_1$  murni hasil diharapkan menjadi nonstereospesifik, karena ion karbonium be-bas menjalankan konformasi paling stabil sebelum memberikan proton. disana Hidrogen *Cis* harus dilepaskan. Se-ring kali penghilangan Hidrogen

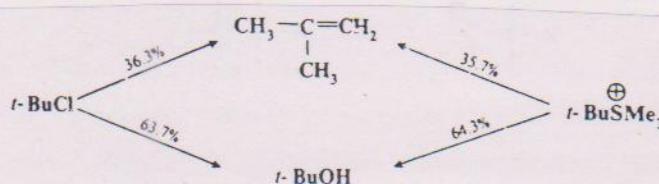
Beberapa faktor untuk mekanime  $E_1$  sebagai berikut:

1. Reaksi menunjukkan kinetik tingkat I seperti yang

kondisi B, memberikan 68% B dan 32% C, karena sterik diha-rapkan tentunya pelarut tidak mengharapkan muncul dalam persamaan kecepatan, terjadi jika pelarut terlibat dalam menentukan langkah (hal 201) tetapi poin ini dapat dengan mudah dicek dengan penambahan sedikit pelarut basa konjugasi. Ini umumnya ditemukan bahwa suatu adisi tidak menaikkan kecepatan reaksi.

2. Jika reaksi dibentuk pada dua molekul yang berbeda hanya dalam leaving grup. Kecepatan reaksi sangat jelas berbeda. Karena mereka tergantung pada kemampuan ion untuk molekul. Meskipun ion karbanium dibentuk, jika pelarut dan temperatur sama, akan mendapatkan nasib yang sama pada kedua kasus, karena leaving grup alam tidak berpengaruh pada langkah kedua. Pengertian ini menunjukkan bahwa rasio untuk eliminasi substitusi harus menjadi sama. Artinya senyawa-senyawa dalam contoh adalah disolvolisis pada 65,3 °C dalam larutan alkohol 80%, dengan hasil sebagai berikut:

Langkah 1



Langkah 2

Meskipun kecepatan reaksi sangat berbeda, perbandingan hasil adalah sama, dengan 1%. Jika dengan mekanisme reaksi tingkat dua nukleofil diharapkan tidak akan mempunyai perbandingan sama untuk menyerang lebih dulu pada  $\beta$  Hidrogen menyerang pada Cl netral seperti serangan pada  $\beta$  Hidrogen menyerang grup  $\text{SMe}_2$ .

3. Banyak reaksi pada kondisi tingkat satu pada sistem di mana eliminasi  $\text{E}_2$  adalah melalui proses anti sangat cepat memberikan olifin dimana Hidrogen Cis harus dilepaskan. Se-ring kali penghilangan Hidrogen transisi lebih dahulu. Sebagai contoh menthyl klorida yang oleh mekanisme  $\text{E}_2$  hanya memberikan 5,

kondisi E<sub>1</sub> memberikan 68% 6 dan 32% 5, karena sterik alam untuk hidrogen tidak lebih panjang suatu faktor disini, dan olefin lebih stabil dibentuk lebih dulu.

4. Jika ion karbonium intermediet, kita seharusnya menata ulang dengan mencocokkan substrat. Olefin ini telah ditemukan dalam reaksi eliminasi pembentukan kondisi E<sub>1</sub>.

### Mekanisme E<sub>1cB</sub>

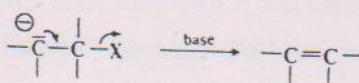
Dalam mekanisme E<sub>1</sub>, pertama X melepas kemudian H. Dalam eliminasi E<sub>2</sub> dua grup melepaskan pada waktu yang sama.

Ada tiga kemungkinan pertama H melepaskan dan kemudian X. Ini adalah proses langkah kedua, disebut mekanisme E<sub>1cB</sub> atau mekanisme karbonion, karena intermediate adalah suatu karbonion.

langkah 1



langkah 2



Nama E<sub>1cB</sub> muncul dari kenyataan bahwa konjugasi basa untuk substrat yang memberikan leaving grup. Kita dapat membedakan 3 hal:

(1). Karbonion zat lebih cepat dari pada pembentukan produk.

Langkah 1 adalah reversibel.

(2). Langkah 1 adalah langkah lambat dan pembentukan

produk lebih cepat dari pada membentuk zat karbonion kembali. Dalam hal langkah 1 essential irreversibel.

(3). Langkah 1 adalah cepat dan karbonion pergi sangat lambat untuk produk. Hal ini terjadi hanya dengan karbonion lebih stabil, ada ju-ga, langkah 1 essential irreversibel. Penemuan tingkat reak-si secara umum sangat tidak berguna, karena kasus 1 dan 2 tingkat ke dua dan berbeda atau tidak mungkin untuk membeda-kan dari mekanisme E<sub>2</sub> dalam prosedur ini.

Kita akan mengharapkan seperti yang ditemukan pada mekanisme E<sub>1cB</sub> dalam substrat yang mempunyai a) kekurangan nukleofil dan b) sebuah asam hidrogen, dan banyak penemuan mempunyai perhatian seperti substrat. Beberapa fakta yang mendukung mekanisme E<sub>1cB</sub>.

1. Langkah 1 pada mekanisme E<sub>1cB</sub> melibatkan suatu perubahan proton reversibel antara substrat dan basa. Dalam hal ini, jika deuterium ada dalam basa, kemudian didapatkan kembali dari zat yang mengandung deuterium. Penemuan ini menjadi hal biasa dalam percobaan pada Cl<sub>2</sub>C=CHCl dengan NaOD memberikan ClC=CCl. Karena reaksi di akhiri sebelum sempurna; ada deu-trium diperoleh olifin. Hasil mirip yang ditemukan untuk penta halo etana. Substrat ini relatif asam. Dalam kedua hal withdrawing elektron halo-gen menarik hidrogen asam dalam hal tri Cloro etylen adalah faktor adisi dimana sebuah hidrogen pada suatu karbon sp<sup>2</sup> lebih asam dari pada sp<sup>3</sup>. Jadi mekanisme E<sub>1cB</sub> lebih mirip seperti eliminasi hasil ikatan rangkap tiga dari pada dalam membentuk ikatan rangkap dua. Mekanisme E<sub>1cB</sub> lain seharusnya menjadi reaksi dalam substrat seperti PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, karena karbonion distabilkan oleh resonansi dengan grup phenil. Na-mun demikian bukan deuterium yang ditemukan disini. Jika tipe ini untuk menunjukkan fakta bahwa mekanisme E<sub>1cB</sub> dapat disimpulkan sungguh

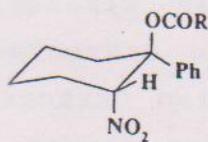
aneh. ankan bahwa seluruh basa mengalami reaksi Yang terakhir untuk eliminasi hasil ikatan rangkap C=C. Itu telah keluar bahwa terjadi perubahan deuterium adalah menggantikan, mekanisme tidak perlu menjadi  $E_{1cB}$  karena pengubahan dapat terjadi tanpa memerlukan karbonion menjadi spesi yang kehilangan leaving grup. Meskipun titik ini secara formal betul. Dalam praktek sukar untuk dilihat bagaimana hal ini dapat terjadi. Sebuah karbonion dapat kehilangan nukleofil lebih mudah dari pada substrat.

3. Kita telah meramalkan bahwa mekanisme  $E_{1cB}$  akan mirip se-perti yang ditemukan dengan substrat yang mengandung asam hidrogen dan kekurangan leaving grup. Senyawa-senyawa se-per-ti  $ZCH_2CH_2OPh$  dimana Z adalah withdrawing elektron grup. (seperti  $NO_2$ ,  $SMe_2^+$ ,  $CN$ ,  $COOR$ , dsb) menjadi kategori ini, karena  $OPh$  adalah sangat kekurangan leaving grup. Fakta ini menunjukkan bahwa mekanisme disini melakukan  $E_{1cB}$ .

Efek isotop untuk mengukur  $MeSOCD_2-CH_2OPh$  dan  $Me_2SCD_2CH_2OPh$  dengan  $NaOD$  dalam  $D_2O$  kira-kira 0,7. Hal ini sesuai dengan mekanisme  $E_{1cB}$ , ( kasus 1 atau 3, dipikirkan dalam sistem ini kasus 1 lebih sering) tetapi tidak sesuai dengan meka-nisme  $E_2$  dimana untuk efek isotop barangkali 5 yang diha-rapkan. Kenyataan bahwa  $KH/KD$  berkurang dengan nilai 1 yang mendukung pelarut dan kedua efek isotop. Fakta lain untuk suatu mekanisme  $E_{1cB}$  dalam sistem yang berubah identitas Z efeknya telah didramatisasi pada kecepatan relatif: sebuah rentang  $10^{11}$  antara  $NO_2$  dan  $COO^-$ . Catatan bahwa elimiasi dari zat-zat tipe  $RCOCH_2CH_2Y$  adalah tipe pembalikan adisi Michael menjadi ikatan C=C. Kita telah melihat bahwa (hal 678) adisi ini meliputi pemecahan inisial oleh nukleopil Y dan selanjutnya pemecahan oleh proton. Jadi permulaan kehilangan sebuah proton dari zat-zat tipe ini adalah sesuai dengan prinsip mikroskopik reversibel

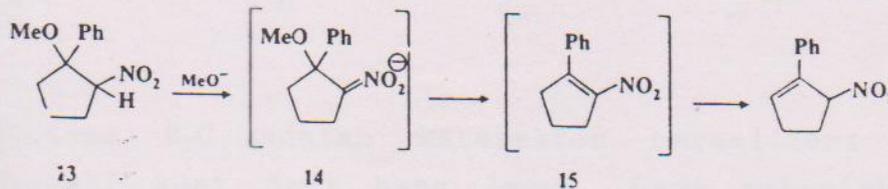
Disarankan bahwa seluruh basa mengalami reaksi eliminasi di mana proton diaktifkan oleh kekuatan elektron withdrawing grup, diproses oleh mekanisme carbanion. Dapat pula diingat-kan pada pembentukan benzyne dapat juga terjadi oleh proses ini. *ng seperti*

3. Pada 3 kasus mekanisme E1cB satu hal yang paling sulit untuk membedakan dari E<sub>2</sub> adalah kasus 2. Salah satu cara un-tuk membuat jarak adalah mempelajari perubahan efek leaving grup seperti mengubah efek pada reaksi E<sub>2</sub> ( karena ikatan C-X dalam langkah penentuan kecepatan), tetapi tidak dalam kasus 2 untuk mekanisme E1cB. Perubahan leaving grup dalam eliminasi dari 12, dari R = Me ke R = CH<sub>2</sub>Br, hanya diha-silkan ambang aselerasi yang banyak kehilangan untuk meka-nisme E<sub>2</sub>. Catatan bahwa dalam substrat, pembentukan car-banion sangat kuat baik karena kekuatan oleh withdrawing grup nitro. *jika dicoba dengan basa lemah seperti Cl<sup>-</sup> dalam pelarut*

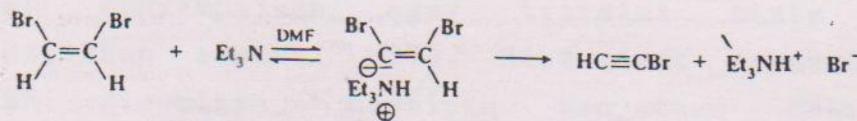


12

4. Sebagai contoh mekanisme E1cB telah ditemukan dengan zat 13, yang jika dicobakan dengan ion metoksida mengalami eli-minasi menjadi 15, yang tidak stabil dengan kondisi reaksi dan penyusunan ulang seperti yang ditunjukkan. Diantara fak-ta untuk tujuan mekanisme dalam hal kinetik dan hasil efek isotop, sama baiknya <sup>dengan</sup> deteksi spektro (14)



Karakterisasi dengan basa kuat (18) ada transisi state yang ekstrem. Fakta adisi untuk mekanisme E<sub>2</sub>C adalah 5. Dalam banyak eliminasi untuk bentuk ikatan C=O dan C≡N langkah permulaan adalah kehilangan grup positif dari Oksi-gen atau Nitrogen, ini dipandang seperti proses E1cB.

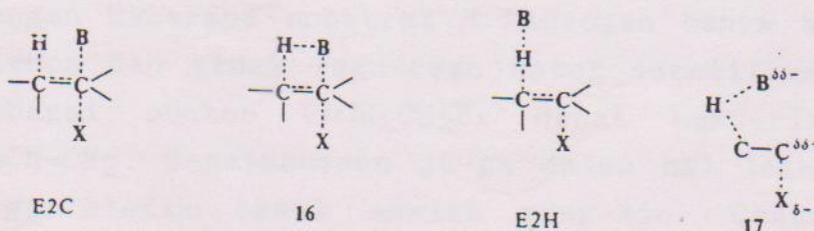


reaksi eliminasi ada yang dikarakterisasi oleh pemecahan tingkat dua oleh basa lemah.

### Mekanisme E<sub>2</sub>C

Alkil halida dan tosilat mengalami eliminasi E<sub>2</sub> lebih cepat jika dicoba dengan basa lemah seperti Cl<sup>-</sup> dalam pelarut polar aprotik atau PhS<sup>-</sup> dibandingkan yang biasanya E<sub>2</sub> menggunakan basa kuat seperti RO<sup>-</sup> dalam ROH. Untuk menerangkan hal ini Parker dan pembantunya mengusulkan ada sebuah spektrum transisi state E<sub>2</sub> di mana basa mungkin berinteraksi di dalam transisi state dengan karbon α sama baiknya dengan hidrogen β. Pada 1 dan lain dari spektrum ini adalah mekanisme (E<sub>2</sub>C) yang dalam transisi state, basa berinteraksi dengan karbon.

Orientasi untuk ikatan rangkap.



Mekanisme E<sub>2</sub>C adalah katarakter normalisasi oleh nukleopil kuat dari basa lemah. Pada mekanisme E<sub>2</sub> normal, disebut E<sub>2</sub>H untuk membedakan E<sub>2</sub>C.

Karakterisasi dengan basa kuat (16) ada transisi state yang extrem. Fakta adisi untuk mekanisme  $E_2C$  adalah turunan dari pertimbangan persamaan Bronsted dari pengaruh substrat, dari efek isotop dan dari efek kecepatan pelarut.

Bagaimanapun juga mekanisme  $E_2C$  telah dikritik dan telah di puaskan bahwa semua hasil eksperimen dapat diterangkan dengan mekanisme  $E_2$  normal. Mc Lennan telah menyampaikan agar transisi state dapat ditunjukkan seperti (17). Mekanisme pasangan ion telah diusulkan, meskipun kenyataan mekanisme melibatkan sebuah kontroversi, tidak ragu-ragu pada reaksi eliminasi ada yang dikarakterisasi oleh pemecahan tingkat dua oleh basa lemah.

Reaksi juga telah mengikuti karakteristik umum

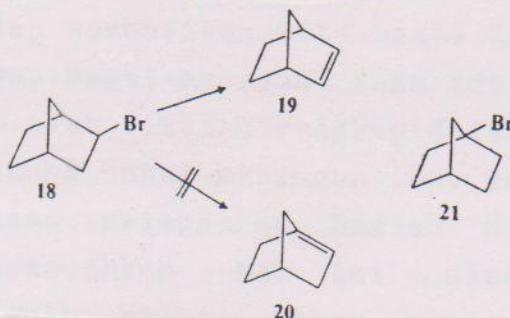
- (1) Mereka adalah leaving group yang baik.
- (2) Mereka pelaut polar a protik
- (3) Tingkat reaktivitas: tersier > sekunder > primer, yang berlawanan dengan  $E_2$  normal.
- (4) Eliminasi biasanya anti, tetapi dalam sistem cyclohexyl, sebuah di equatorial eliminasi anti kira-kira dapat baik seperti sebuah axial eliminasi anti
- (5) mereka mengikuti aturan Zaitsev's di mana tidak konflik dengan harapan eliminasi.

#### **Orientasi untuk ikatan rangkap.**

Dengan beberapa substrat  $\beta$  Hidrogen hanya ada pada 1 karbon dan tidak ragu-ragu untuk identifikasi hasil. Sebagai contoh  $PhCH_2CH_2Br$  dapat memberikan hanya  $PhCH=CH_2$ . Bagaimanapun juga dalam hal lain dua atau tiga olefin hasil adalah mungkin. Contoh sebuah senyawa sec. butyl dapat memberikan 1 butena atau 2 butena lain. Ada beberapa aturan yang cocok untuk meramalkan, dalam beberapa bentuk hasil utama.

1. Tidak ada zat dalam mekanismenya, suatu ikatan rangkap tidak dapat melompat ke cincin carbon yang

tidak kurang adalah cukup besar. Arti untuk contoh tidak hanya 18 memberikan 19 dan tidak 20, tetapi juga 21 tidak melalui eliminasi.



2. tidak ada zat dengan mekanisme, jika ada ikatan rangkap (C=C atau C=O) telah ada dalam molekul yang dapat dikonyugasi dengan ikatan rangkap baru, kemudian hasil konyugasi biasanya menonjol, kadang-kadang terjadi stereokimia yang tidak baik.

3. Dalam mekanisme  $E_1$  leaving grup melepaskan sebelum membuat arah ikatan rangkap baru. Maka arah menentukan mungkin hampir samasekali ke stabilitas relatif untuk dua atau tiga olefin, seperti melakukan aturan Saytzev's adalah konjugasi dengan dua cincin. Status aturan ini bahwa ikatan rangkap sebagian besar menghindari substitusi Carbon sangat tinggi. Senyawa sec. butyl memberikan 2 butena dan 1 butena dan 3 Bromo 2-3 di metyl penthana memberikan 2,3 di metyl 2-pentena dan lainnya 3,4 di methyl 2-pentena atau 2-ethyl 3 methyl -1-butena. Jadi aturan Saytzev's meramalkan bahwa olefin utama dibentuk akan menjadi satu jumlah yang sangat besar kemungkinannya, grup alkil pada karbon C=C dan hal ini kebanyakan ditemukan.

Dari data panas pembakaran ditunjukkan bahwa stabilitas olefin naik dengan substitusi alkil, walaupun ini akan menjadi dugaan. Penjelasan tentang hyper konyugasi untuk eliminasi  $E_1$  aturan Saytzev's menentukan orientasi, leaving grup adalah netral atau

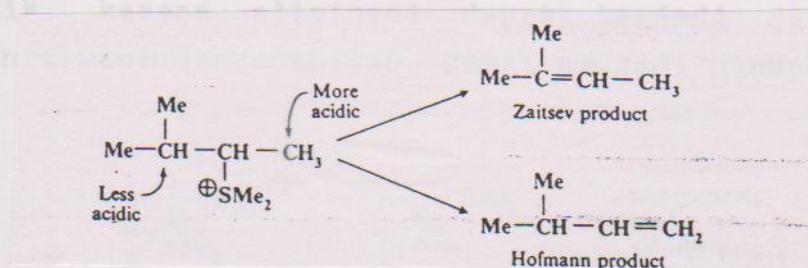
positip, karena telah disebutkan, leaving grup tidak memilih arah. Pernyataan ini tidak dipakai untuk eliminasi E<sub>2</sub> dan mungkin telah dimengerti disini, berlawanan dengan hasilnya, bahwa eliminasi E<sub>1</sub> Me<sub>2</sub>CHCHMeS<sup>+</sup>Me<sub>2</sub> memberikan 91% hasil Saytzev's dan 9% untuk lainnya. Bagai-manapun juga ada hal dalam efek leaving grup arah ikatan rangkap dalam eliminasi E<sub>1</sub>. Mungkin didukung untuk pasangan ion, yang leaving grup tidak sempurna melepaskan bagian Hidrogen. Aturan Saytzev's memecahkan hal ini dimana hasil non Saytzev's lebih stabil untuk alasan sterik. Jadi elimi-nasi E<sub>1</sub> untuk 2,4,4,tri methyl 2 khloro pentana Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CMeCl memberikan 81% Me<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CMe=CH<sub>2</sub> dan 19% Me<sub>3</sub>CCH=Me<sub>2</sub>. Kemudian kurang stabil daripada pembentukan karena grup metil mempunyai cis untuk grup t butil. Kejadian ini lebih kuat, contoh efek ini telah ditemukan dalam hal 1.2 diphenil 2-X propana PhMeC<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>Ph di mana E<sub>1</sub> atau eliminasi E<sub>1</sub> telah dilaporkan memberikan 50% CH<sub>2</sub>=CPhCH<sub>2</sub> meskipun kenyataan bahwa ikatan rangkap untuk hasil Zaitsev's (PhMeC=CHPh) adalah konjugasi, dengan dua cincin benzena. Me<sub>2</sub>CH terjadi jika ada leaving grup netral.

4. Untuk mekanisme anti E<sub>2</sub> sebuah proton trans diperlukan, dan jika ini tidak sesuai hanya satu arah, yang jalan ikatan rangkap akan dibentuk. dikarenakan rotasi bebas dalam sistem a siklik, faktor ini hanya dalam sistem siklik. Di mana β hidrogen trans tidak sesuai pada dua atau tiga karbon, dua tipe sebelumnya telah ditemukan, tergantung pada struktur substrat dan leaving grup alam. Beberapa senyawa mengikuti aturan Zeitsev's dan memberikan bentuk utama dengan pengganti olefin yang sangat tinggi, tetapi yang lain mengikuti aturan Hofman's : ikatan rangkap terjadi terutama pada pengganti atom carbon tertinggi. Dapat dibuat pernyataan umum yang telah diketahui. Dalam banyak hal, senyawa mengandung leaving grup tidak bermuatan

mengikuti aturan Saytzev's seperti eliminasi E<sub>1</sub>, bukan struktur zat substrat. Bagai manapun juga eliminasi dari senyawa dengan leaving grup bermuatan seperti : NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, SR<sub>2</sub><sup>+</sup>, mengikuti aturan Hoffman's, jika substrat adalah asiklik tetapi aturan Saytzev's karena leaving grup yang diserang pada cincin beranggota 6.

Banyak pekerja telah memutuskan untuk meneliti alasan untuk membedakan dalam orientasi karena orientasi Saytsev's hampir selalu memberikan isomer secara termodinamika lebih stabil, yang memerlukan penjelasan mengapa beberapa kurang stabil hasil utama Hoffmann. Tiga penjelasan telah menawarkan untuk mengubah dalam orientasi system asiklik dengan merubah nukleofil dari tak bermuatan ke bermuatan.

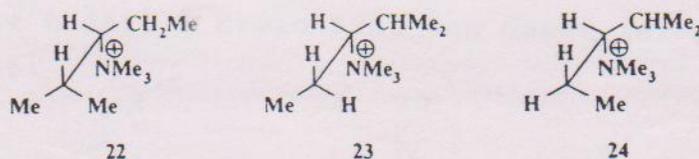
Pertama oleh "Hughes dan Ingold" adalah bahwa orientasi Hoffmann disebabkan oleh kenyataan bahwa keasaman β Hidrogen menurun oleh adanya donating elektron grup alkil. Sebagai contoh kondisi E<sub>2</sub> Me<sub>2</sub>CHCHMe<sup>+</sup>SMe<sub>2</sub> memberikan banyak hasil Hoffmann, dan lebih asam Hidrogen yang dipindahkan oleh ba-sa. Tentunya Hidrogen CH<sub>3</sub> akan masih menjadi asam dan pada Hidrogen Me<sub>2</sub>CH terjadi jika ada leaving grup netral ,



Tetapi penjelasan Hughes dan Ingold bahwa keasaman zat dengan muatan dan tidak dengan leaving grup netral karena grup bermuatan mendesak suatu kekuatan withdrawing elektron, membuat perbedaan dalam keasaman lebih manifes dari pada withdrawing elektron grup netral.

"Penjelasan Bunnett" mirip. Termasuk ini, mengubah

ditentukan dimana ada sebuah withdrawing elektron grup leaving grup positif sebab mekanisme untuk menghindari perubahan E<sub>1cB</sub> berakhir untuk spektrum dimana ada banyak ikatan C-H putus dalam menentukan langkah kecepatan reaksi dan dimana konsekuensinya keasaman sangat penting. Lain halnya, pen-jelasan ketiga, oleh HC Brown. Sangat berbeda. Gambar ini efek field tidak penting dan perbedaannya dalam orientasi adalah sangat besar efek sterik disebabkan oleh kenyataan bahwa grup bermuatan biasanya lebih besar dari pada netral pertama kali. Grup CH<sub>3</sub> lebih terbuka menyerang dari pada grup CH<sub>2</sub>R dan grup CHR<sub>2</sub> masih kurang mudah diserang. Dalam adisi, efek eklip lebih penting dengan menaikkan substitusi. Sebagai contoh, kita pertimbangkan hal Me<sub>2</sub>CHCH(NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>)CH<sub>2</sub>Me hanya ada konformasi (22) terkenal eliminasi Saytzev's dimana sebuah Hidrogen trans untuk leaving grup dan konformasi ini paling tidak stabil, 1. karena grup methyl dan bukan Hidrogen diantara dua grup buthyl CH<sub>2</sub>Me dan NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>, lainnya eliminasi Hoffmann ada dua konformasi dengan trans Hidrogen dan lainnya paling stabil, karena grup CHMe<sub>2</sub> diantara 2 Hidrogen. Dalam molekul dengan sebuah grup CH<sub>3</sub>, situasi masih lebih baik, karena eliminasi dapat terjadi dari banyak konformasi dan sembilan dapat menjadi gausch. olefin diperoleh. Bagaimanapun juga satu yang baik sering ditentukan oleh efek eklip untuk contoh eliminasi saytzev sebagai



5. Hanya sedikit penemuan pada orientasi eliminasi Syn telah dikeluarkan tetapi ini ditunjukkan orientasi Hoffmann sangat baik melebihi Saytzev's.
6. Dalam mekanisme umumnya persamaan reaksi hanya

ditemukan dimana ada sebuah withdrawing elektron grup dan posisi  $\beta$  dan yang melepaskan ikatan rangkap.

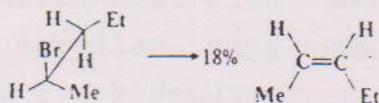
7. Telah dimengerti, reaksi  $E_2C$  menunjukkan kekuatan lebih dulu untuk orientasi Saytzev's. Dalam beberapa hal dapat digunakan untuk preparat. Contoh, senyawa  $PhCH_2CHOTsCHMe_2$  memberikan kira-kira 98%  $PhCH=CHCHMe_2$  untuk penggunaan kondisi reaksi  $E_2$ . Lain hal ikatan rangkap melepaskan sisi dengan kelebihan Hidrogen, sebab pada sisi itu akan dapat berkonyugasi dengan cincin benzena. Bagaimanapun juga dengan basa lemah  $Bu_2N^+Br$  dalam aseton hasil Saytzev's  $PhCH_2CH=CMe_2$  dibentuk dalam  $90^\circ$  luasnya.

### Orientasi sterik pada ikatan rangkap

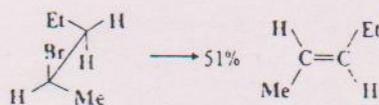
Jika eliminasi diganti pada senyawa bentuk  $CH_3-CABX$  atau  $CHAB-CGX$ , olefin baru tidak mempunyai isomer cis-trans, tetapi untuk senyawa bentuk  $CHEG-CABX$  (E dan G) bukan H (25) dan  $CH_2E-CABX$  (26) isomer cis trans adalah mungkin. Jika mekanisme anti  $E_2$  dalam perjalanan (25) memberikan isomer muncul dari orientasi trans X dan H dan kita dapat melihat sebelum sebuah senyawa erythro memberikan olefin cis dan senyawa treo memberikan olefin trans. Untuk (26) dua konformasi adalah mungkin untuk transisi state. Ini menunjukkan perbedaan isomer, dan kedua olefin diperoleh. Bagaimanapun juga satu yang baik sering ditentukan oleh efek eklip untuk contoh eliminasi saytzev's dari 2 Bromo pentana dapat terjadi sebagai berikut:



25



27



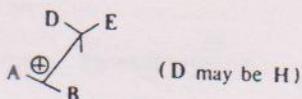
28

23

### Reaksi-reaksi

Bagaimanapun juga dalam (27) grup ethyl diantara Br dan Me, sementara dalam (28) diantara Br dan H. Ini artinya bahwa (28) lebih stabil. Kebanyakan eliminasi seharusnya terjadi dari konformasi. Ini adalah perbuatan yang terjadi, dan 51% isomer trans dibentuk dan 18% cis ( hasil Hoffmann ) efek ini menjadi lebih besar dengan naiknya sisi A,B, dan E.

Bagaimanapun juga efek eklip tidak hanya faktor yang mempe-ngaruhi perbandingan cis/trans dalam eliminasi anti E<sub>2</sub>. Fak-tor lain leaving grup alam, basa , pelarut dan substrat. Belum seluruh efek dimengerti sempurna. Untuk eliminasi Syn E<sub>2</sub>, kita telah melihat pembentukan olefin trans seharusnya menjadi sangat besar untuk isomer cis karena efek eklip. Se-suai dengan ini sangat tinggi perbandingan trans/cis lebih tinggi dari pada yang diharapkan pada dasarnya untuk elimi-nasi Syn untuk ion 5 decyl tri methyl ammonium. Untuk eliminasi E<sub>1</sub>, jika ada ion karbonium bebas:



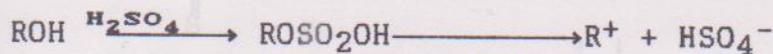
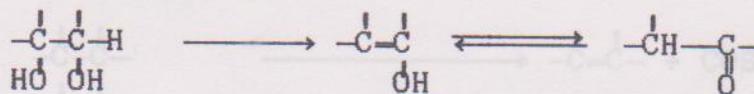
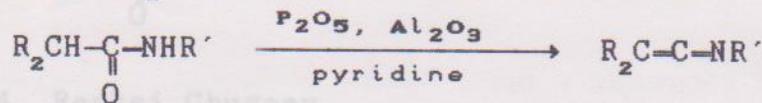
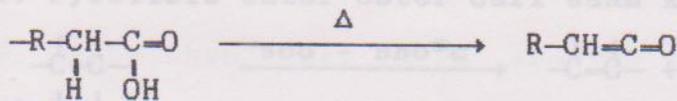
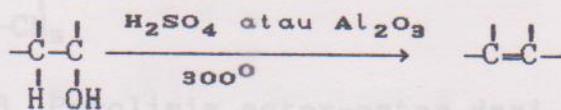
Kemudian rotasi bebas, dan tidak ada zat yang geometrinya untuk senyawa umum, situasi lebih stabil satu lebih besar dari pada pasangan D-E adalah berlawanan lebih kecil dari

A-B, dan olefin terbentuk. Jika ion karbonium tidak bebas sempurna. Kemudian yang ada hasil type E<sub>2</sub> dibentuk juga jika cocok dengan grup tetangga ada, ada efek grup tetangga, dan mempengaruhi perbandingan cis dan trans olefin.

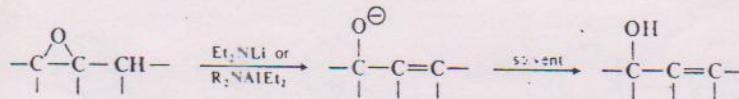
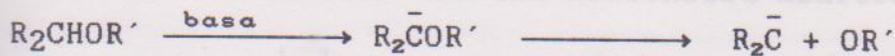
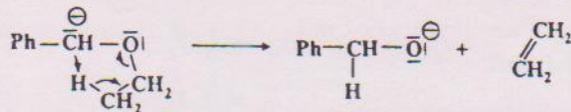
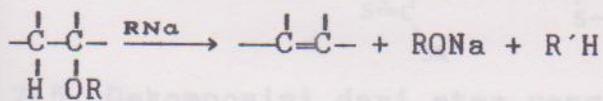
## Reaksi-reaksi

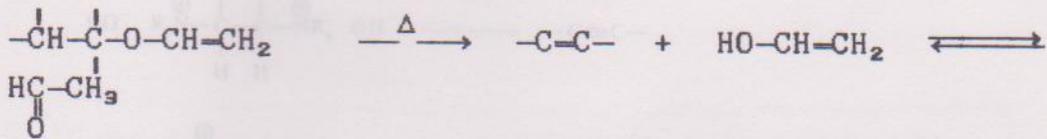
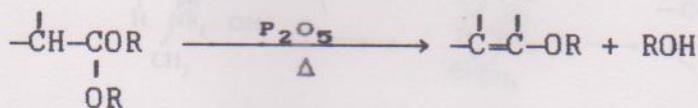
### Reaksi Hydrogen dari satu sisi

#### 7.1. Dehidrasi alkohol

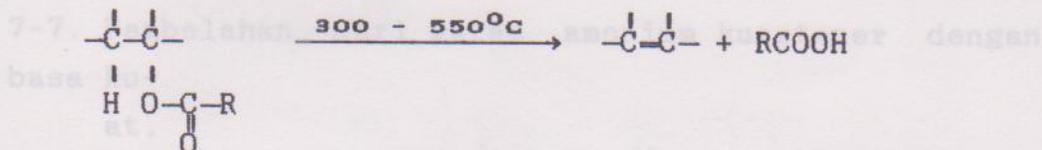


#### 7.2. Pembelahan ether menjadi olefin

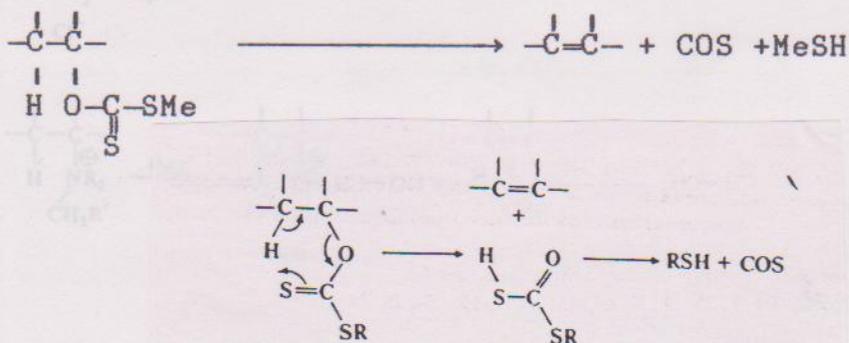




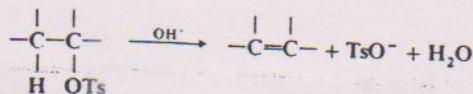
7-3. Pyrolysis ester-ester dari asam karboksilat.



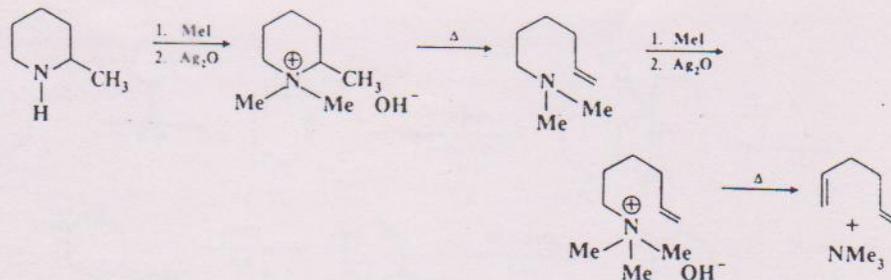
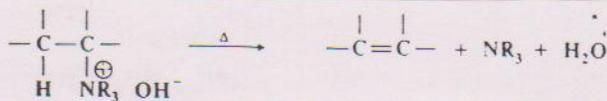
7-4. Reaksi Chugaev.

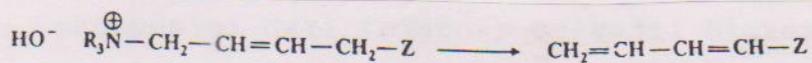
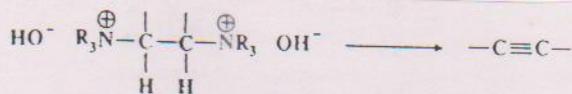
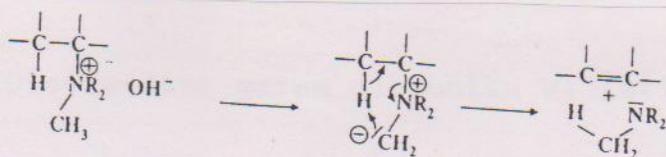


7-5. Dekomposisi dari eter yang lain.

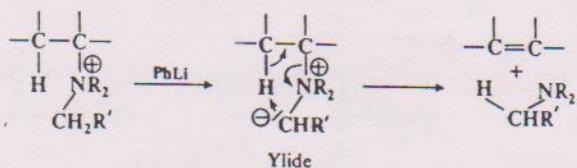
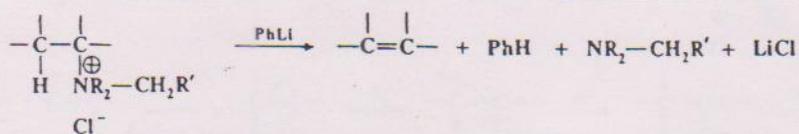


7-6. Pembelahan dari amonium hidroksida kuartener.

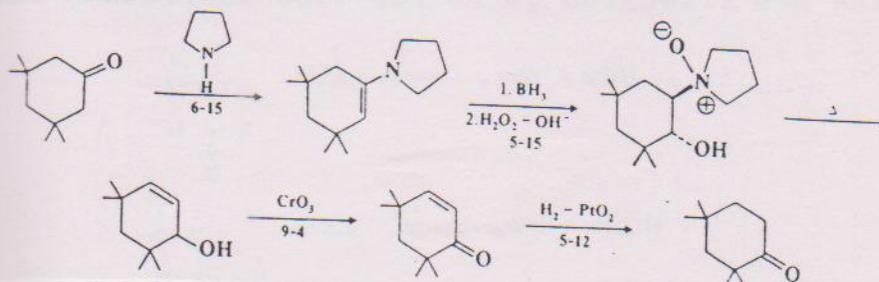
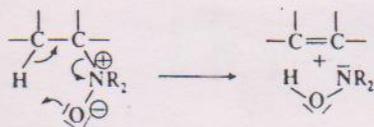
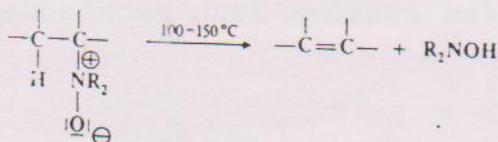




7-7. Pembelahan dari garam amonium kuartener dengan basa kuat.



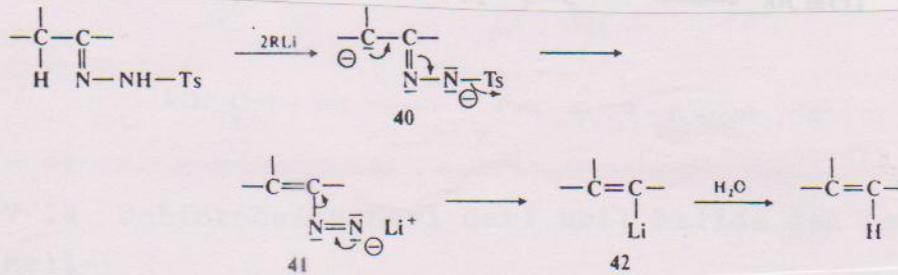
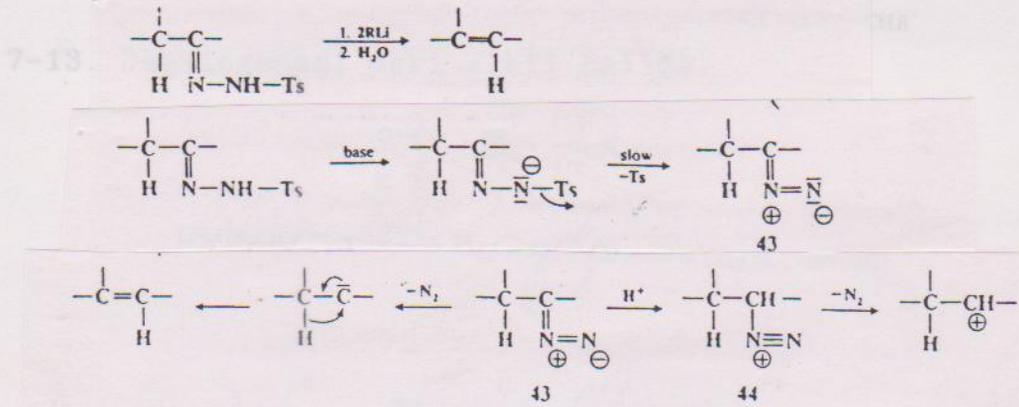
7-8. Pembelahan amin oksida.



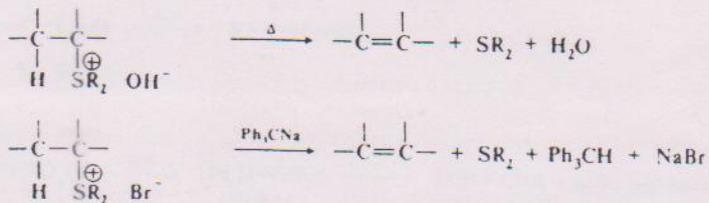
7-9. Olefin dari garam diazonium alifatik.



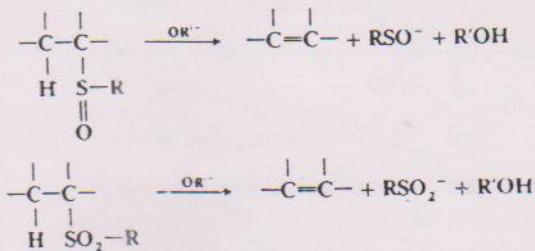
7-10. Dekomposisi dari toluen-*p*-sulvonil hidrazon.

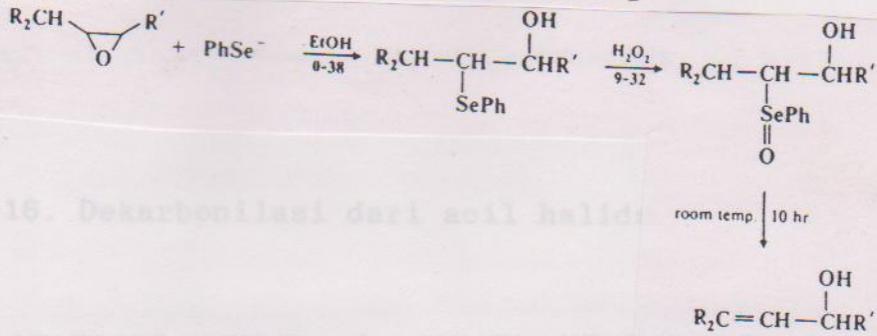
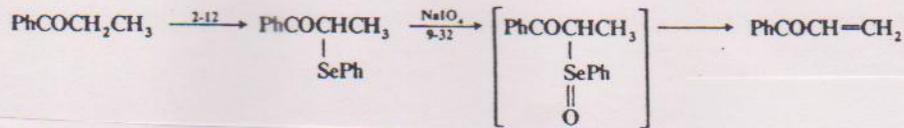


7-11. Pembelahan dari senyawa sulfonium.



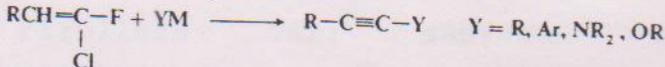
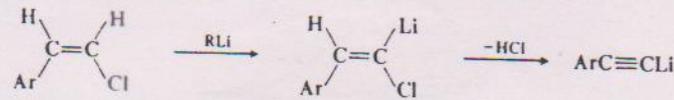
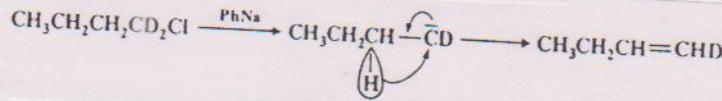
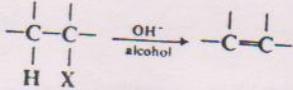
7-12. Pembelahan dari sulfoxid, selenoxid dan sulfon.



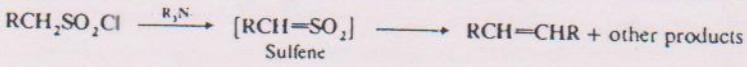
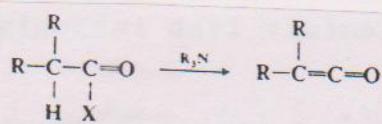


7-16. Dekarbonilasi dari acil halida

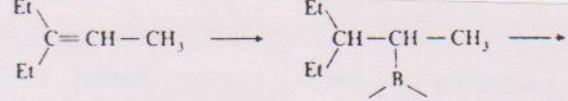
7-13. Dehalogenasi dari alkil halida.



7-14. Dehidrohalogenasi dari acil halida dan sulfonil halida.



7-15. Eliminasi dari boran.



50

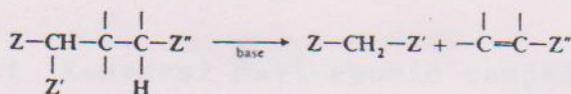
51



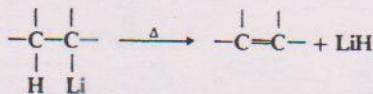
7-16. Dekarbonilasi dari acil halida.



7-17. Pembalikan dari reaksi Michael

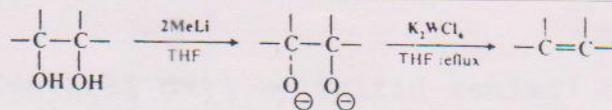


7-18. Pirolisis dari senyawa alkali-metal organometalik.

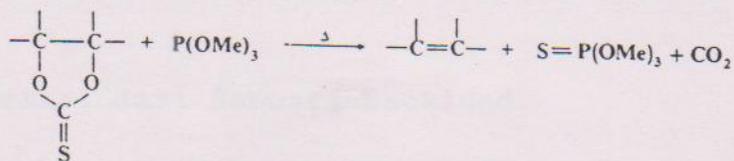


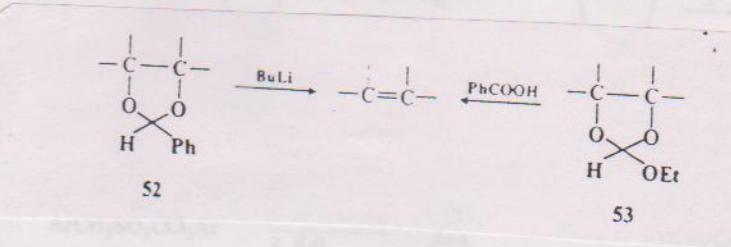
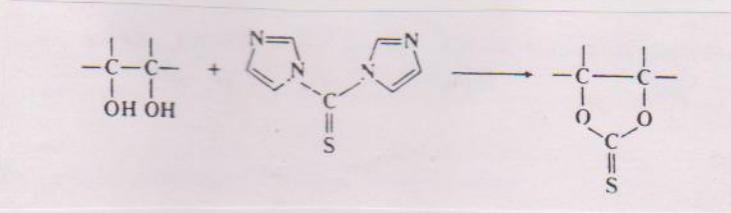
B. Reaksi di mana leaving atom lainya hidrogen

7-19. Deoksigenasi dari visinal diol.

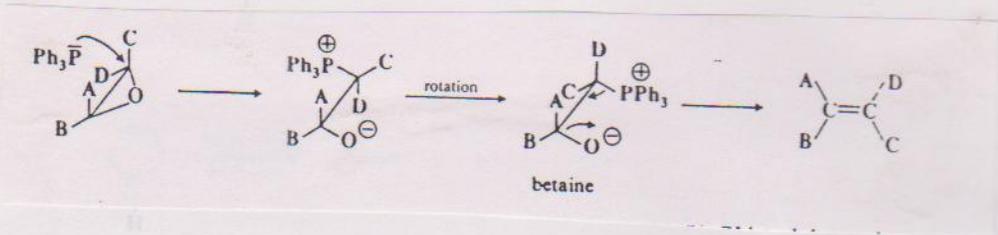
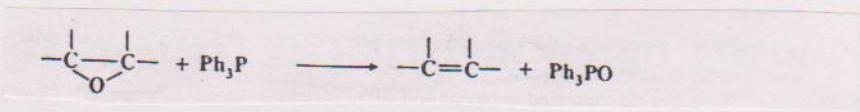


7-20. Pembelahan dari thionokarbonat siklis.

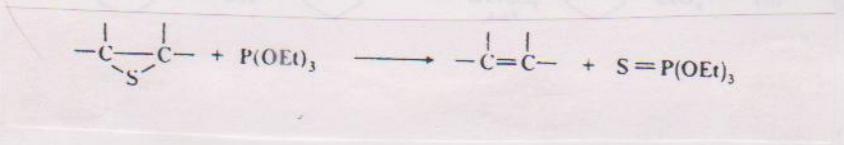




7-21. Konversi dari epoxid menjadi olefin.

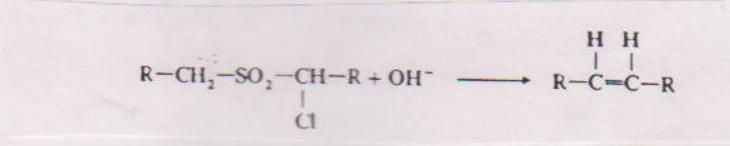


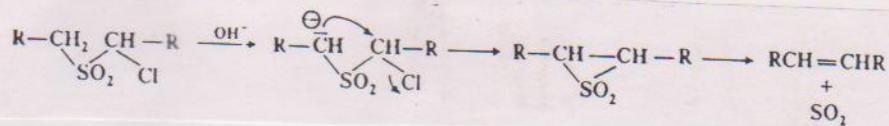
7-22. Konversi dari episulfid menjadi olefin.



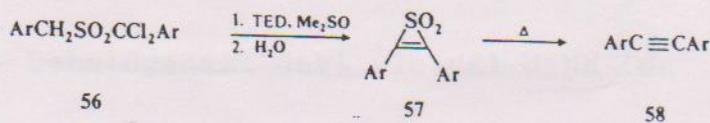
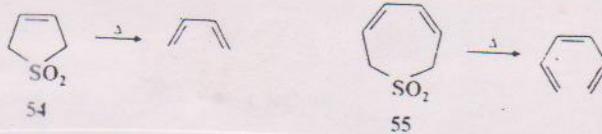
7-25. Konversi dari senyawa dinitro vicinal menjadi olefin.

7-23. Reaksi dari Ramberg-Bäcklund.

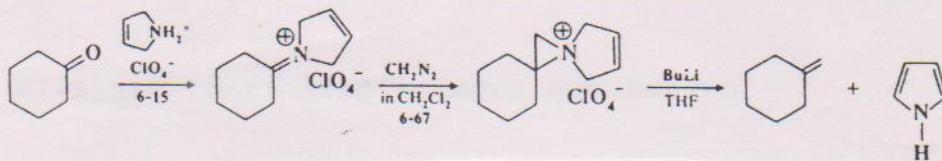
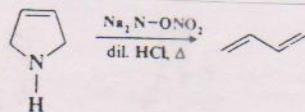
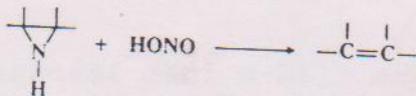




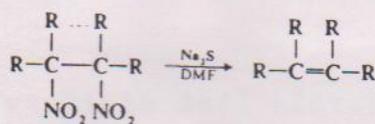
7-28. Konversi dari dihidrazon menjadi alkin.



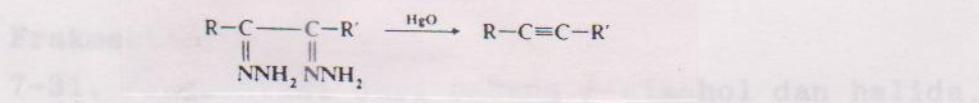
7-24. Konversi dari aziridin menjadi olefin.



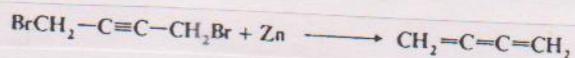
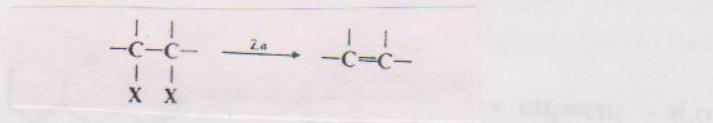
7-25. Konversi dari senyawa dinitro vicinal menjadi olefin.



7-26. Konversi dari dihidrazon menjadi alkin.

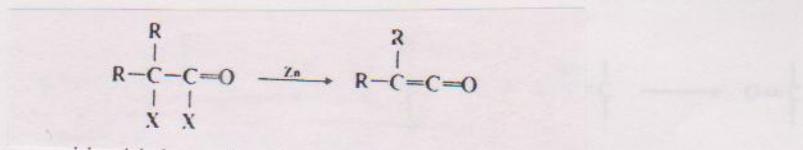


7-27. Dehalogenasi dari vicinal dihalida.

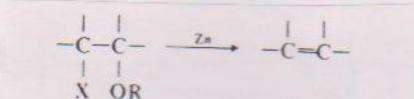


7-28. Dehalogenasi dari  $\alpha$ -halo acil halida.

7-32. Fragmentasi dari  $\gamma$ -asino dan  $\gamma$ -hidroksi halida.

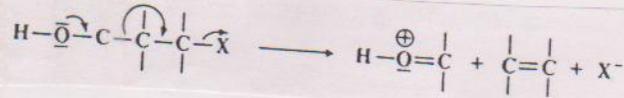
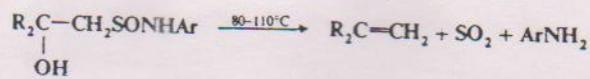


7-29. Eliminasi dari grup halogen dan hetero.



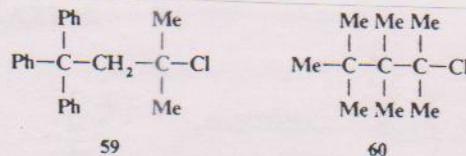
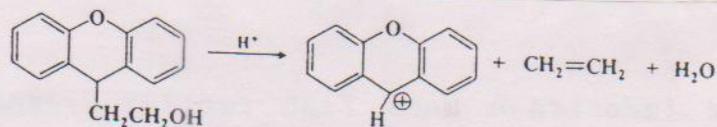
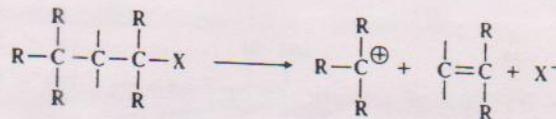
7-33. Fragmentasi dari garam  $\beta$ -halo asam akrilat.

7-30. Pyrolysis dari hidroksi sulfonamid.

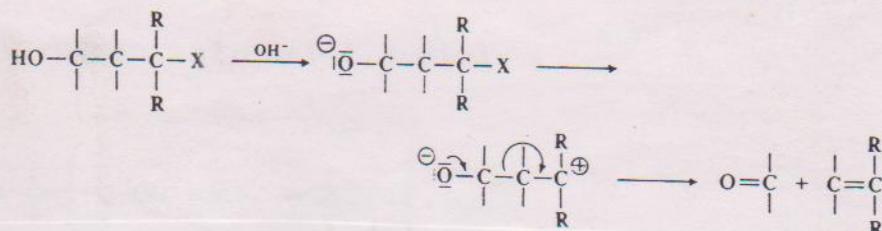
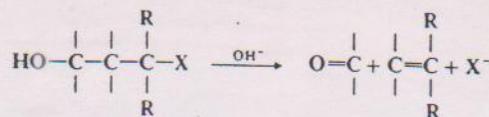
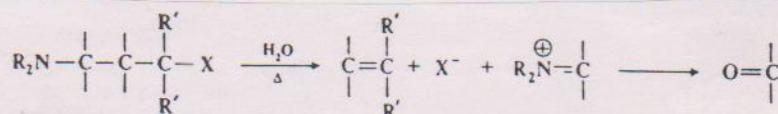


### Frakmentasi

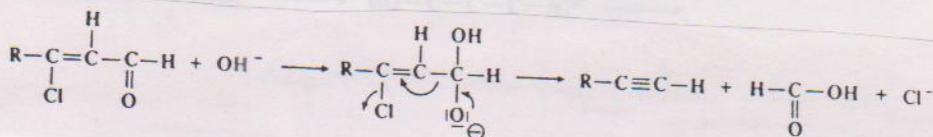
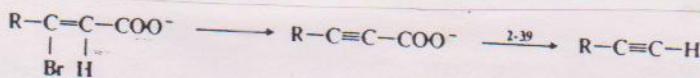
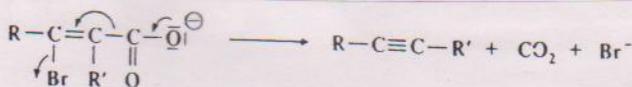
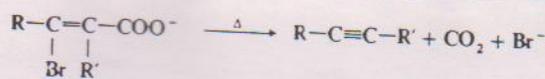
7-31. Fragmentasi dari cabang  $\gamma$ -alkohol dan halida.



7-32. Fragmentasi dari  $\gamma$ -amino dan  $\gamma$ -hidroksi halida.



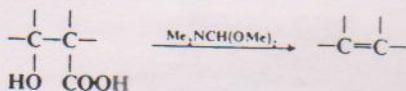
7-33. Fragmentasi dari garam  $\beta$ -halo asam akrilat.



7-36. Fragmentasi dari  $\alpha,\beta$ -epoksi hidrazon.

7-34 Dekarboksilasi dari asam  $\beta$ -hidroksi karboksilat dan

$\beta$ -lakton

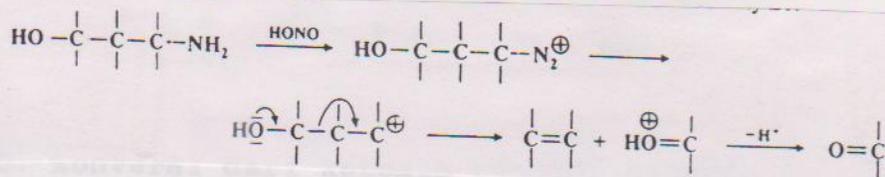
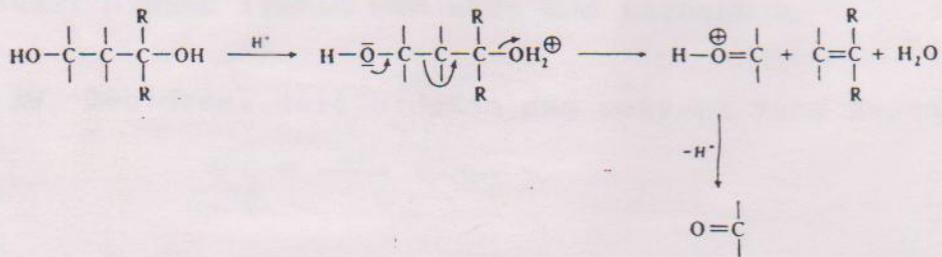


7-37. Lihat reaksi 5-51.

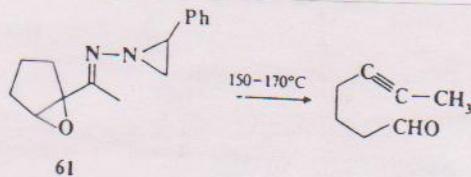
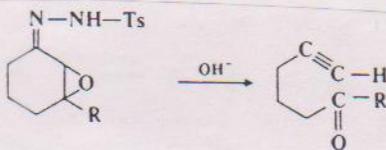
7-38. Eliminasi CO dan CO<sub>2</sub> dari senyawa bridge bisiklis.

7-35. Fragmentasi dari 1,3-diol.



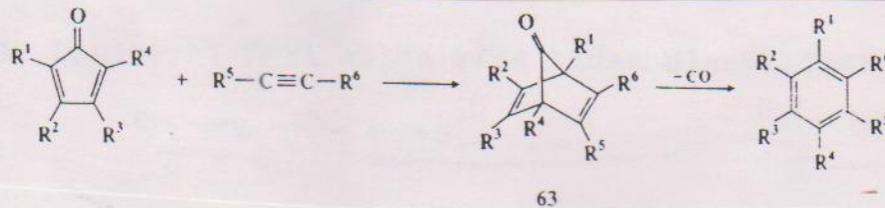
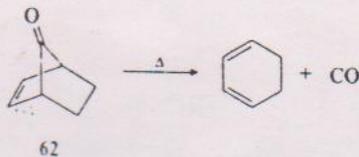


7-36. Fragmentasi dari  $\alpha,\beta$ -epoksi hidrazon.



7-37. Lihat reaksi 5-51.

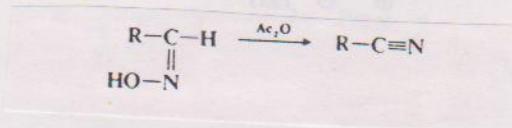
7-38. Eliminasi CO dan CO<sub>2</sub> dari senyawa bridgea bisiklis.



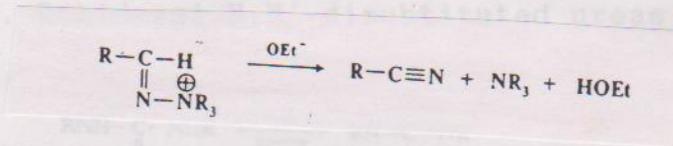
Reaksi dimana ikatan C≡N atau C=N terbentuk.

7-42. Konversi dari N-alkilformamid menjadi isonitril.

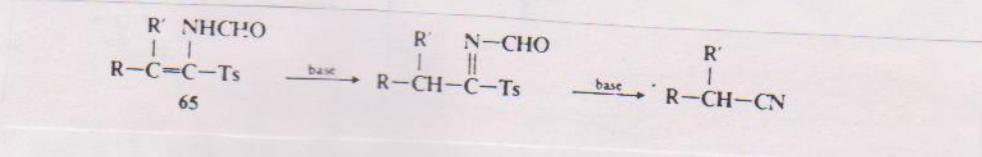
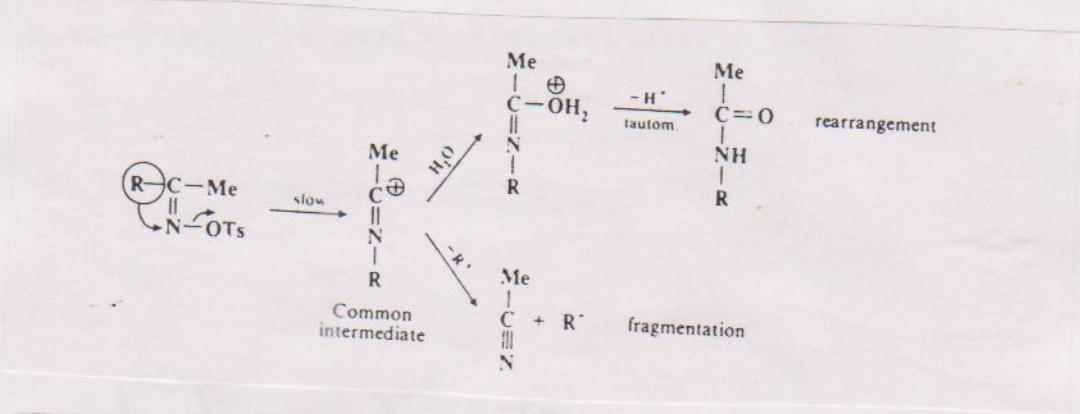
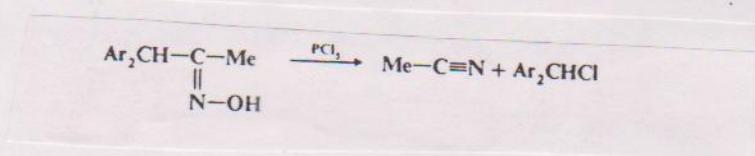
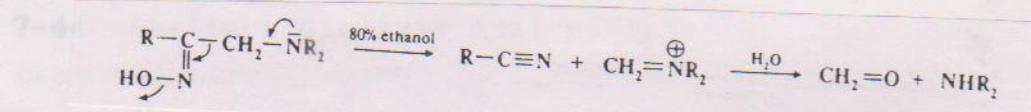
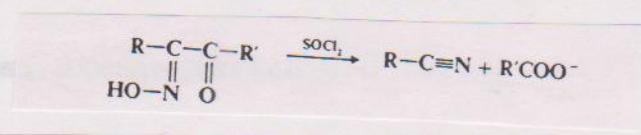
7-39. Dehidrasi dari aldoksim dan senyawa yang sejenis.



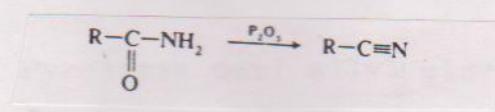
7-43. Konversi dari N-alkilformamid menjadi isonitril dan thiourea.

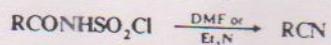


7-40. Konversi dari ketoxim menjadi nitril.

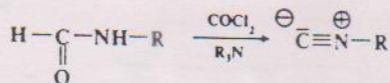


7-41. Dehidrasi dari amida yang tidak disubstitusi.

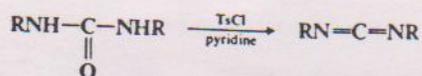




7-42. Konversi dari N-alkilformamid menjadi isonitril.

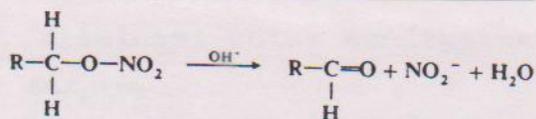


7-43. Dehidrasi N,N'-disubstituted ureas dan thiourea.

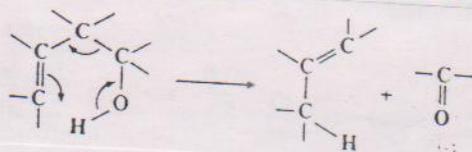
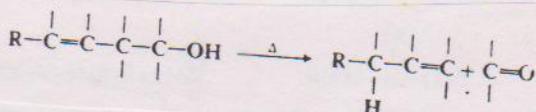


Reaksi dimana ikatan C=O terbentuk.

7-44. Akalin hidrolisis dari nitrat.



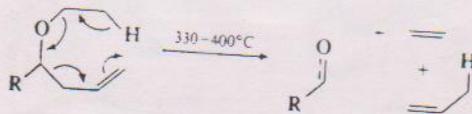
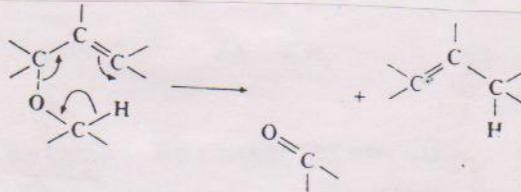
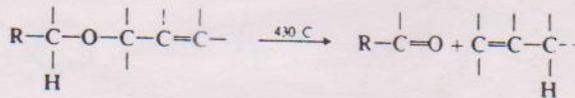
7-45. Pyrolysis dari  $\beta$ -hidroksi olefin.



Reaksi ekstrusi.

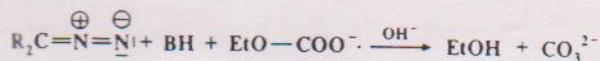
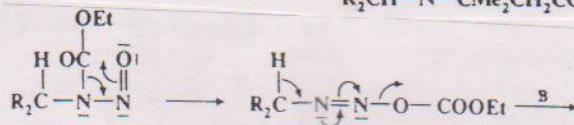
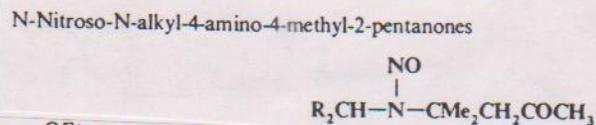
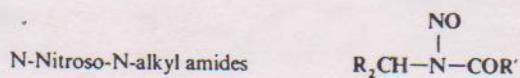
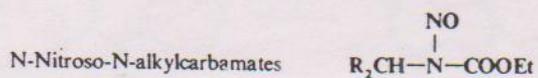
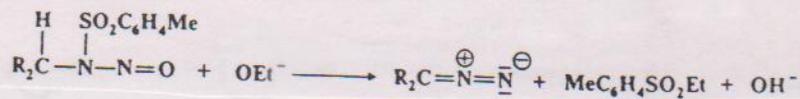
7-48. Ekstrusi  $\text{N}_2$  dari pyrazolis, pyrazol, dan triazolin.

7-46. Pyrolysis dari allyl eter.



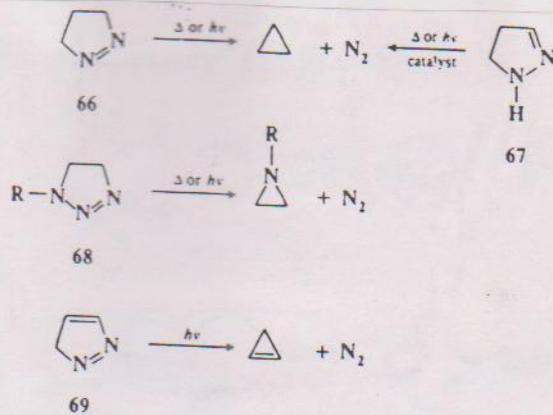
Reaksi dimana ikatan N=N terbentuk.

7-47. Eliminasi untuk mendapatkan diazoalkan.

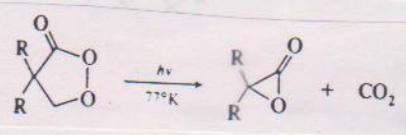
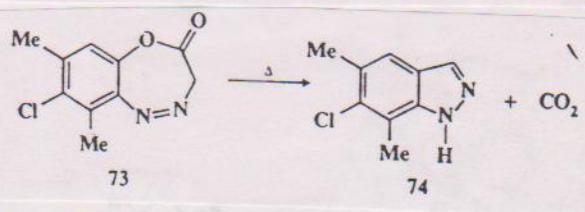
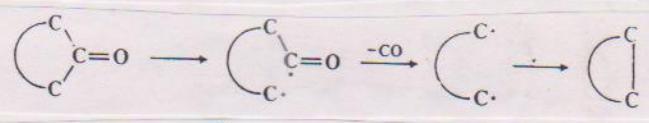
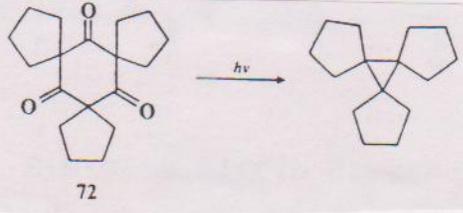
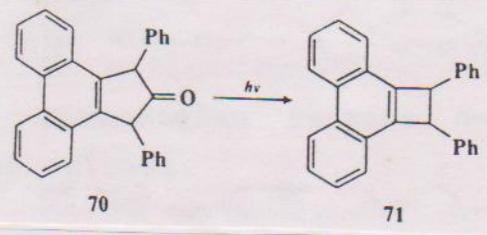


Reaksi ekstrusi.

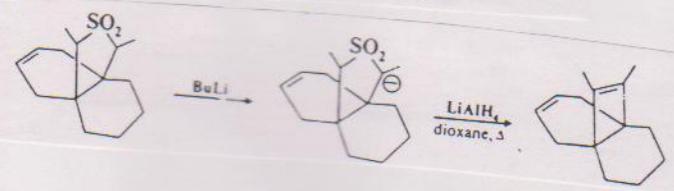
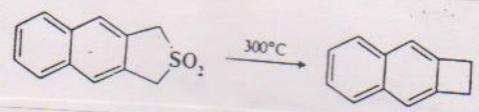
7-48. Extrusi N<sub>2</sub> dari pyrazolin, pyrazol, dan triazolin.



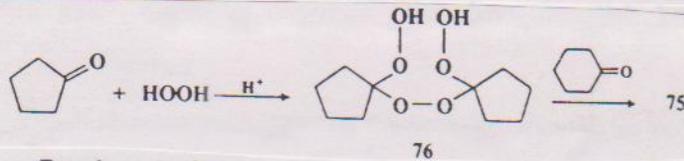
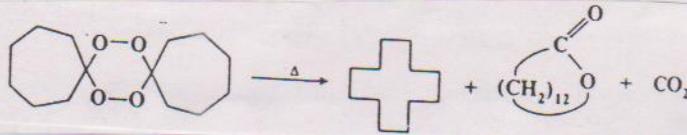
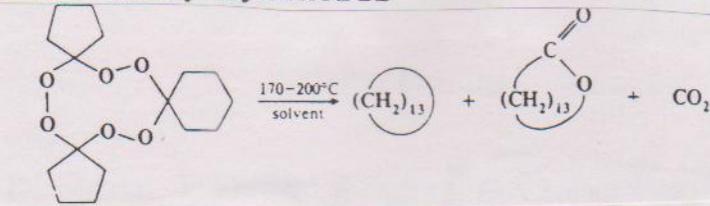
7-49. Extrusi dari CO atau CO<sub>2</sub>.



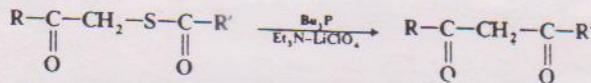
7-50. Extrusi dari SO<sub>2</sub>.



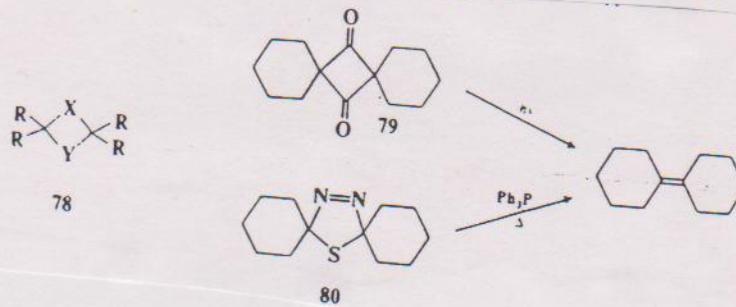
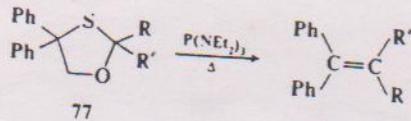
7-51. The story synthesis



7-52. Pembentukan senyawa  $\beta$ -dikarbonil dari sulfur dengan ekstrusi.



7-53. Sintesis olefin dengan ekstrusi pelipatan ganda.



### Daftar Pustaka

- Atkins, W. P, Shriver, F. Duward, Langford, H. Cooper, 1990, *Inorganic Chemistry*,  
First edition, Oxford University Press, Oxford
- Hardjono, S. , 1991, *Spektroskopi*, Edisi kedua, Liberty, Yogyakarta
- Isaac, S. Neil, 1987, *Physical Organic Chemistry*, English Language Book Society-  
Longman, England
- March, J. , 1992, *Advanced Organic Chemistry*, Fourth Edition, John Wiley & Sons,  
New York
- Skoog, A. Douglas, West, M. Donald, 1980, *Principles of Instrumental Analysis*,  
Second edition, Saunders College, Philadelphia