

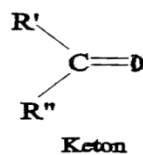
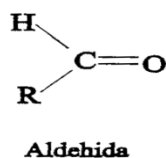
Pembelajaran 4.1 : Alkohol

A. Materi Pelajaran

Senyawa aldehid dan keton mengandung gugus $-C=OH$ dan $-C=O-$. Senyawa tersebut banyak dijumpai sebagai senyawa metabolit primer (karbohidrat, lemak, protein) maupun senyawa metabolit sekunder (misalnya terpenoid dan flavonoid) sehingga banyak reaksi-reaksi biokimia dan proses biologi melibatkan gugus karbonil. Senyawa karbonil merupakan produk yang penting karena banyak digunakan sebagai bahan industri misalnya industri makanan dan minuman. Beberapa kelompok senyawa yang memiliki gugus karbonil antara lain ester, aldehid, keton, dan asam karboksilat. Pembahasan pada bab ini tentang aldehid dan keton, sedangkan asam karboksilat dan ester akan dibahas dalam bab berikutnya.

1. Struktur Aldehid dan Keton

Aldehida dan keton adalah senyawa-senyawa yang mengandung salah satu dari gugus-gugus penting di dalam kimia organik, yaitu gugus karbonil $C=O$. Semua senyawa yang mengandung gugus ini disebut senyawa karbonil. Adapun struktur dari aldehid dan keton adalah sebagai berikut:



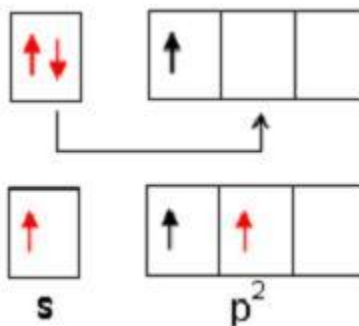
Gugus karbonil adalah gugus yang paling menentukan sifat kimia aldehida dan keton. Oleh karena itu tidaklah mengherankan jika kebanyakan sifat-sifat dari senyawa-senyawa ini adalah mirip satu sama lainnya. Meskipun demikian, oleh karena perbedaan gugus yang terikat pada gugus karbonil antara aldehida dan keton maka menimbulkan adanya dua sifat kimia yang paling menonjol perbedaannya dari kedua senyawa tersebut, yaitu:

- a) aldehida cukup mudah teroksidasi sedangkan keton sulit;
- b) aldehida lebih reaktif daripada keton terhadap adisi nukleofilik. yang mana reaksi ini karakteristik terhadap gugus karbonil.

2. Hibridisasi Aldehid dan Keton

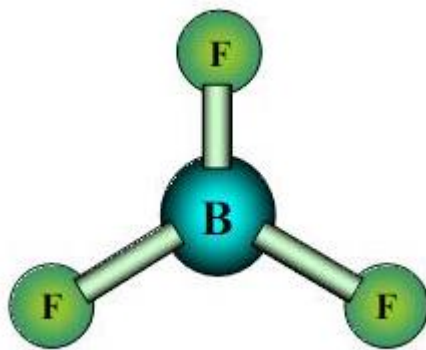
Proses perpindahan elektron dari tingkat orbital yang rendah ke yang lebih tinggi umum terjadi proses perpindahan ini dikenal dengan proses hibridisasi. Orbital hasil hibridisasi disebut orbital hybrid. Aldehid dan keton mengalami hibridisasi sp^3 pada ikatan tunggalnya dan sp^2 pada gugus karbonilnya.

Proses hibridisasi sp^2 yang ditunjukkan pada Gambar 5.1, secara sederhana melalui tahap sebagai berikut. Elektron yang berada pada orbital $2s$ dipromosikan dan berpindah pada orbital $2p$.

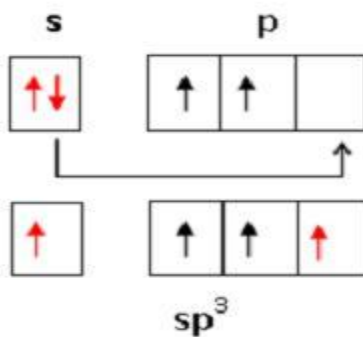


Gambar 5.1 Proses Hibridisasi sp^2

Sehingga terbentuk orbital hibrid sp^2 , yang dapat bereaksi dengan atom lain dengan membentuk ikatan yang hampir sama. Hal ini menyebabkan bentuk molekulnya sebagai segi tiga datar, dapat dilihat pada Gambar 5.2

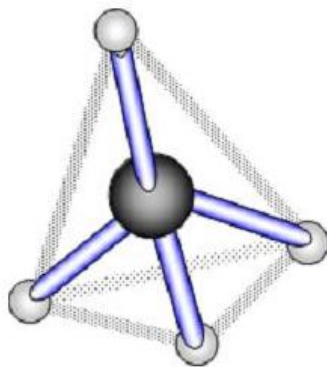


Gambar 5.2 Bentuk molekul dengan hibridisasi sp^2



Gambar 5.3 Proses hibridisasi sp^3

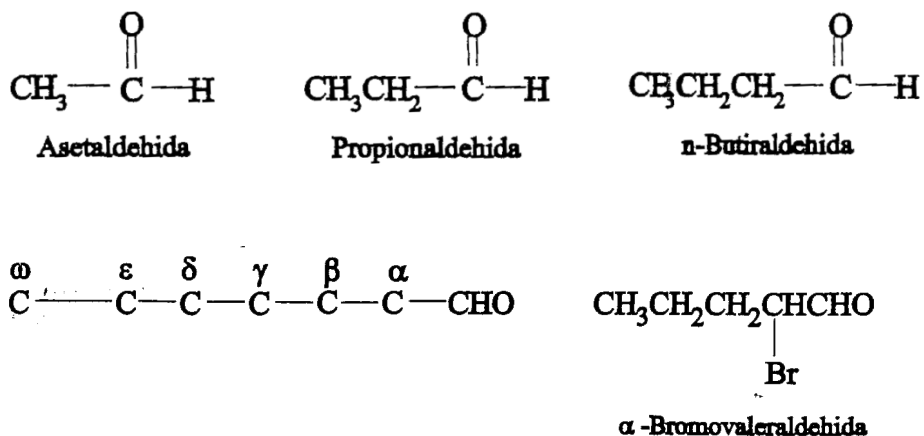
Perubahan yang terjadi meliputi 1 orbital $2s$ dan 3 orbital $2p$, maka disebut hibridisasi sp^3 seperti pada Gambar 5.3. Kekuatan ikatan untuk keempat orbital relatif setara sehingga membentuk molekul tetrahedron, seperti Gambar 5.4 dibawah ini. Struktur molekul tetrahedral cukup stabil, sehingga banyak molekul yang memiliki struktur ini.



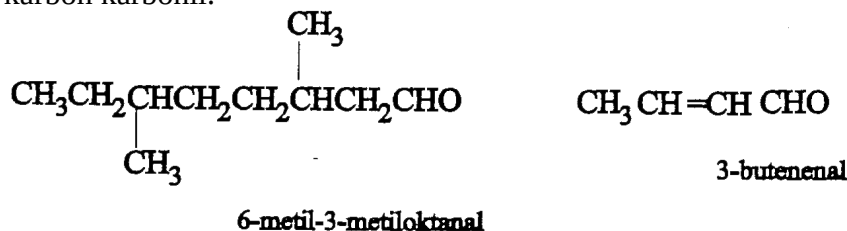
Gambar 5.4 Bentuk molekul dengan hibridisasi sp³

3. Tata Nama Aldehid Dan Keton

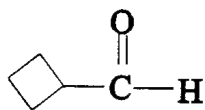
1. Aldehida yang mengandung atom karbon sebanyak *E* 5 kerap kali dinamai dengan nama umum, yaitu nama yang diturunkan dari nama umum asam karboksilat dengan mengganti akhiran *at* dengan *aldehida*. Untuk menunjukkan posisi substituen (gugus samping/cabang) digunakan huruf Yunani.



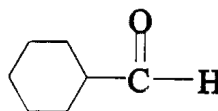
2. Nama IUPAC aldehida diturunkan dari nama rantai induk alkana dengan mengganti akhiran *a* dengan *al*.
3. Jika rantai karbon aldehida mengikat substituen, penomoran rantai utama dimulai dari atom karbon karbonil.



4. Jika gugus $-CHO$ terikat langsung pada suatu cincin maka senyawa dinamai dengan memberikan akhiran *karboksaldehida* atau *karbaldehida* pada nama sikloalkananya.

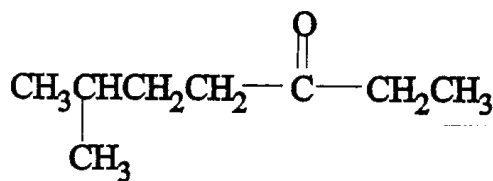


Siklobutanakarboxaldehida
(Siklobutanakarbaldehida)

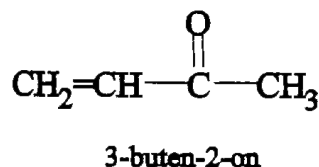


Sikloheksanakarboxaldehida
(Sikloheksanakarbaldehida)

5. Nama IUPAC untuk keton diturunkan dari nama alkana rantai induknya dengan mengganti akhiran *a* dengan *on*. Posisi gugus karbonil ditunjukkan dengan nomor serendah mungkin dan diletakkan sebelum nama induk.

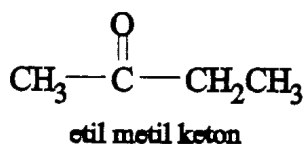


6-metil-3-heptanon

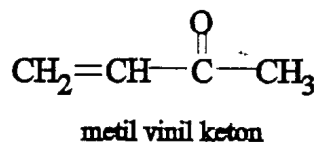


3-buten-2-on

6. Nama umum keton terbentuk dari dua gugus alkil yang terikat pada gugus karbonil diikuti dengan kata keton.



etil metil keton



metil vinil keton

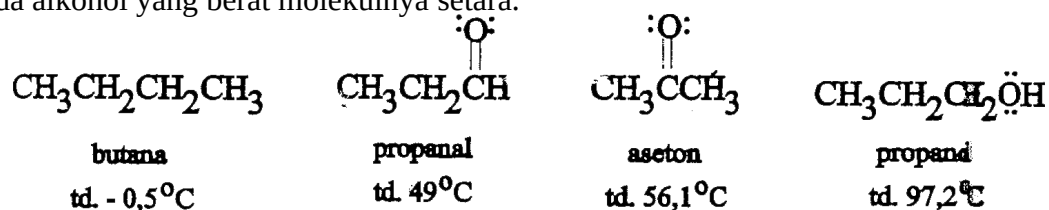
7. Jika gugus keton ada di antara gugus fungsi lain yang lebih diutamakan maka untuk menunjukkannya digunakan awalan *okso* dengan suatu nomor yang sesuai.



asam 4-oksopentanoat
(asam levulinat)

4. Sifat-Sifat Aldehid dan Keton

Karbonil adalah suatu gugus polar, oleh karenanya aldehida dan keton mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari pada hidrokarbon yang berat molekulnya setara. Meskipun demikian, oleh karena aldehida dan keton tidak dapat membentuk ikatan hidrogen yang kuat antara molekul-molekulnya sendiri maka mereka mempunyai titik didih yang lebih rendah dari pada alkohol yang berat molekulnya setara.



Melalui gugus karbonil, aldehida dan keton dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air. Oleh karenanya aldehida dan keton berberat molekul rendah mempunyai kelarutan yang tinggi dalam air. Aseton dan asetaldehida larut sempurna dalam air pada semua perbandingan.

Sifat-sifat fisik dari beberapa senyawa aldehida dan keton dapat dilihat pada Tabel 5.1 berikut:

Tabel 5.1 Sifat-sifat Fisik Beberapa Aldehida dan Keton

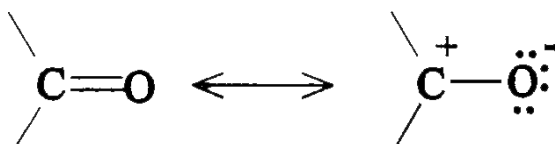
R u m u s	N a m a	tl.($^\circ\text{C}$)	Td. ($^\circ\text{C}$)	Kalarutan dalam air
HCHO	formaldehida	- 9	- 21	sangat larut
CH ₃ CHO	asetaldehida	- 12	21	x
C ₆ H ₅ CHO	bentaldehida	- 5	178	sedikit larut
CH ₃ COCH ₃	aseton	- 9	56,1	x
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	butanon	- 8	79,6	sangat larut
C ₆ H ₅ COCH ₃	asetofenon	21	202	tidak larut

1. *Ikatan yang terjadi pada Gugus Karbonil*

Ada beberapa kenyataan tentang gugus karbonil akan dikemukakan sebagai berikut:

1. Atom karbonnya adalah hibridasi sp^2 sehingga ketiga atom yang terikat padanya terletak pada satu bidang datar dengan besar sudut ikat adalah 120° .
2. Ikatan rangkap dua karbon-oksigen terdiri atas satu ikatan s dan satu ikatan p. Ikatan s adalah hasil tumpang tindih dari satu orbital sp^2 atom karbon dengan satu orbital sp^2 atom oksigen. Sedangkan ikatan pada hasil tumpang tindih satu orbital p atom karbon dengan satu orbital p atom oksigen. Dua orbital sp^2 lainnya yang ada pada atom karbon masing-masing membentuk ikatan s dengan gugus/atom lain.
3. Atom oksigennya masih memiliki dua pasang elektron bebas. (Atom oksigen dalam gugus karbonil kemungkinan adalah hibrida sp^2 , meskipun hal ini masih dipertentangkan).
4. Panjang ikatan $C=O$ adalah 1,24 Å, lebih pendek dari pada ikatan $C-O$ pada alkohol dan eter (1,43 Å).

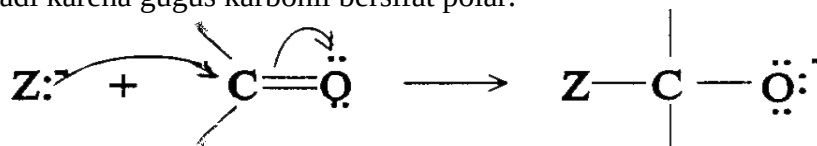
Oleh karena oksigen lebih elektronegatif dari pada atom karbon maka struktur hibrida resonansi karbonil dapat ditulis sebagai berikut:



Dari struktur hibrida resonansi ini maka dapat dipahami bahwa ikatan $C=O$ adalah polar.

2. *Gugus Karbonil Sebagai Asam Dan Basa Lewis*

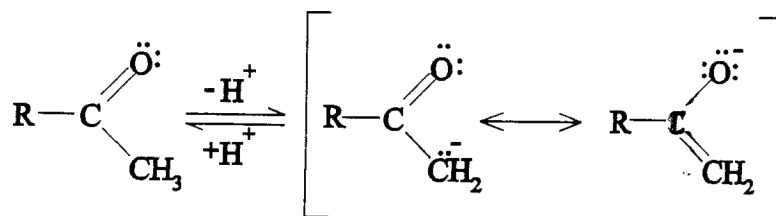
Gugus karbonil dapat bertindak sebagai asam dan bereaksi nukleofil. Hal ini dapat terjadi karena gugus karbonil bersifat polar.



Gugus karbonil dapat pula bertindak sebagai basa Lewis, meskipun kebiasaannya 10 sampai 10 kali kurang basa dari pada nitrogen suatu amina. Hal ini karena atom oksigennya memuat dua pasang elektron bebas. Oleh karena itu meskipun kebanyakan senyawa karbonil (kecuali senyawa berberat molekul rendah) tidak larut dalam air, tapi mereka larut dalam larutan asam sulfat pekat membentuk $R_2C=O \cdot H$.

3. *Senyawa Karbonil Sebagai Asam Bronsted*

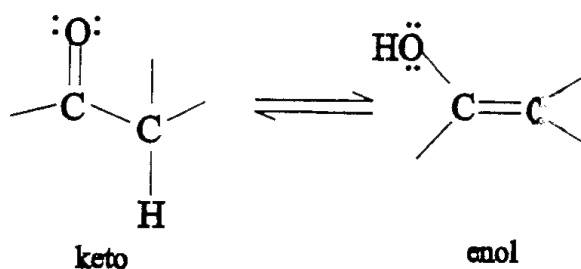
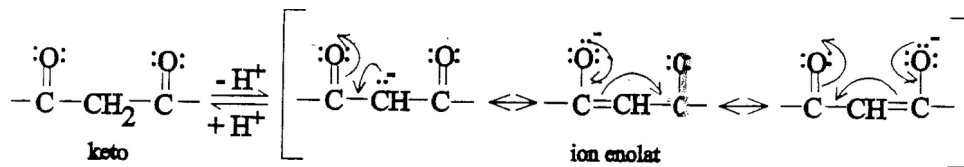
Hidrogen yang terikat pada karbon tetangga gugus karbonil suatu keton jauh lebih asam ($pK_a \gg 40$) tetapi jauh kurang asam dari pada proton dalam asam karboksilat ($pK_a \gg 5$). Oleh karena keton kurang asam dari pada air maka kita biasanya memandangnya sebagai senyawa netral. Akan tetapi, keasaman yang lemah ini adalah suatu hal penting dalam sifat-sifat kimia senyawa-senyawa tersebut.



Jika suatu senyawa mempunyai hidrogen yang terikat pada atom karbon yang diapit oleh dua gugus karbonil maka senyawa tersebut jauh lebih asam ($pK_a \gg 10$) dari pada senyawa karbonil sederhana. Hal ini disebabkan oleh adanya tambahan kestabilan resonansi pada anionnya.

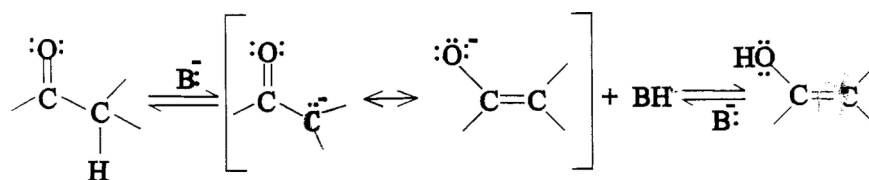
4. *Tautomeri Keto Enol*

Reprotonasi terhadap ion enolat dapat terjadi pada karbon menghasilkan keton atau terjadi pada oksigen menghasilkan enol. Keton selalu berada dalam kesetimbangan dengan bentuk enolnya pada kondisi yang sesuai (hampir semua kondisi).

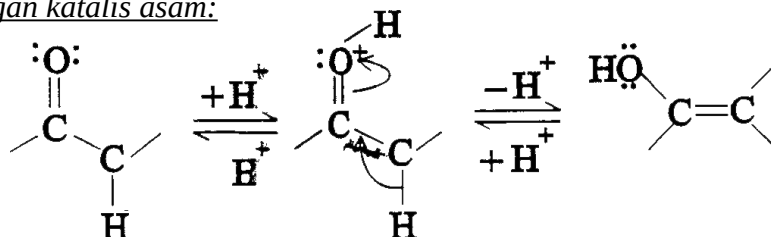


Perubahan bolak-balik keto-enol dapat dikatalisis oleh asam atau basa, dan proses terjadi secara bertahap ataupun bersamaan.

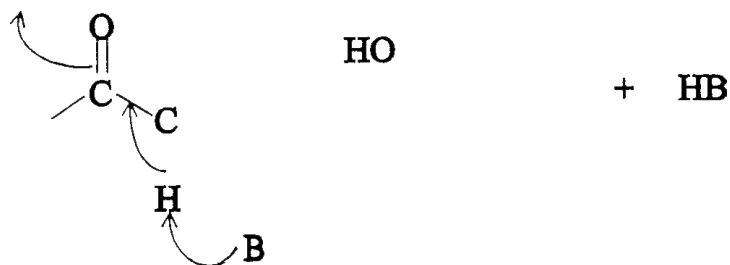
Dengan katalis basa:



Dengan katalis asam:

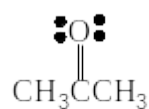


Proses transfer proton secara bersamaan:



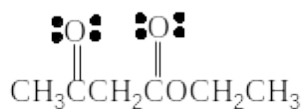
Posisi kesetimbangan tergantung pada struktur senyawa dan pada kondisi (solvent, temperatur, konsentrasi, dan lain-lain).

Perlu diketahui bahwa bentuk keto dan bentuk enol dari suatu senyawa adalah molekul-molekul yang berbeda (jangan dikacaukan dengan bentuk resonansi yang kadang keberadaannya tidak nyata). Bentuk keto dan enol disebut tautomer satu sama lainnya, dan perubahannya dari satu bentuk ke bentuk yang lainnya disebut tautomeri. Tautomer-tautomer dengan mudah dan cepat berubah dari satu bentuk ke bentuk yang lain pada kondisi biasa. Beberapa contoh senyawa aldehida dan keton yang ada dalam kesetimbangan bentuk keto enolnya adalah sebagai berikut:



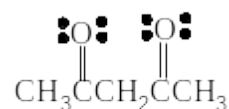
aseton

0,1 % enol



etilasetoasetat

7,5 % enol



asetilaseton

80 % enol

5. Pembuatan/Sintesis Aldehid dan Keton

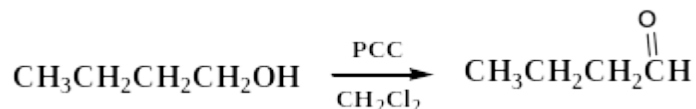
1. Aldehida

Salah satu reaksi untuk pembuatan aldehida adalah oksidasi dari alkohol primer. Kebanyakan oksidator tak dapat dipakai karena akan mengoksidasi aldehidanya menjadi asam karboksilat. Oksida khrompiridin kompleks seperti piridinium khlor kromat adalah oksidator yang dapat merubah alkohol primer menjadi aldehida tanpa merubahnya terus menjadi asam karboksilat.

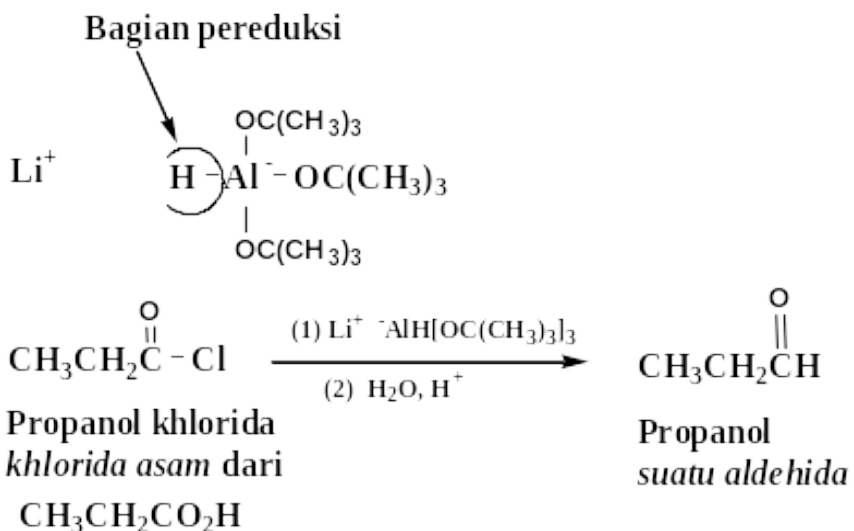
Kebanyakan oksidator mengubah Alkohol primer menjadi asam karboksilat



Khrom Oksida-Piridin Kompleks merubah Alkohol Primer menjadi Aldehida :

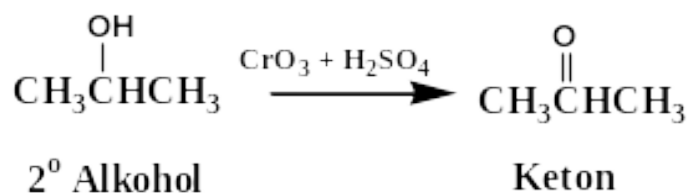


Asam karboksilat dapat direduksi menjadi alkohol primer tapi tak dapat menjadi aldehida. Tetapi, khlorida dari asam karboksilat dapat direduksi menjadi aldehida oleh aluminium hidride yang dikurangi keaktifannya seperti berikut ;

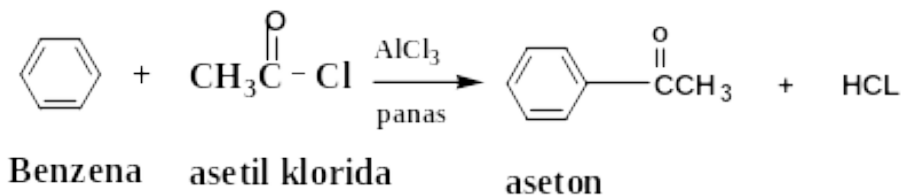


2. Keton

Cara yang paling umum untuk keton adalah oksidasi dari alkohol sekunder. Hampir semua macam oksidator dapat dipakai. Pereaksi yang khas adalah chromium oksida (CrO_3), piridinium khlor khromat, natrium bikhromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dan kalium permanganate (KMnO_4)

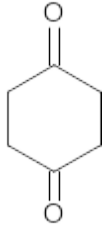
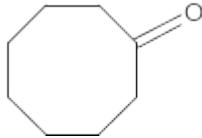


Diaril keton ($\text{Ar}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{Ar}$) dan aril alkyl keton ($\text{Ar}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}$) dibuat dengan reaksi asilasi Fridel-Craft-reaksi dari benzene atau senyawa aromatic lain dengan asetil khlorida



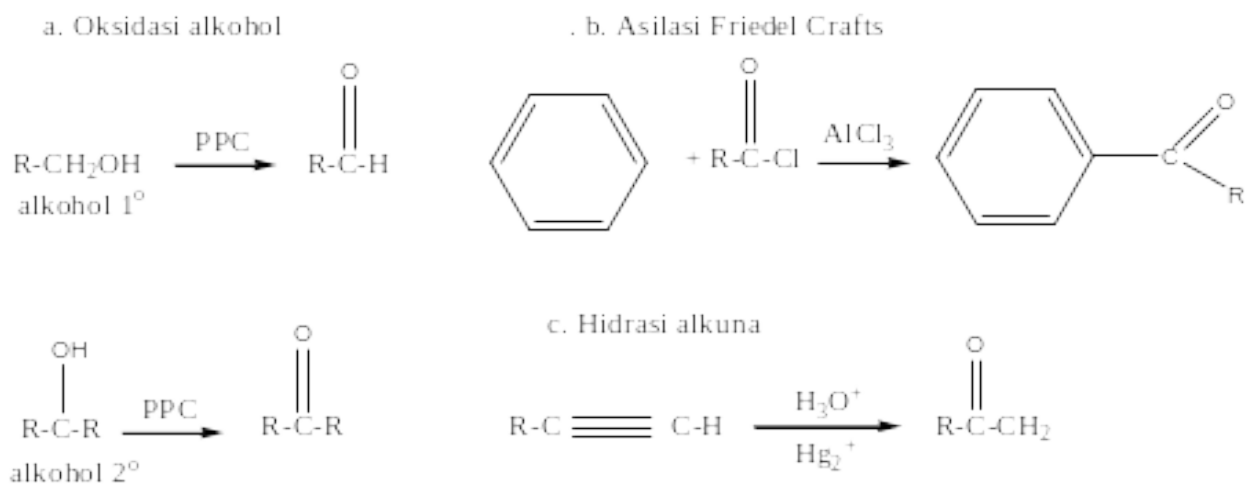
B. Latihan

1. Bagaimana cara membedakan propanon dan propanal ?
Jelaskan dengan persamaan reaksi !
2. Tulislah rumus struktur senyawa berikut :
 - a. 2 – metil – pentanon
 - b. Diisopropil keton
 - c. 2 – etil – 3 – metil
 - d. 2 – kloro – 3 – metil – butanal
3. Tulislah nama yang dapat diterima untuk masing-masing struktur berikut!

- a. 
- b. 
- c. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$
- d. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
- e. $\text{HOCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$

C. Intisari Materi Pelajaran

- Aldehid dan keton mempunyai rumus ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$) sama tetapi gugus fungsi berbeda, yaitu aldehid dengan gugus fungsi formil dan keton dengan gugus fungsi karbonil. Jadi, kedua senyawa mempunyai isomer fungsional
- Pembuatan aldehid dari oksidasi alkohol primer, sedangkan pembuatan keton dari oksidasi alkohol sekunder
- Pembuatan aldehid dan keton



D. Evaluasi

Tulislah rumus struktur untuk:

- a. Bromoaseton, gas air mata yang pernah digunakan sebagai gas perang
- b. Biasetil (2,3-butanadion), yang digunakan dalam margarin agar berbau mentega
- c. 4-(4-hidroksifenil)-2-butanon, yang memberikan citarasa buah raspberry
- d. Geranial, (*E*)-3,7-dimetil-2,6-oktadienal, yang terdapat dalam minyak sereh dan digunakan dalam parfum dan penyedap

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Evaluasi 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Pembelajaran 1.

Tingkat penguasaan: $\frac{\text{Jumlah Jawaban Yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$

Arti tingkat penguasaan:

90 - 100% = baik sekali

80 - 89% = baik

70 - 79% = cukup

< 70% = kurang