



MODUL KIMIA ORGANIK DASAR
NUT 253 (KJ101)

Materi Pertemuan 7
Senyawa Keton dan Aldehida

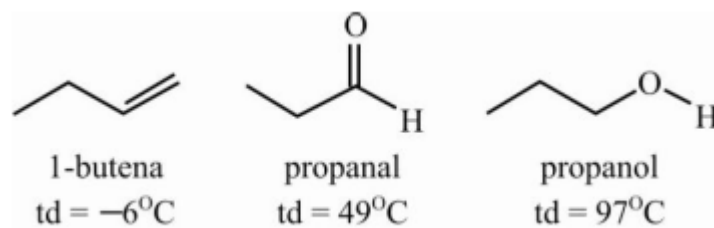
Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

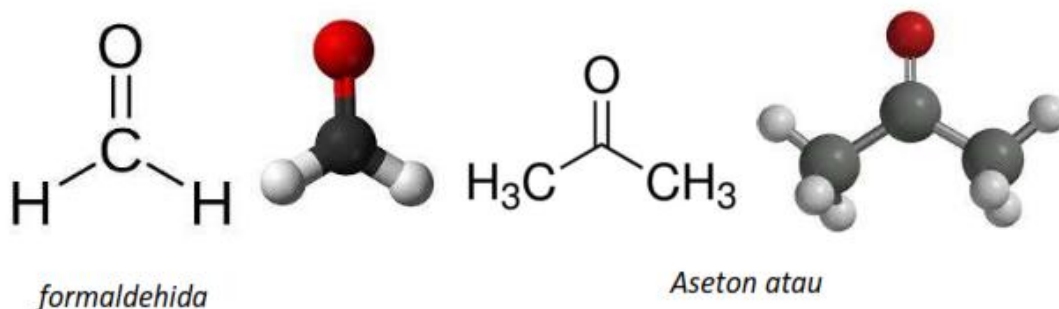
Aldehida dan Keton

Banyak aldehida dan keton yang digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Formaldehida atau formalin atau metanal sering digunakan sebagai pengawet, sedangkan aseton banyak digunakan sebagai pelarut (cat, resin, cat kuku, zat warna).

Senyawa aldehida dan keton dengan bobot molekul rendah dapat larut dalam air (walaupun tidak membentuk ikatan hidrogen antar molekulnya, senyawa ini dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air), akan tetapi kelarutannya dalam air makin berkurang dengan makin bertambah panjangnyarantai karbon. Senyawa aldehida dan keton memiliki titik didih yang lebih tinggi dibandingkan senyawa nonpolar dengan bobot yang sama. Namun tidak lebih rendah dibanding senyawa alkohol karena tidak membentuk ikatan hidrogen antar molekulnya seperti pada alkohol.



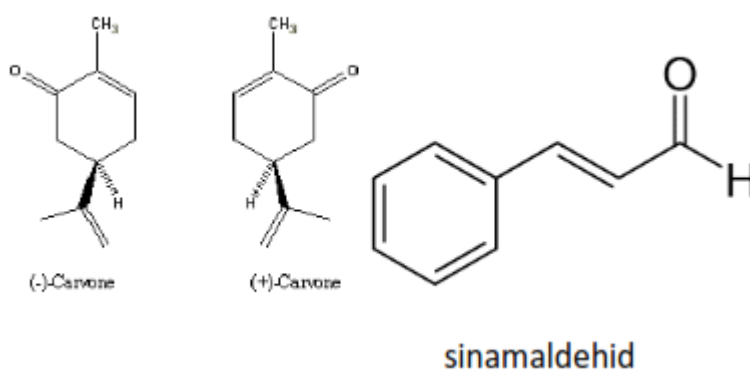
Aldehida (RCHO) dan keton (R_2CO) lazim terdapat dalam sistem makhluk hidup. Contoh yang penting secara biologis dari aldehid adalah gula ribosa dan keton adalah hormon progesteron. Penggunaan aldehid dan keton sangat luas baik dibidang industri maupun farmakologi. Aldehid yang paling sederhana adalah formaldehida (HC=O) atau metanal yang mempunyai nama dagang formalin. Formaldehida banyak digunakan sebagai bahan pengawet karena formaldehida mempunyai kemampuan untuk membunuh bakteri. Karena sifatnya bakterisid ini maka formaldehid banyak disalahgunakan sebagai pengawet makanan dalam baso, tahu, dan lain-lain. Formaldehid juga digunakan dalam industri kayu lapis atau triplek karena formaldehid merupakan bahan baku pembuatan resin untuk lem permanen. Propanon atau aseton ($(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$) merupakan keton paling sederhana yang banyak digunakan sebagai pelarut.



Aldehid juga banyak diekstraksi dari alam, contohnya trans-sinamaldehyd yaitu suatu komponen penyusun minyak atsiri yang diperoleh dari kayu manis. Aldehid umumnya berbau cukup kuat dan merangsang. Contoh senyawa keton minyak jintan ((-)-karvon), minyak permen ((+)-karvon). Senyawa keton berbau harum.

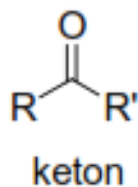
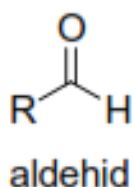
A. TATA NAMA

Aldehida mempunyai sekurangnya satu atom hidrogen yang terikat pada karbon karbonilnya. Gugus lain yaitu R, bisa berupa alkil, aril atau H. Keton mempunyai dua gugus alkil (aril) yang terikat pada karbon karbonilnya.

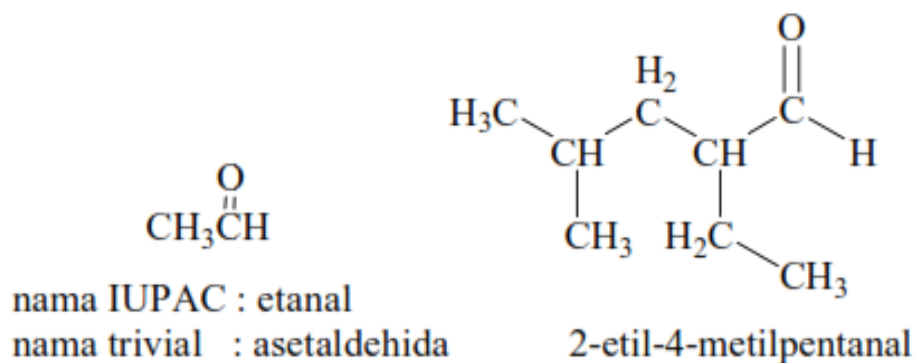


Penamaan untuk aldehida dalam sistem IUPAC akhiran -al dari alkana diubah menjadi -al. Berbeda dengan alkohol atau keton yang membutuhkan penomoran untuk menunjukkan posisi gugus fungsionalnya, aldehida tidak perlu ada penomoran karena gugus CHO selalu memiliki nomor 1 untuk karbonnya.

Penamaan untuk keton dilakukan dengan cara mengubah -a alkana menjadi -on. gugus karbonil pada keton bila perlu diberikan nomor, kecuali pada propanon (aseton) yang merupakan keton paling sederhana.

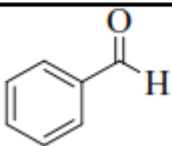


Senyawa aldehida siklik yang berupa rantai siklik alifatik maupun aromatik penamaannya menggunakan akhiran karbaldehida.

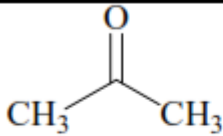
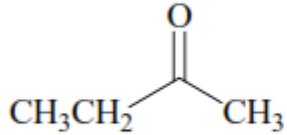
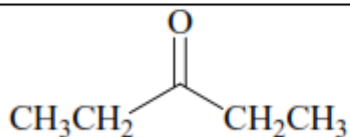
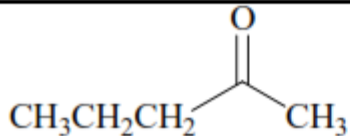


Aldehida dan keton kadang menggunakan nama trivialnya, berikut ini beberapa nama trivial dari aldehida dan keton.

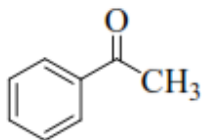
Tabel 4.1 Nama IUPAC dan trivial beberapa dan aldehida

Rumus struktur	IUPAC	trivial
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	metanal	formaldehida
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	etanal	asetaldehida
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Propanal	propionaldehida
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	butanal	butiraldehida
	benzenakarbaldehida	benzaldehida

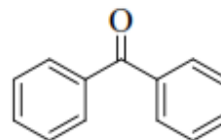
Tabel 4.2 nama IUPAC dan trivial beberapa keton

Rumus struktur	IUPAC	trivial
	propanon	aseton
	2-butanon	Etil metil keton
	3-pentanon	Dietil keton
	2-pentanon	Metil propil keton

Untuk senyawa keton siklik baik alifatik maupun aromatik umumnya menggunakan nama trivialnya. Contohnya :

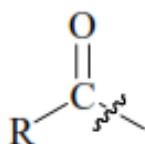


metil fenil keton (asetofenon)

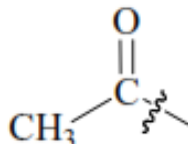


difenil keton (benzofenon)

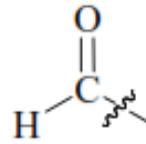
Bila gugus karbonil sebagai substituen, maka gugus-gugus tersebut memiliki penamaan khusus dengan akhiran -il.



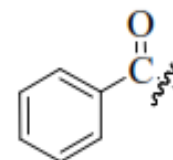
asil



asetil



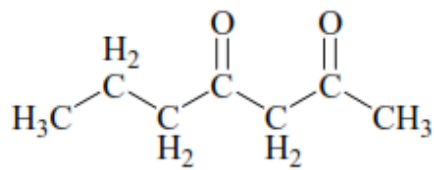
formil



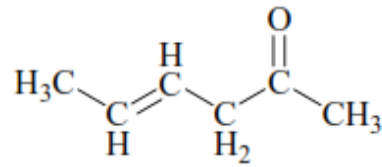
benzoil

Apabila terdapat lebih dari satu gugus karboksil, penamaannya memakai awalan di, tri, dan seterusnya diikuti akhiran -on.

Contoh:



2-4-heptan-dion atau heptan-2,4-dion



4-heksen-2-on atau heks-4-en-2-on

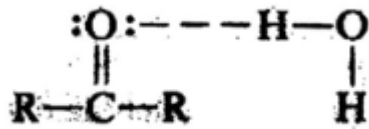
C. SIFAT FISIK ALDEHID DAN KETON

Yang berperan dalam menentukan sifat fisik dari aldehyd dan keton adalah gugus karbonilnya. Gugus karbonil merupakan gugus yang terdiri dari atom karbon yang terhibridisasi sp^2 dihubungkan dengan atom oksigen yang mempunyai ikatan rangkap yang merupakan ikatan sigma (σ) dan ikatan pi (π). Ikatan sigma gugus karbonil terletak dalam bidang datar dengan sudut ikatan sekitar 120° .



Gugus karbonil bersifat polar karena oksigen bersifat lebih elektronegatif sehingga elektron dalam ikatan sigma dan pi akan tertarik ke oksigen yang akan menghasilkan ikatan yang terpolarisasi. Oksigen gugus karbonil memiliki pasangan atom menyendiri.

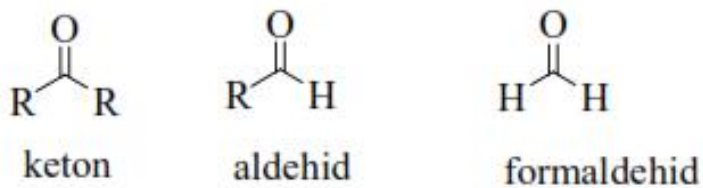
Karena polaritas dalam gugus karbonil ini maka akan ada bagian yang lebih negatif dan lebih positif yang akan saling berinteraksi. interaksi ini disebut intraksi dipol-dipol yang akan menyebabkan aldehyd dan keton memiliki titik didih lebih tinggi dibandingkan senyawa nonpolar yang sepadan. Adanya elektron menyendiri pada oksigen maka senyawa karbonil dapat membentuk ikatan hidrogen antar molekulnya dan molekul air, akibatnya senyawa karbonil berbobot molekul rendah dapat larut dalam air. Tetapi aldehyd dan keton tidak dapat membentuk ikatan hidrogen dengan senyawa karbonil lain yang akibatnya titik didih aldehyd dan keton masih lebih rendah dibandingkan alkohol padanannya.



D. REAKSI-REAKSI ALDEHIDA DAN KETON

1. Reaksi Adisi

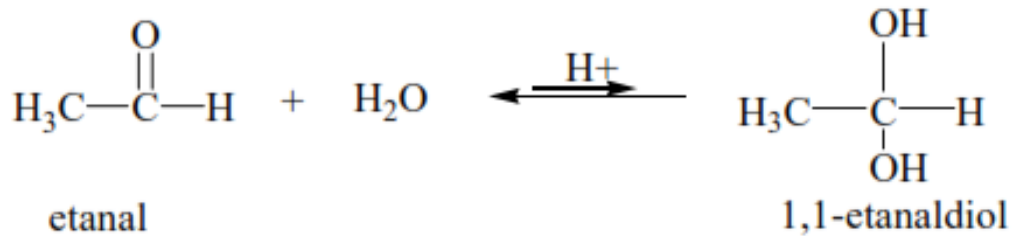
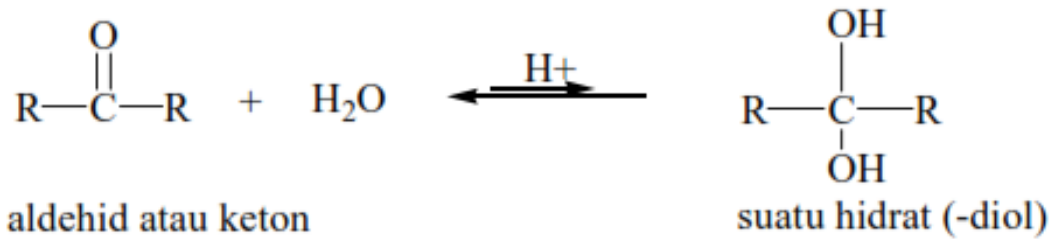
Reaksi adisi diawali dengan protonasi dari oksigen. Protonasi ini akan menambah muatan positif pada karbon karbonil sehingga karbon akan lebih mudah diserang oleh nukleofil. Reaktivitas relatif reaksi adisi pada aldehida dan keton sebagian disebabkan oleh adanya muatan positif pada karbon karbonil. Makin besar muatan positif makin reaktif. Gugus alkil akan membantu menyebarkan muatan positif sehingga menjadi kurang reaktif. Contoh: formaldehida lebih reaktif dibanding aldehida atau keton lain karena formadehida tidak terdapat gugus alkil untuk membantu menyebarkan muatan positif. Apabila dalam struktur terdapat gugus penarik elektron (misalnya Cl) maka reaktivitas senyawa akan bertambah.



$\xrightarrow{\text{naiknya kereaktifan}} \text{wa akan bertambah.}$

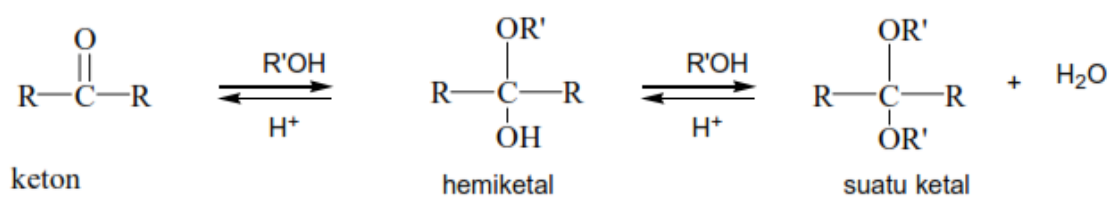
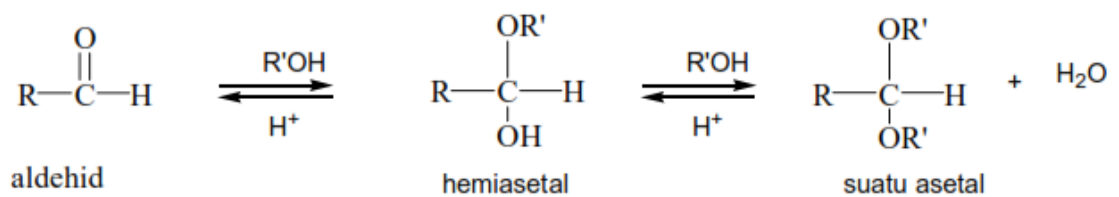
A. dengan H₂O

Adisi air terhadap gugus karbonil akan membentuk suatu 1,1-diol yang disebut gemdiol atau hidrat. Reaksi reversible dan biasanya kesetimbangan terletak pada sisi karbonil.

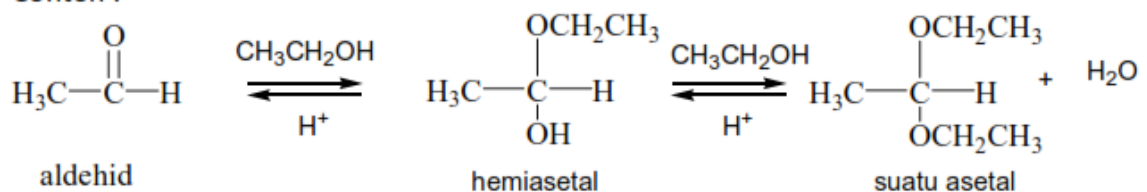


B. dengan alkohol

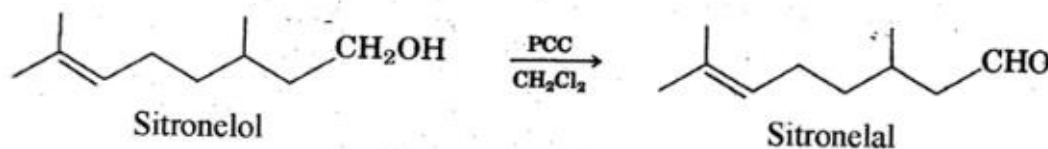
Produk adisi satu molekul alkohol pada aldehida disebut hemiasetal. Sedangkan produk adisi dua molekul alkohol disebut asetal (untuk keton disebut hemiketal dan ketal). Reaksi ini dikatalisis oleh asam kuat.



Contoh :

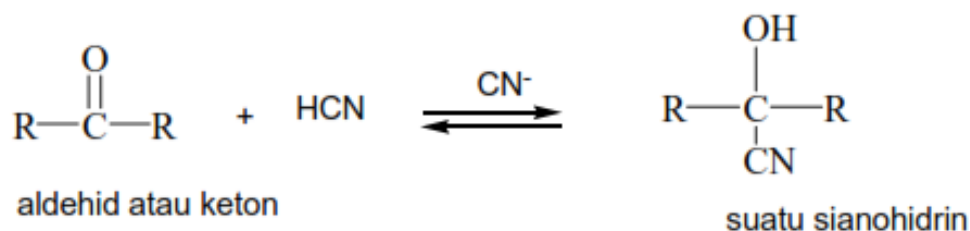
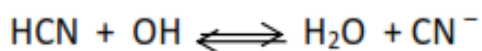


Banyak oksidator yang dapat digunakan untuk mengubah alkohol primer menjadi aldehida, tetapi piridinium klorokromat (PCC) merupakan oksidator yang banyak digunakan. Reaksi dilakukan pada suhu kamar dalam larutan diklorometan dan biasanya selesai dalam beberapa menit.

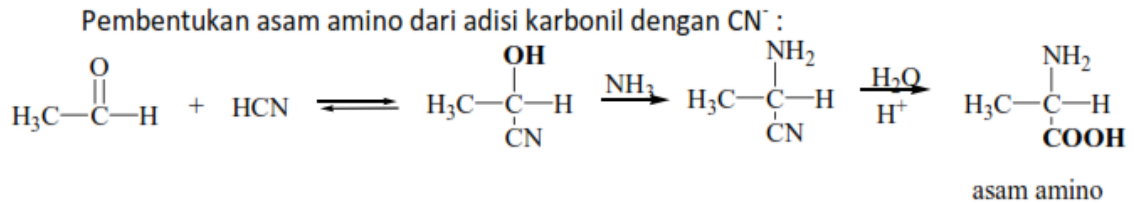
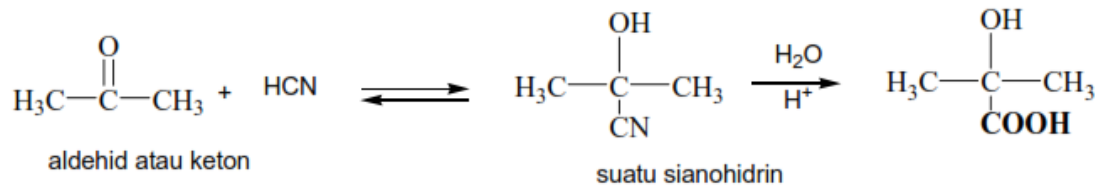


C. dengan Hidrogen sianida

CN⁻ dari HCN merupakan nukleofil kuat. Tetapi HCN tidak dapat mengadisi langsung ke suatu gugus karbonil. Adisi terjadi dalam kondisi reaksi sedikit basa seperti dalam larutan buffer NaCN-HCN. CN⁻ merupakan nukleofil kuat sehingga CN⁻ tidak membutuhkan katalis. Produk reaksi adisi dengan hidrogen sianida merupakan suatu produk sianohidrin.



Sianohidrin merupakan senyawa antara yang penting, karena gugus CN pada sianohidrin dapat dihidrolisis menjadi karboksil (-COOH) atau ester (COOR). Gugus OH dalam sianohidrin lebih reaktif dibandingkan -OH dalam alkohol. Gugus OH sianohidrin dapat disubstitusi oleh amonia sehingga dapat menjadi gugus amino.

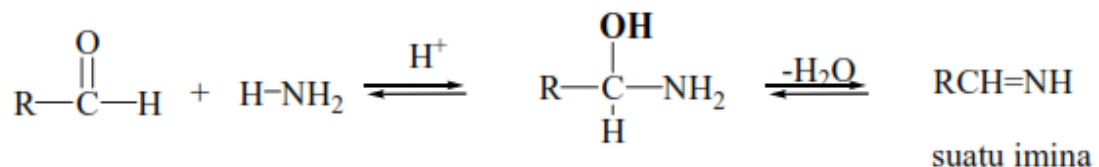


D. Dengan reagensia grignard

Reaksi dengan reagensia grignard akan menghasilkan alkohol primer, alkohol sekunder dan alkohol tersier. Reaksi adisi dengan reagensia grignard dapat terjadi pada formaldehid yang akan menghasilkan alkohol primer, dengan aldehid menghasilkan alkohol sekunder, dan dengan keton menghasilkan alkohol tersier. Reaksi ini bukan merupakan reaksi reversible.

2. Adisi – Eliminasi Aldehida dan Keton

Adalah reaksi yang terjadi pada aldehida dan keton yang diawali dengan adisi kemudian diikuti dengan eliminasi air atau molekul kecil lain untuk memperoleh suatu produk yang mengandung ikatan rangkap.

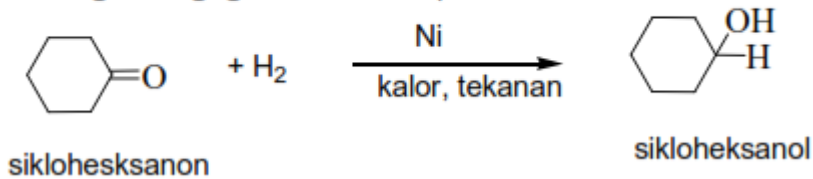


3. Reduksi aldehida dan keton

Produk reduksi aldehida dan keton adalah suatu alkohol, hidrokarbon atau amina. Produk reduksi ini tergantung pada bahan pereduksi dan struktur senyawa karbonilnya.

A. Hidrogenasi

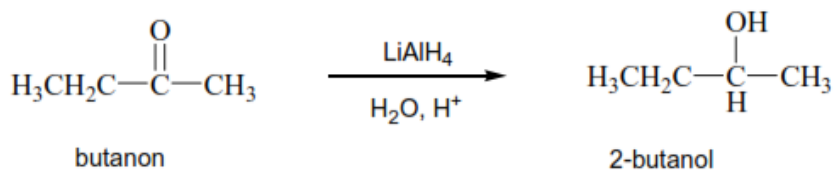
Hidrogenasi gugus karbonil diperlukan kalor dan tekanan.



Apabila dalam sebuah struktur terdapat ikatan rangkap dan gugus karbonil maka ikatan rangkap dapat dihidrogenasi atau keduanya baik ikatan rangkap maupun gugus karbonilnya dapat direduksi. Sedangkan reduksi gugus karbonil saja pada struktur dengan ikatan rangkap dan gugus karbonil tidak dapat dilakukan. apabila hanya gugus karbonilnya saja yang ingin direduksi maka reduksi bisa lakukan dengan hibrida logam.

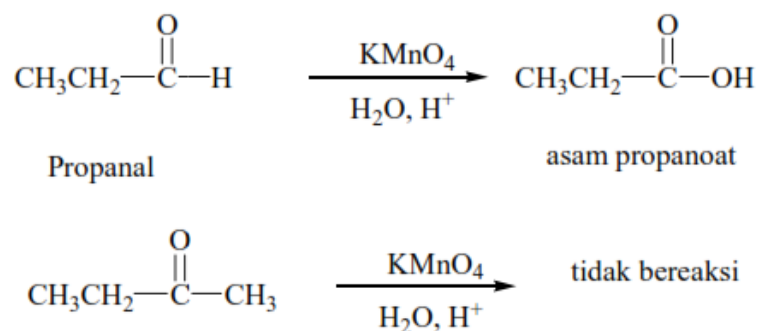
B. Hidrida logam

Reduksi dengan hidrida logam dapat menggunakan Litium aluminium hidrida(LiAlH₄) atau Natrium boro hidrida(NaBH₄). Produk reaksi adalah suatu alkohol.



4. Oksidasi Aldehida dan Keton

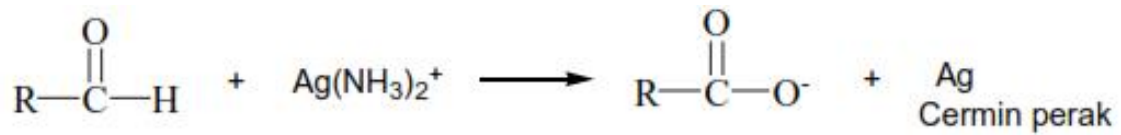
Keton tidak mudah dioksidasi sedangkan aldehida akan dioksidasi menjadi asam karboksilat



5. Reaksi dengan reagensia tollens

Reaksi dengan reagensia tollens dilakukan untuk mengidentifikasi senyawa aldehid. Senyawa aldehid akan memberikan hasil positif dengan

membentuk cermin perak. Sedangkan senyawa keton tidak akan memberikan reaksi.



Cermin perak dari reaksi aldehyd dengan reagensia tollens

Reaksi adisi nukleofilik

Suatu nukleofil menyerang karbon karbonil yang elektrofilik dari arah tegak lurus bidang planar dari orbital sp^2 karbonil. Rehibridisasi karbon dari sp^2 menjadi sp^3 kemudian terjadi, dan intermediet tetrahedral dihasilkan. Adisi nukleofilik pada aldehyd dan keton biasanya mempunyai dua variasi. Intermediet tetrahedral akan terprotonasi menghasilkan alcohol yang stabil, atom oksigen karbonil akan dilepaskan (sebagai $-\text{OH}$ atau HO) untuk menghasilkan ikatan rangkap karbon-nukleofil (Gambar 1.2).

Nukleofil penyerang dapat bermuatan negatif ($\sim:\text{Nu}$) atau netral ($:\text{Nu}-\text{H}$). Nukleofil tersebut netral, maka ia harus mengikat atom hidrogen yang dapat dilepaskan kemudian. Beberapa contoh yang spesifik dari reaksi aldehyd dan keton. Ada dua titik kunci yang harus diperhatikan dalam reaksi ini, yaitu : reversibilitas dan adanya katalis asam atau basa. Beberapa reaksi adisi berjalan tanpa katalis, tapi beberapa diantaranya membutuhkan katalis basa.

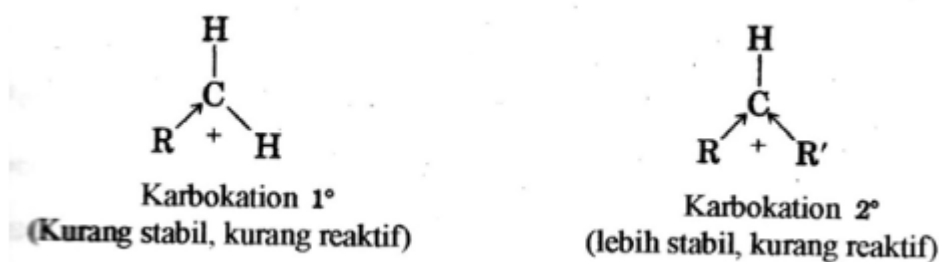
Macam-macam reaksi adisi nukleofilik adalah :

1. Adisi HCN
2. Adisi amina primer
3. Adisi amina sekunder
4. Adisi hidrazin
5. Adisi alcohol
6. Adisi tiol
7. Adisi lida fosfat

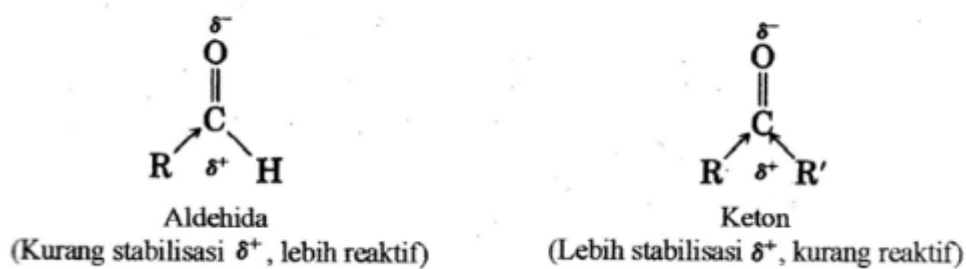
8. Reaksi Cannizzaro
9. Adisi konjugat pada α , β -unsaturated karbonil

Reaktivitas relatif antara aldehida dan keton

Aldehida pada umumnya lebih reaktif dibanding keton dalam reaksi adisi nukleofilik karena dua alasan, yaitu sterik dan elektronik. Secara sterik, adanya dua substituen (R) yang relatif besar dalam keton dibanding hanya ada satu dalam berarti bahwa nukleofil penyerang dapat mendekati aldehida lebih dan tingkat transisi yang menghasilkan intermediet tetrahedral kurang terintangi pada aldehida dan keton.

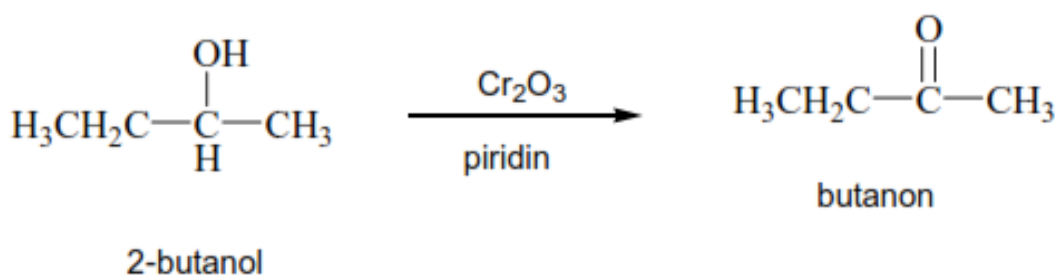
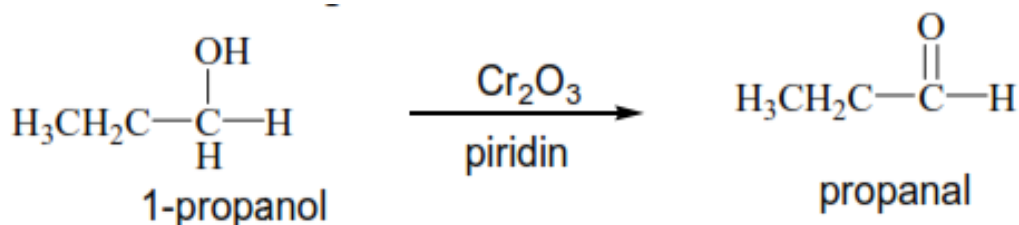


Secara elektronik, aldehida lebih reaktif dibanding keton karena tingkat polaritas gugus karbonil aldehid lebih tinggi. Dengan kata lain, aldehida kurang stabil dibanding keton, karena hanya ada satu gugus alkil yang menstabilkan karbon karbonil aldehida yang bermuatan positif, dari pada dua gugus alkil pada keton.



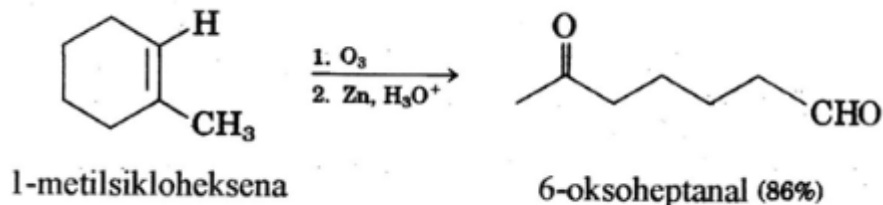
E. PEMBUATAN ALDEHIDA DAN KETON

Cara yang paling lazim untuk mensintesis suatu aldehida atau keton sederhana ialah dengan oksidasi suatu alkohol. Oksidasi alkohol primer akan menghasilkan aldehid dan oksidasi alkohol sekunder akan menghasilkan keton.



Reduktif ozonolisis dari suatu alkena

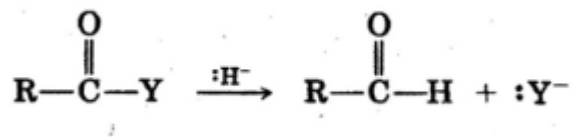
Alkena yang mempunyai sekurang-kurangnya satu proton vinilik dapat mengalami pemutusan oksidatif bila direaksikan dengan ozon untuk menghasilkan aldehida. Bila reaksi ozonolisis dilakukan pada alkena akan dihasilkan senyawa dikarbonil.



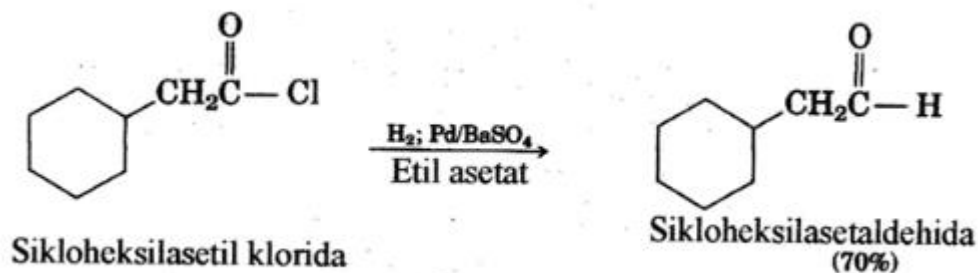
Reduksi turunan asam karboksilat

Turunan asam karboksilat dapat direduksi secara parsial menghasilkan

aldehida.



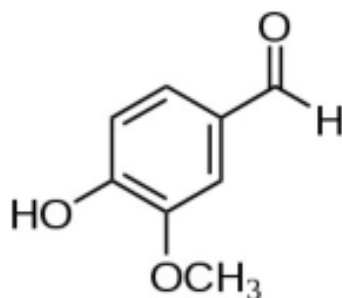
Misalnya, asil halida dapat mengalami hidrogenasi katalitik dengan menggunakan palladium sebagai katalis pada barium sulfat menghasilkan aldehid (reduksi Rosenmund).



Ester juga bias direduksi secara parsial oleh diisobutilaluminium hidrida (DIBAH) menghasilkan aldehida.

F. PENGGUNAAN ALDEHID

Aldehid dan keton suku rendah, misalnya formaldehid dan aseton banyak digunakan sebagai bahan pelarut. Asetaldehida merupakan aldehida yang cukup berharga karena asetaldehida adalah zat antara untuk sintesis asam asetat dan anhidrida asetat. Kemudian pada beberapa aldehid yang lebih kompleks banyak digunakan sebagai pemberi aroma karena aldehid dan keton mempunyai aroma yang menarik, sebagai contoh adalah vanilin.



Vanilin

RINGKASAN

1. Aldehida ($RCHO$) dan keton (R_2CO) mempunyai sekurangnya satu atom hidrogen yang terikat pada karbon karbonilnya. Gugus R bisa berupa alkil, aril, atau H. Prinsip penamaannya akhiran $-a$ pada alkana diubah menjadi $-on$ untuk keton dan $-al$ untuk aldehida.
2. Senyawa aldehida siklik yang berupa rantai siklik alifatik maupun aromatik penamaannya menggunakan akhiran karbaldehida.
3. sifat fisik dari aldehid dan keton ditentukan oleh gugus karbonilnya. Ikatan pi, pasangan elektron menyendiri dan polaritas gugus karbonil akan menentukan reaktivitas dari gugus karbonil. Senyawa karbonil berbobot molekul rendah dapat larut dalam air. Aldehid dan keton memiliki titik didih lebih tinggi dibandingkan senyawa nonpolar yang sepadan.
4. Aldehid dan keton dapat mengalami reaksi adisi, adisi-eliminasi, reduksi, dan oksidasi. Adisi terjadi dengan H_2O , alkohol, HCN , dan reagensia grignard. Aldehid dan keton juga mengalami reaksi adisi-eliminasi yang menghasilkan suatu imina. Reaksi reduksi terjadi melalui reaksi hidrogenasi dan reduksi dengan hidrida logam. Reaksi oksidasi terjadi pada aldehid yang akan menghasilkan asam karboksilat, oksidasi sulit terjadi pada keton.
5. Untuk membedakan aldehid dan keton dapat digunakan reaksi dengan reagensia tollens. Aldehid dan keton paling lazim dibuat dengan reaksi oksidasi. Oksidasi alkohol primer akan menghasilkan aldehid dan oksidasi alkohol tersier akan menghasilkan keton.