

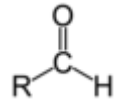
# **Senyawa karbonil (aldehida dan keton)**



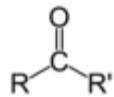
# Senyawa karbonil ?

- Senyawa karbonil adalah senyawa yang mengandung gugus karbonil (C=O). Senyawa karbonil dikelompokkan menjadi beberapa golongan yaitu :

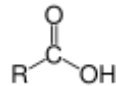
Aldehid



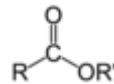
Keton



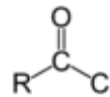
Asam karboksilat



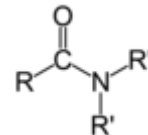
Ester



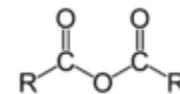
asil klorida



Amida

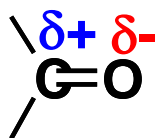


anhidrida

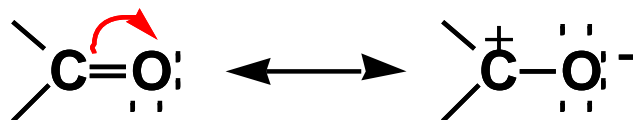


# Structure of the carbonyl group

- The carbonyl carbon atom is  $sp^2$  hybridized and bonded to three other atoms through three coplanar sigma bonds oriented about  $120^\circ$  apart.
- The unhybridized p orbital overlaps with a p orbital of oxygen to form a pi bond.
- The double bond, Ketone (C=O bond length 1.23 Å, energy 178 kcal/mol), alkene (C=C bond length 1.34 Å, energy 146 kcal/mol).



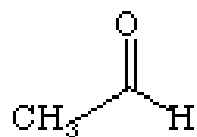
**Polarity of  
a carbonyl  
group**



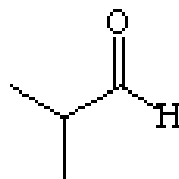
**More important  
contributing  
structure**

- Another difference between the carbonyl and alkene double bonds is the large dipole moment of the carbonyl group.
- Oxygen is more electronegative than carbon (3.5 vs 2.5) and, therefore, a C=O group is polar.
- The positively polarized carbon atom acts as an electrophile (Lewis acid), and the negatively polarized oxygen acts as a nucleophile (Lewis base).
- This polarization of the carbonyl group contributes to the reactivity of ketones and aldehydes.

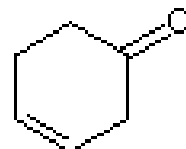
# Tatanama aldehid dan keton



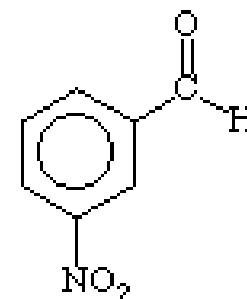
Ethanal (Acetaldehyde)



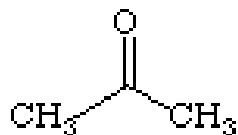
2-methylpropanal



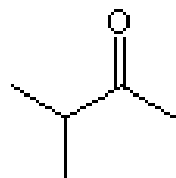
3-cyclohexenone



3-nitrobenzaldehyde



2-propanone (Acetone)



2-methyl-2-butanone



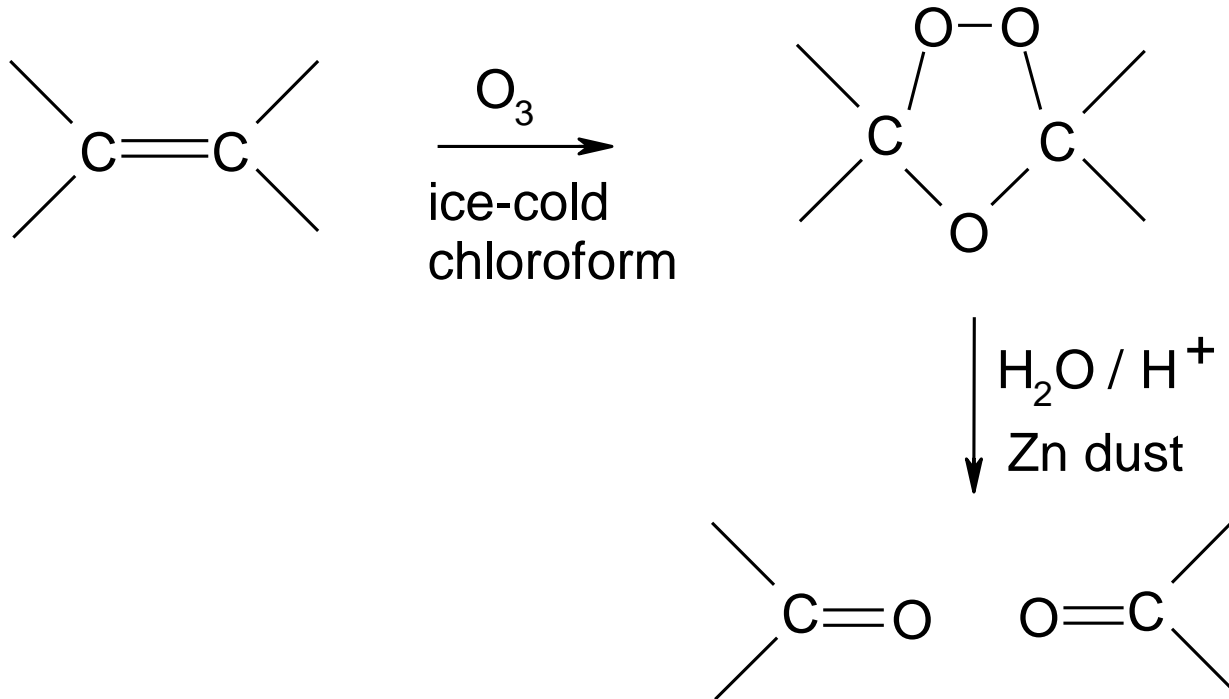
2-hexanone



4-hexen-2-one

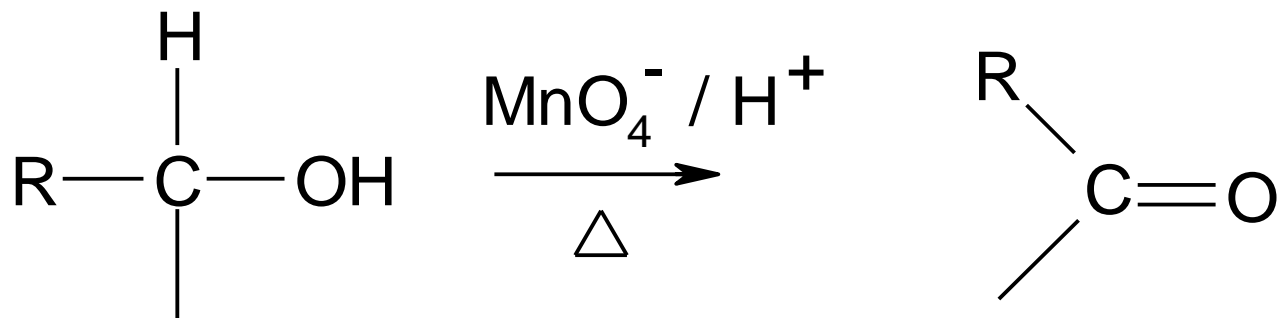
# Reaksi pembuatan senyawa karbonil

## 1. Ozonolisis



# Reaksi pembuatan senyawa karbonil

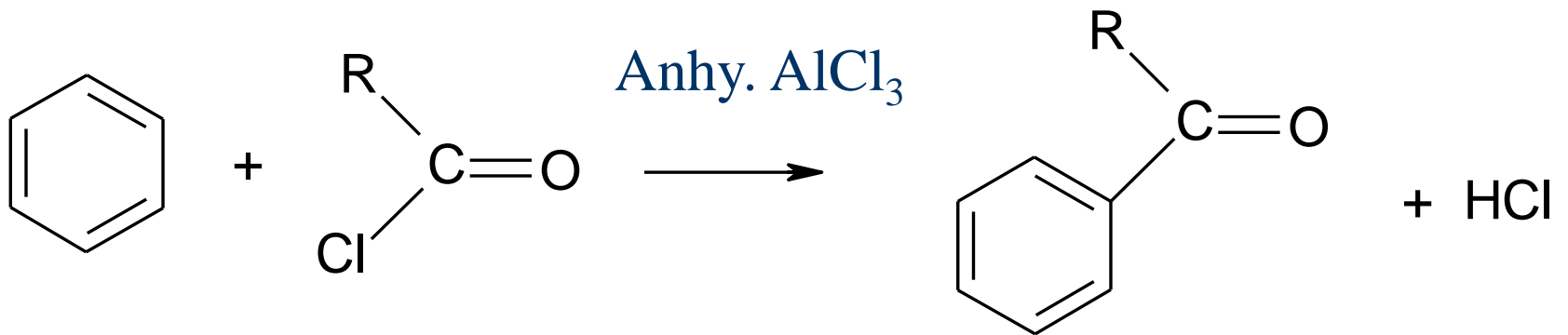
## 2. Oksidasi alkohol



Alkohol primer akan menghasilkan aldehid,  
alkohol sekunder akan menghasilkan keton

# Reaksi pembuatan senyawa karbonil

## 3. Asilasi benzena

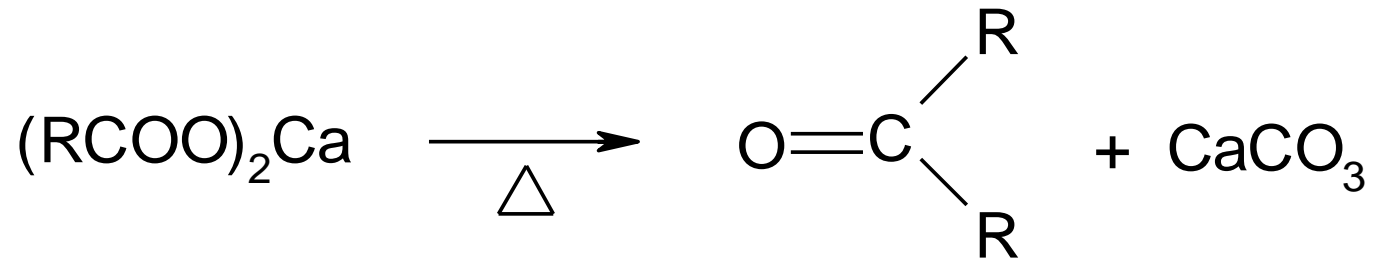






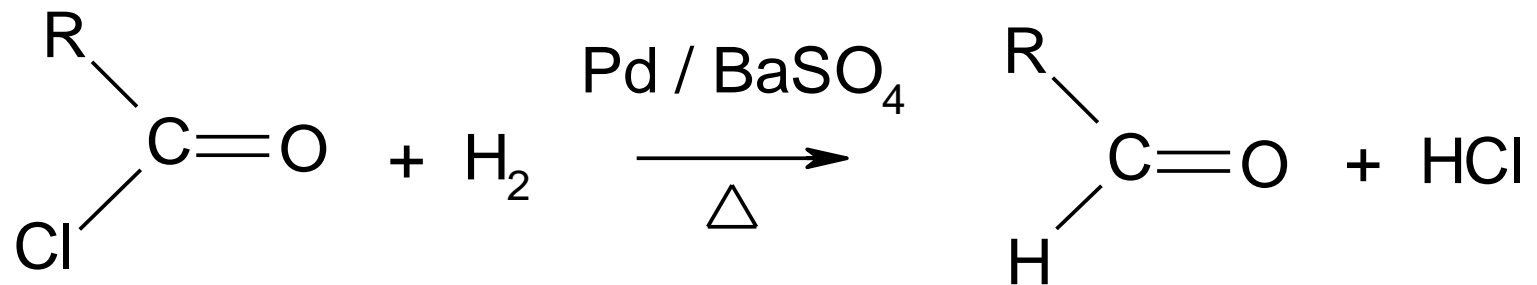
# Reaksi pembuatan senyawa karbonil

## 5. Reaksi dekarboksilasi



# Reaksi pembuatan senyawa karbonil

## 6. Dari acil klorida (Good method)



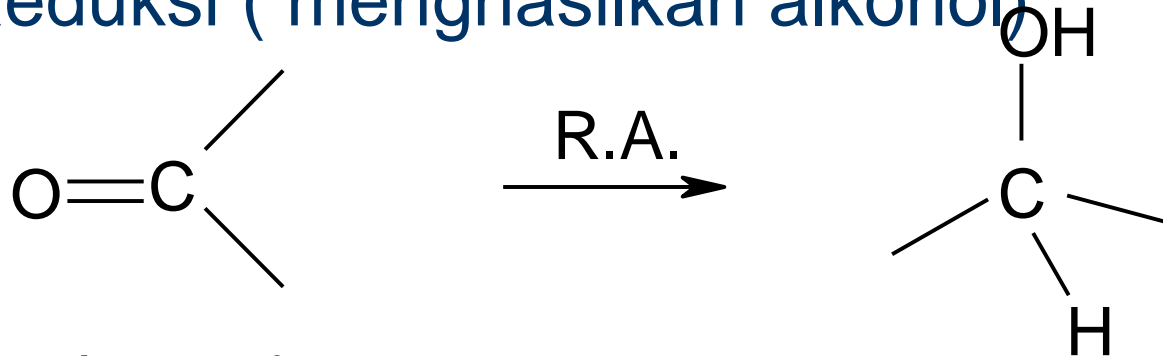
Sangat baik untuk pembuatan aldehid.

# Beberapa sifat senyawa karbonil

- **Metanal berupa gas**, senyawa aldehid dan keton dengan jumlah atom C rendah berupa cair.
- Benzaldehid berupa cairan tak berwarna dengan rasa seperti buah **almond** smell.
- Etanal dan propanone larut dalam air dengan membentuk ikatan hidrogen dengan air, sedangkan benzaldehid tdk larut dalam air.

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

1. Reduksi ( menghasilkan alkohol)



R.A.: 1. **H<sub>2</sub> / Pt, Ni atau Pd**

(dapat juga utk reduksi C=C dan C≡C)

2. **Na/ Hg dalam etanol**

(dapat juga utk reduksi RX)

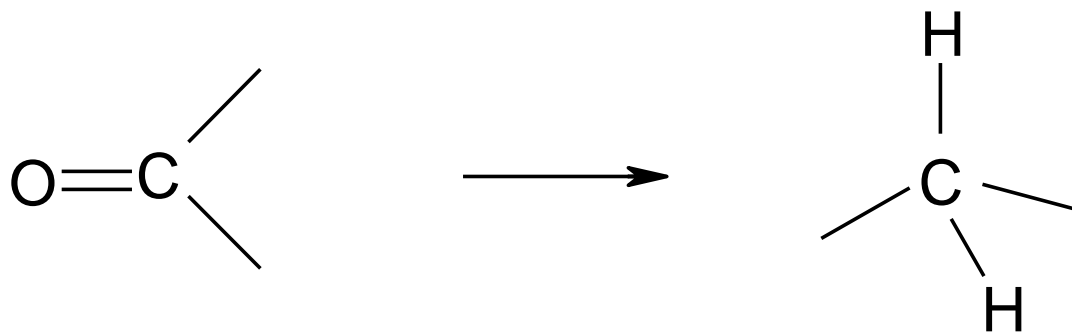
3. **LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>**

(LiAlH<sub>4</sub>, dapat juga utk reduksi asam & derivative)

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 2. Reduksi (menghasilkan alkana)

Clemmensen Reduction / Wolff-Kishner Reduction



- Clemmensen reduction: Zn / Hg in conc.HCl
- Wolff-Kishner reduction:  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  in NaOH

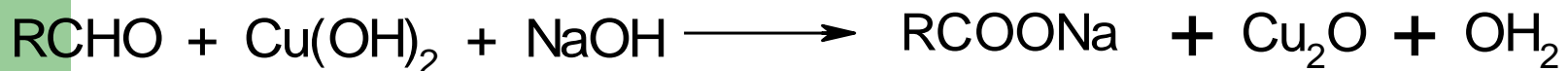
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 3. Oksidasi

**Reaksi spesifik untuk aldehid, untuk membedakan dengan keton**

(These are very important tests)

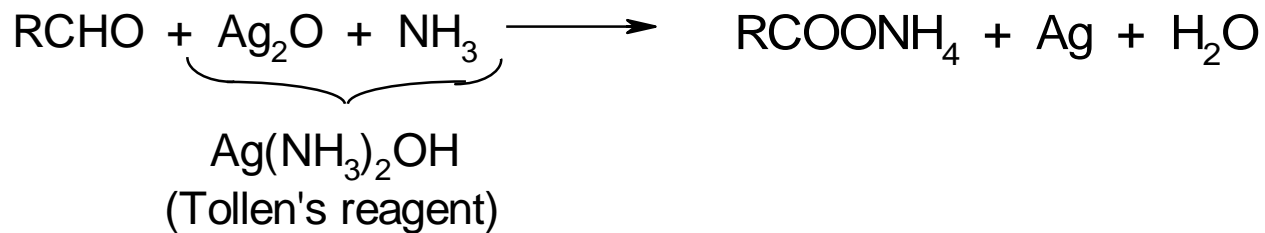
a. Dengan Reagen Fehling



Terbentuk endapan merah bata

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## b. Reagent Tollen's



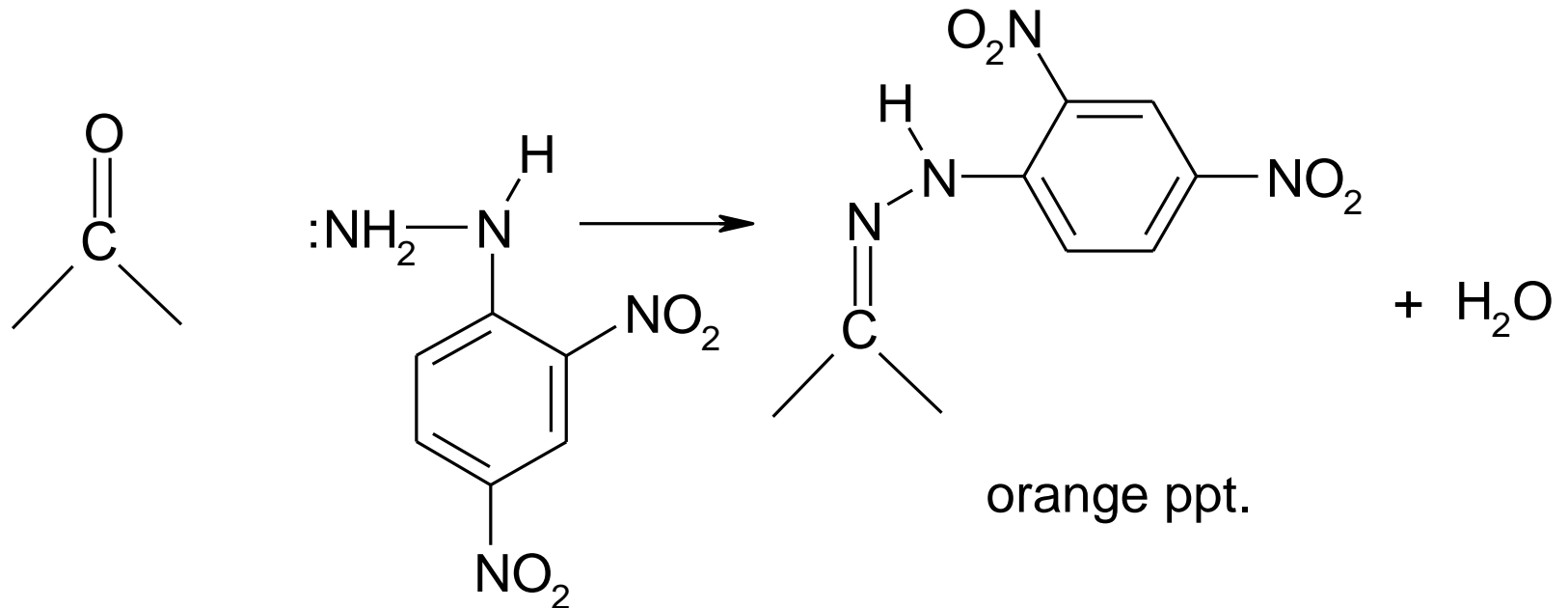
Tollen's reagent dibuat dari larutan **perak nitrat dan ammonia**

Disebut juga reaksi pembentuk cermin perak.



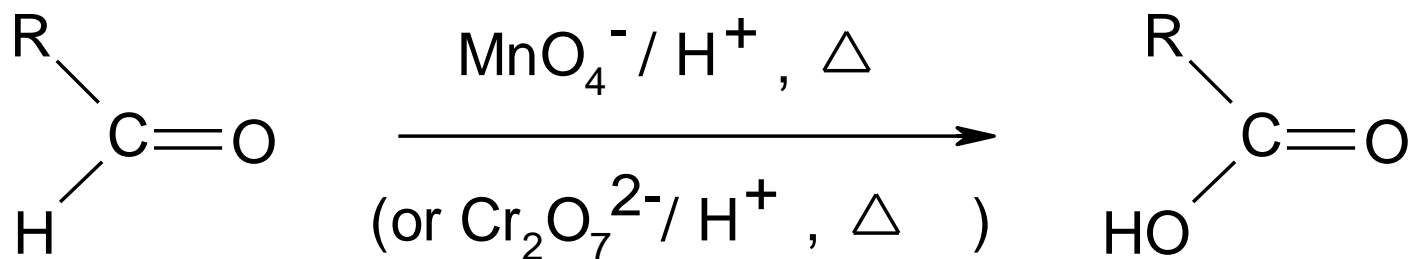
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

d. Reaksi kondensasi dengan 2,4-dinitrophenilhidrazin (identifikasi ggs karbonil yang banyak dilakukan)



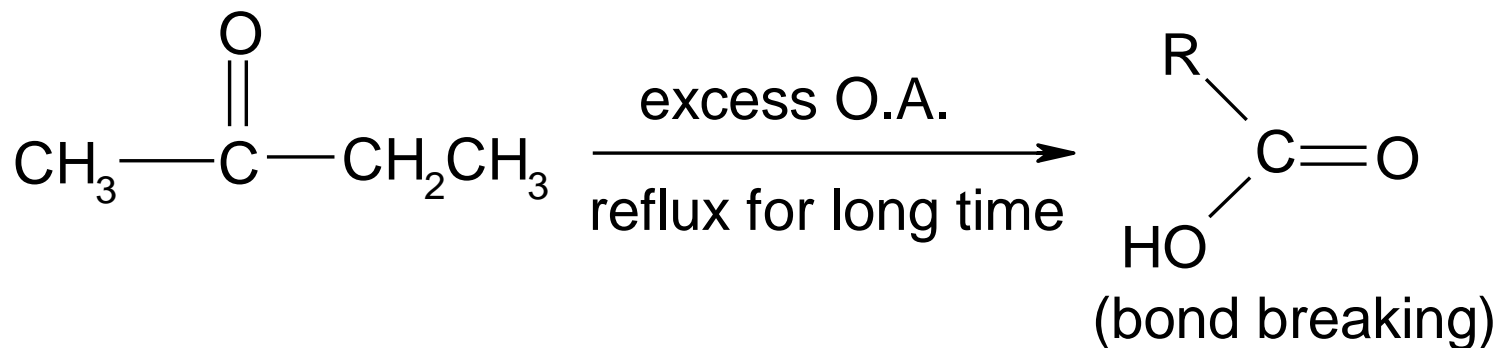
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

4. Oksidasi dengan  $\text{KMnO}_4$  menghasilkan asam karboksilat



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

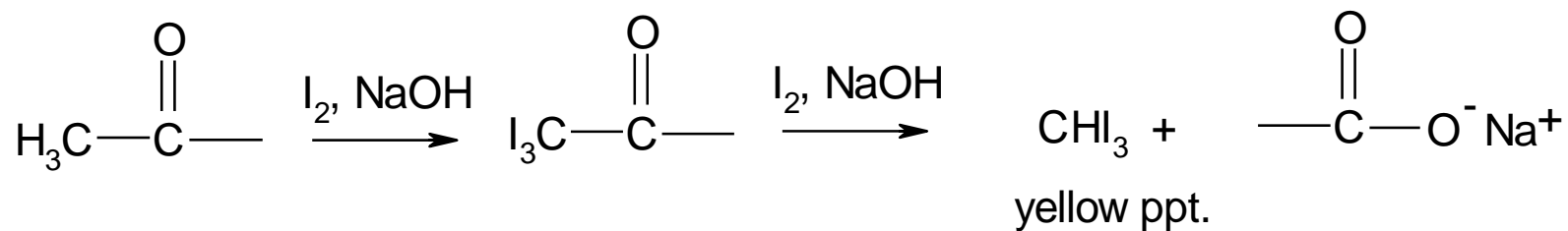
## 5. Oksidasi keton membentuk asam karboksilat



This reaction is **not good method** because you **cannot control** where the bond break.

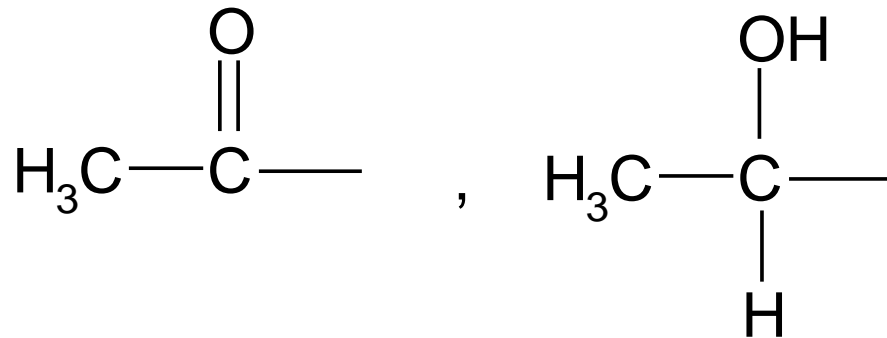
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 6. Reaksi pembentukan Iodoform



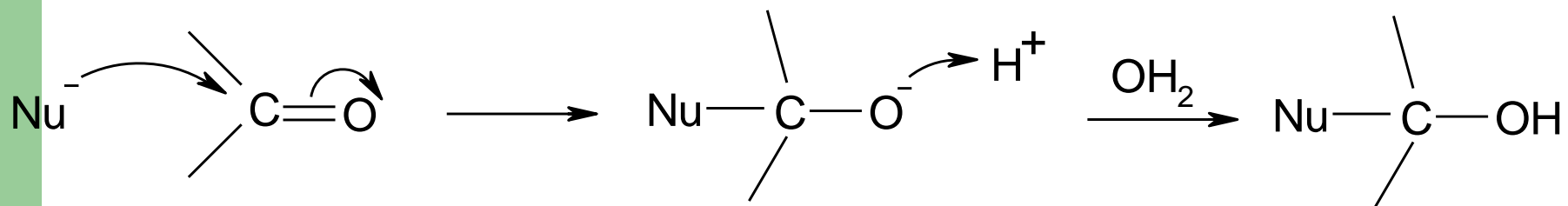
Cocok digunakan untuk membuktikan adanya

Gugus :

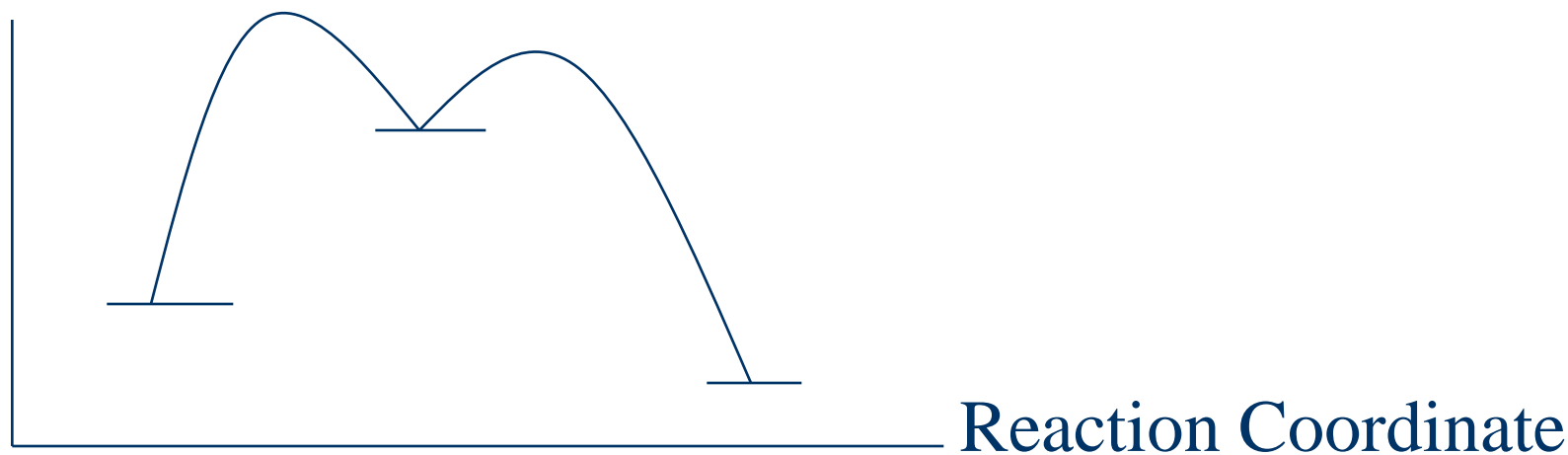


# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 4. Reaksi adisi nukleofilik

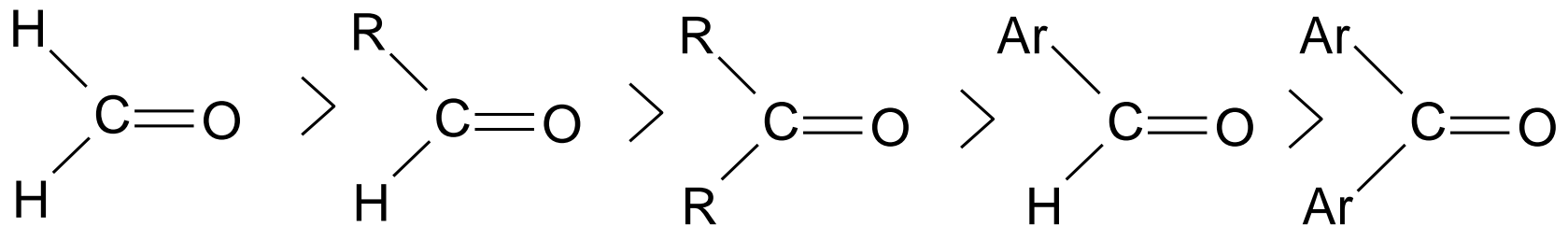


Energy Profile



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 7. Reaktivitas reaksi adisi nukleofilik



Faktor yang mempengaruhi:

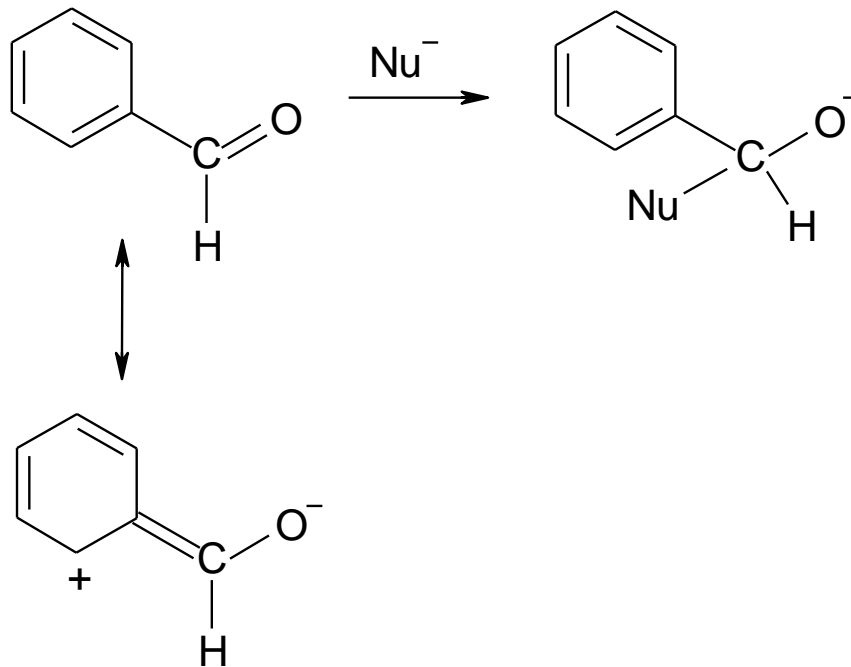
### a. Faktor elektronik

Pengaruh induksi positif dari gugus alkil menyebabkan karbon karbonil kurang elektro positif.

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

**b. Faktor elektronik akibat adanya resonansi**

**Contoh : benzaldehid kurang reaktif akibat adanya resonansi**



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## c. Faktor sterik

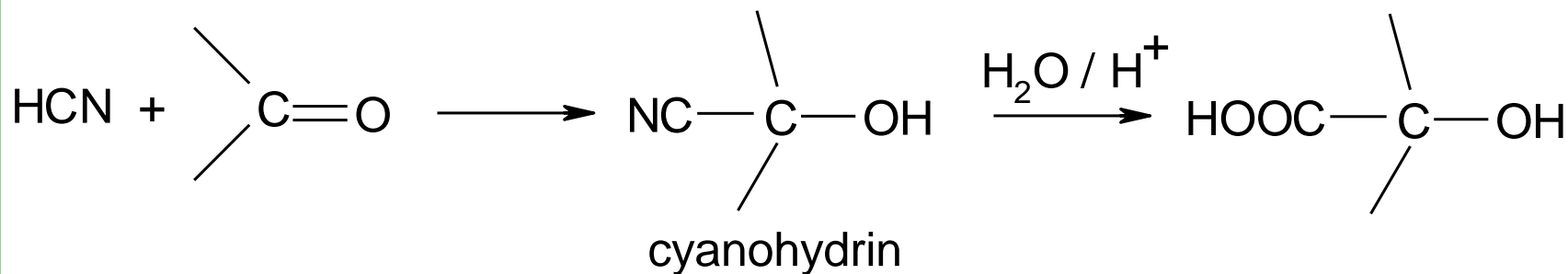
**Pada reaksi adisi nukleofil karbon karbonil mengalami perubahan hibridisasi dari  $sp^2$  to  $sp^3$  sehingga meningkatkan halangan sterik disekitar karbon karbonil.**

jika gugus R semakin meruah bentuk intermedietnya juga menjadi semakin kurang stabil.



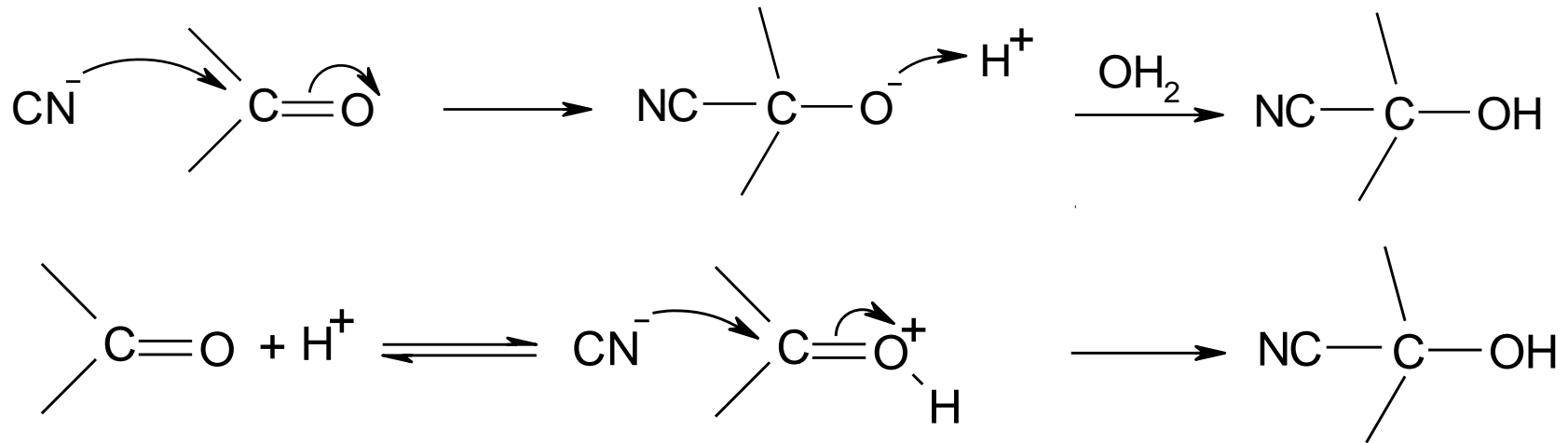
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 8. Reaksi adisi nukleofilik dengan HCN (or KCN / H<sup>+</sup>)



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

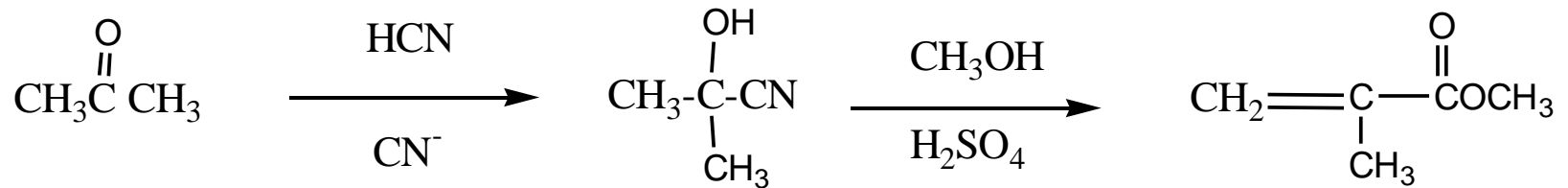
## Mechanism



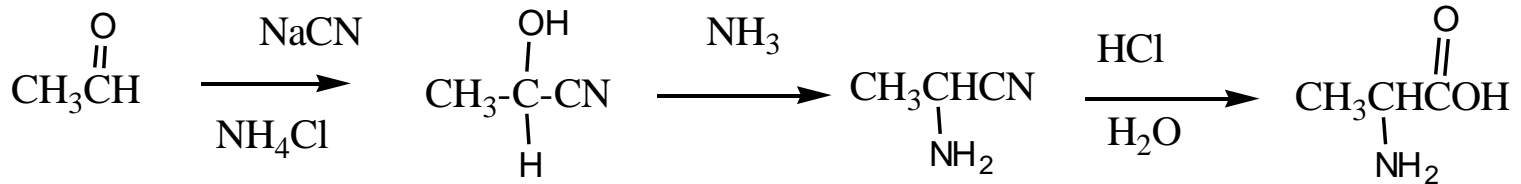
Sianohidrin merupakan zat antara sintetik yang berguna,  
Gugus CN dapat dihidrolisis menjadi gugus karboksil atau ester

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

Contoh :



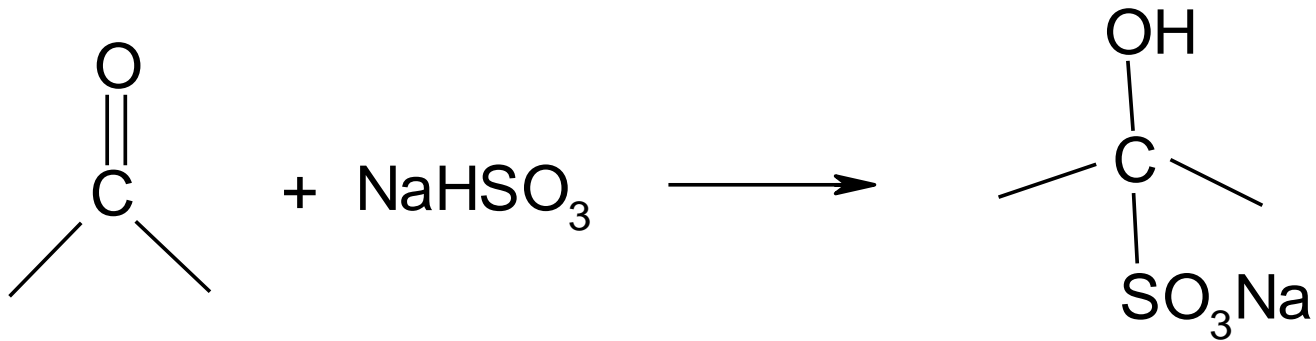
Metil metakrilat



Alanin (60%)

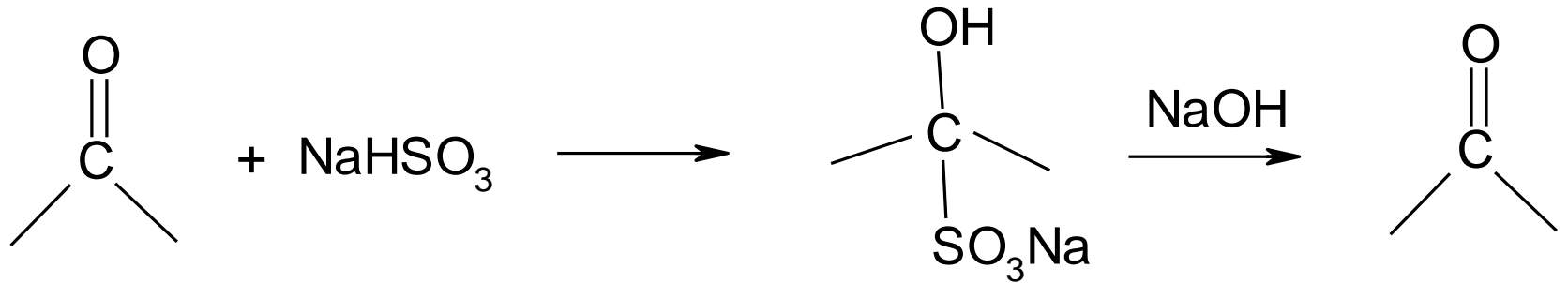
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## b. Reaksi adisi nukleofilik dengan $\text{NaHSO}_3$



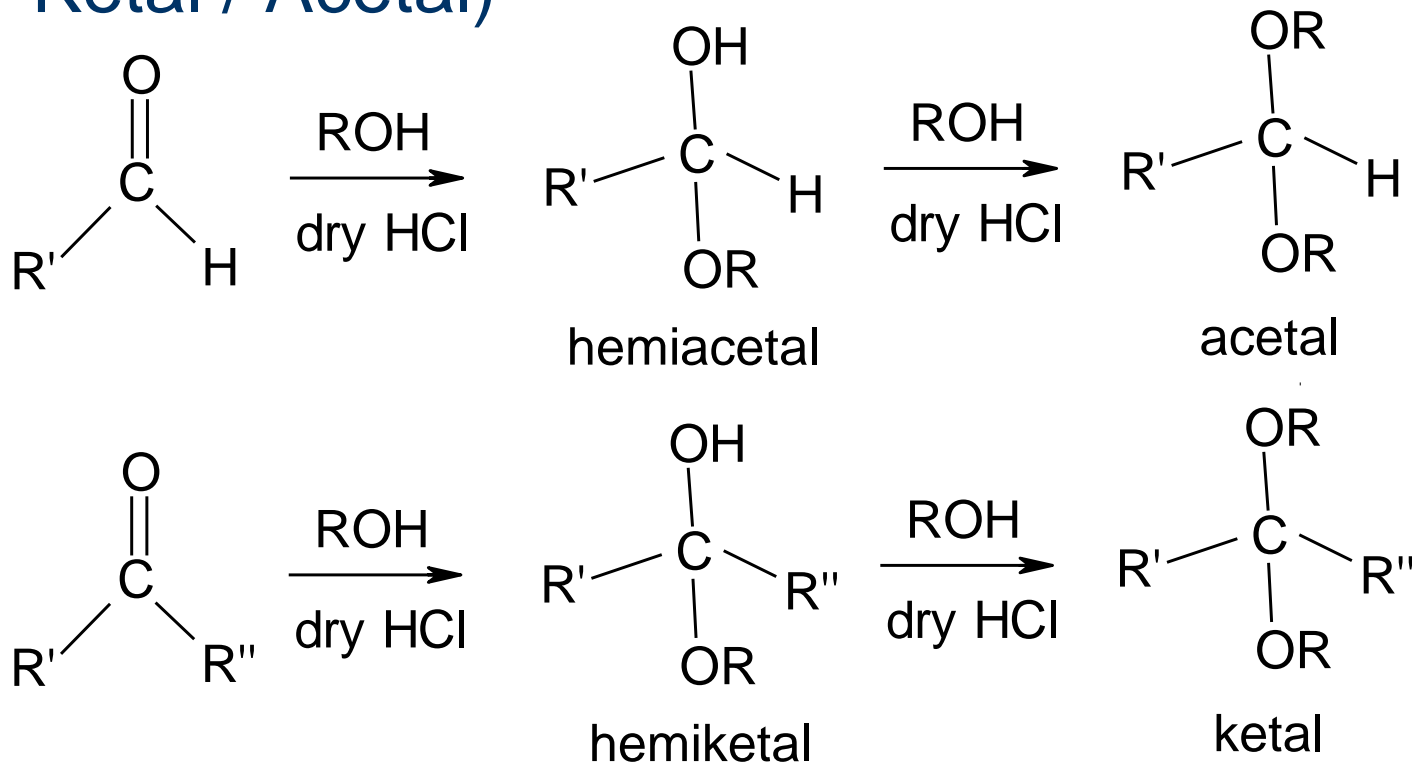
Dalam keadaan dingin senyawa bisulfit yang terbentuk dapat mengkristal. Reaksi ini digunakan untuk pemisahan dan identifikasi senyawa karbonil. Senyawa karbonil dapat terbentuk kembali dengan penambahan alkali.

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil



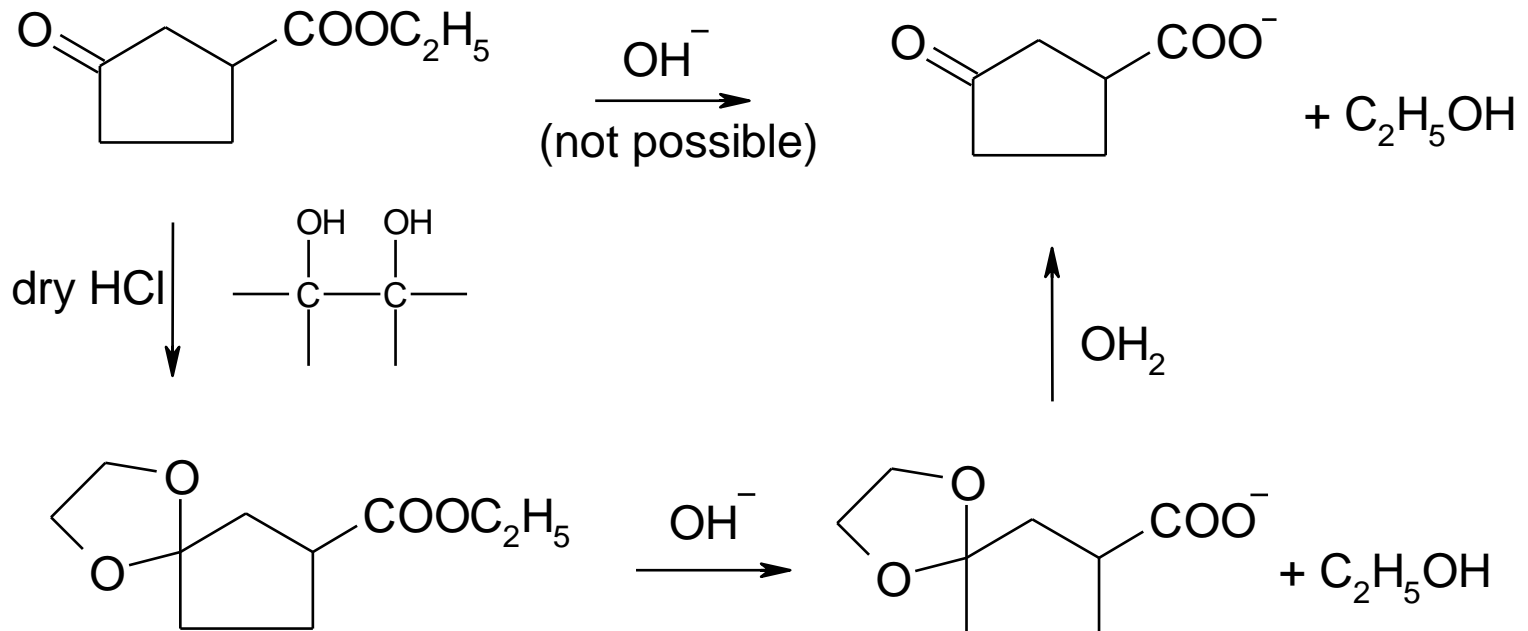
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## c. Adisi nukleofilik dengan ROH (Pembentukan Ketal / Acetal)



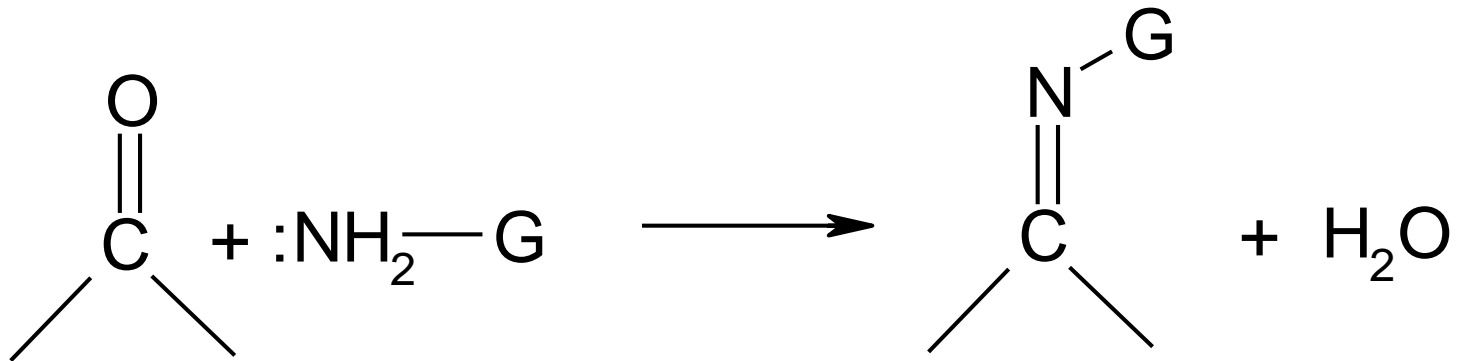
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

Senyawa karbonil dapat terbentuk kembali jika ditambahkan  $H^+$  / air. **Acetal dan ketal** biasa digunakan sebagai cara proteksi gugus fungsi dalam sintesis.



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

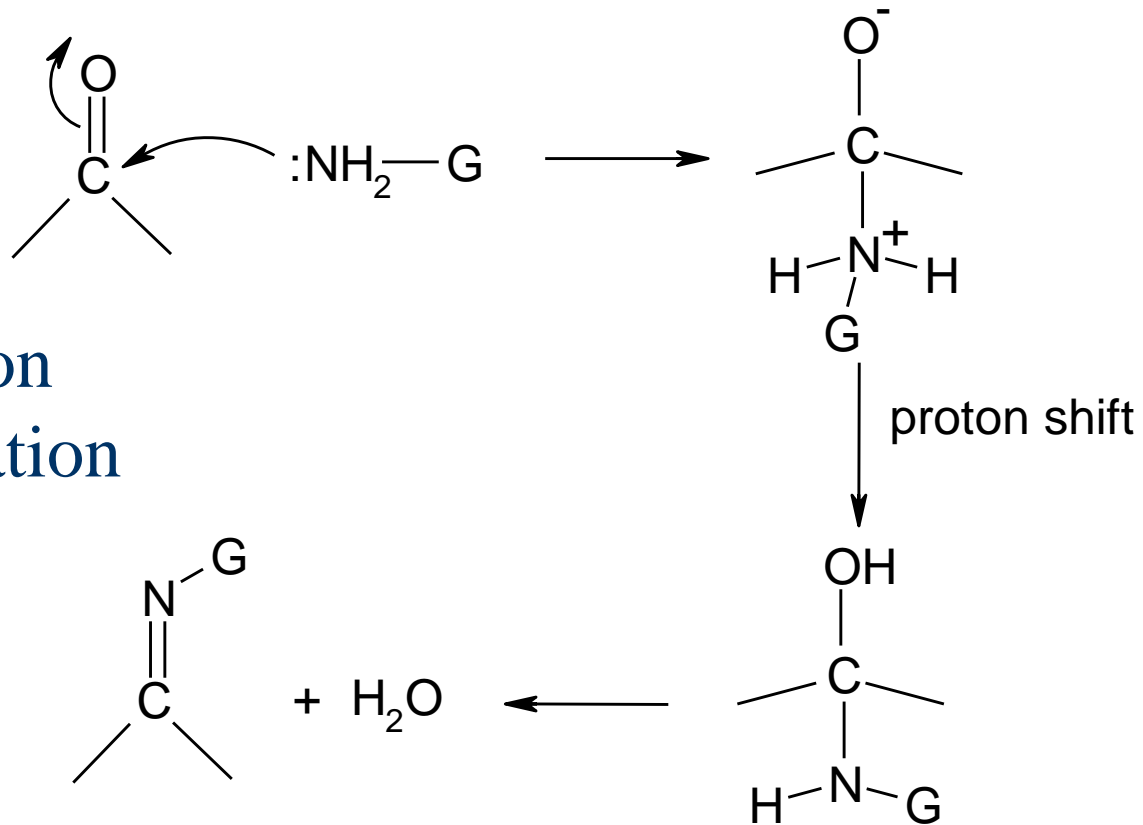
## 9. Reaksi kondensasi





# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

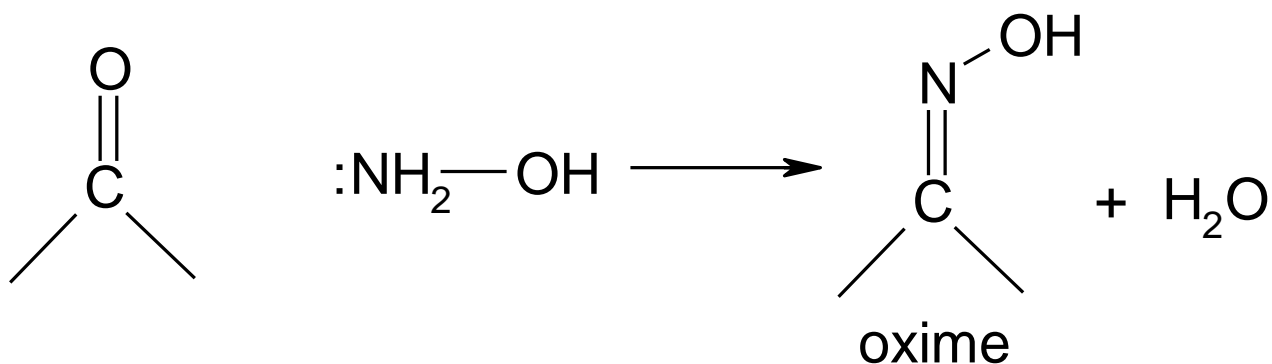
Mechanism:



Nucleophilic addition  
followed by elimination

# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

a. Reaksi kondensasi dengan hidrosilamin



From aldehyde, product is **aldoxime**

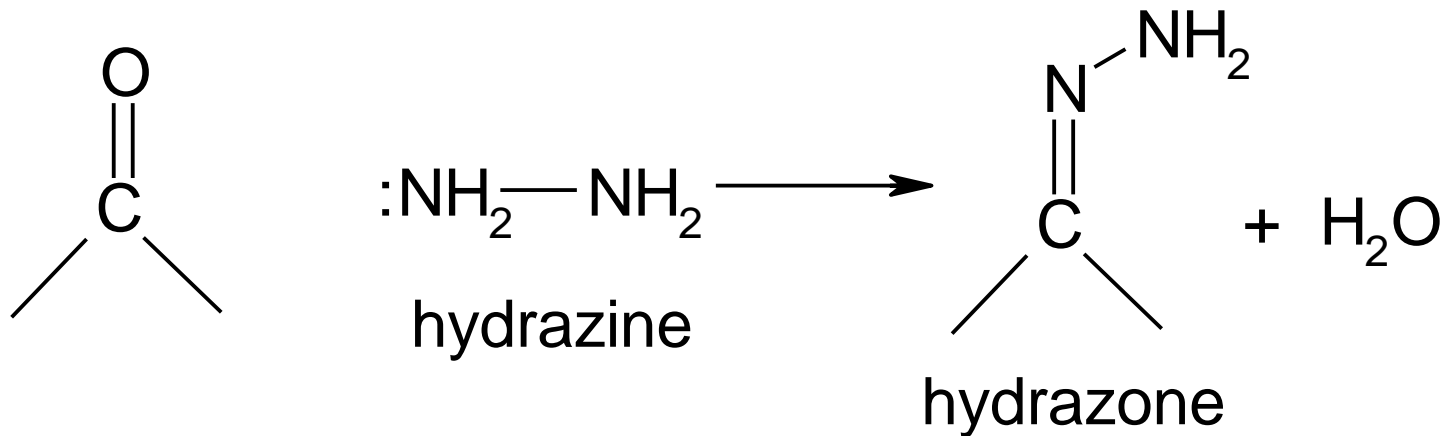
From ketone, product is **ketoxime**

They are **white solids**.

The reaction can thus serve as a **test for carbonyl compounds**.

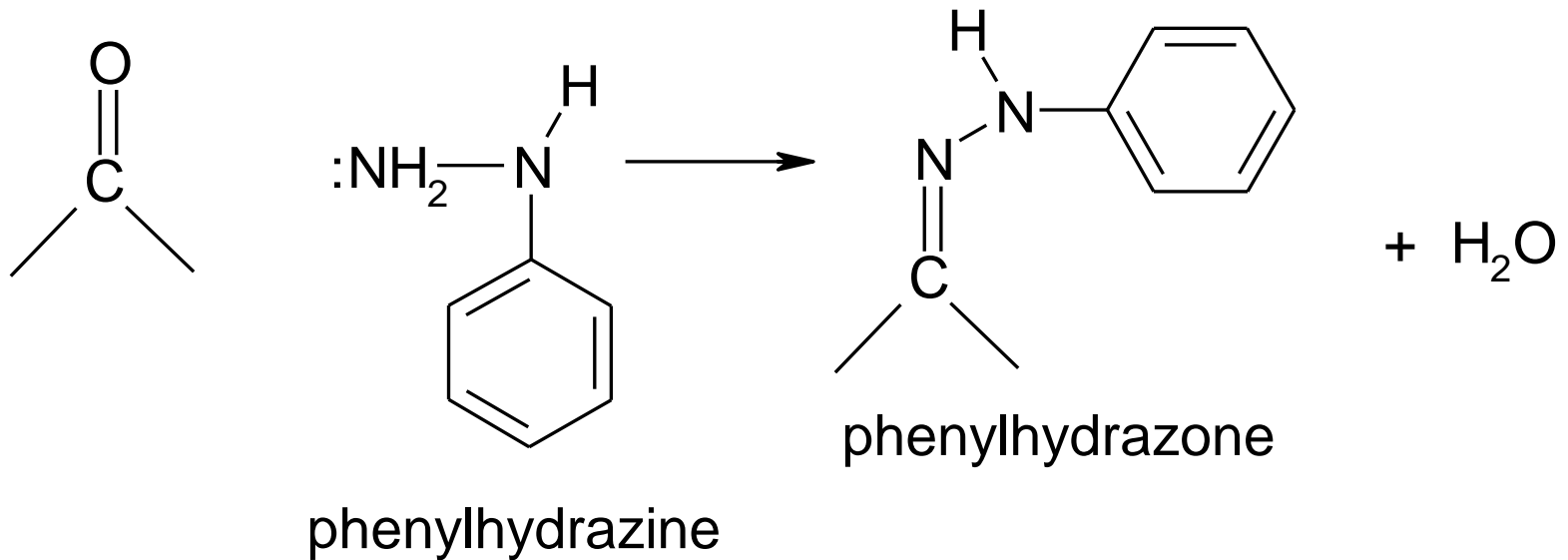
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## b. Reaksi kondensasi dengan hidrazin



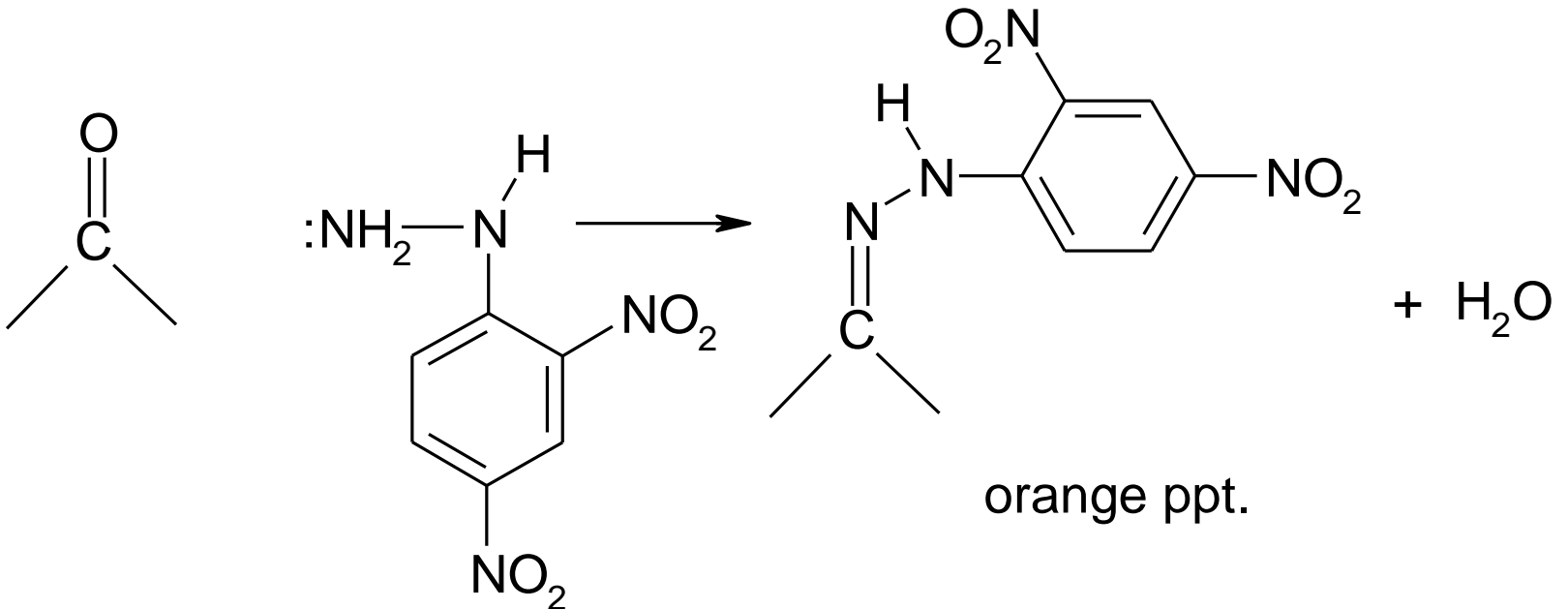
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

c. Reaksi kondensasi dengan phenilhidrazin/  
pembentukan ozazon



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

d. Reaksi kondensasi dengan 2,4-dinitrophenilhidrazin (identifikasi ggs karbonil yang banyak dilakukan)



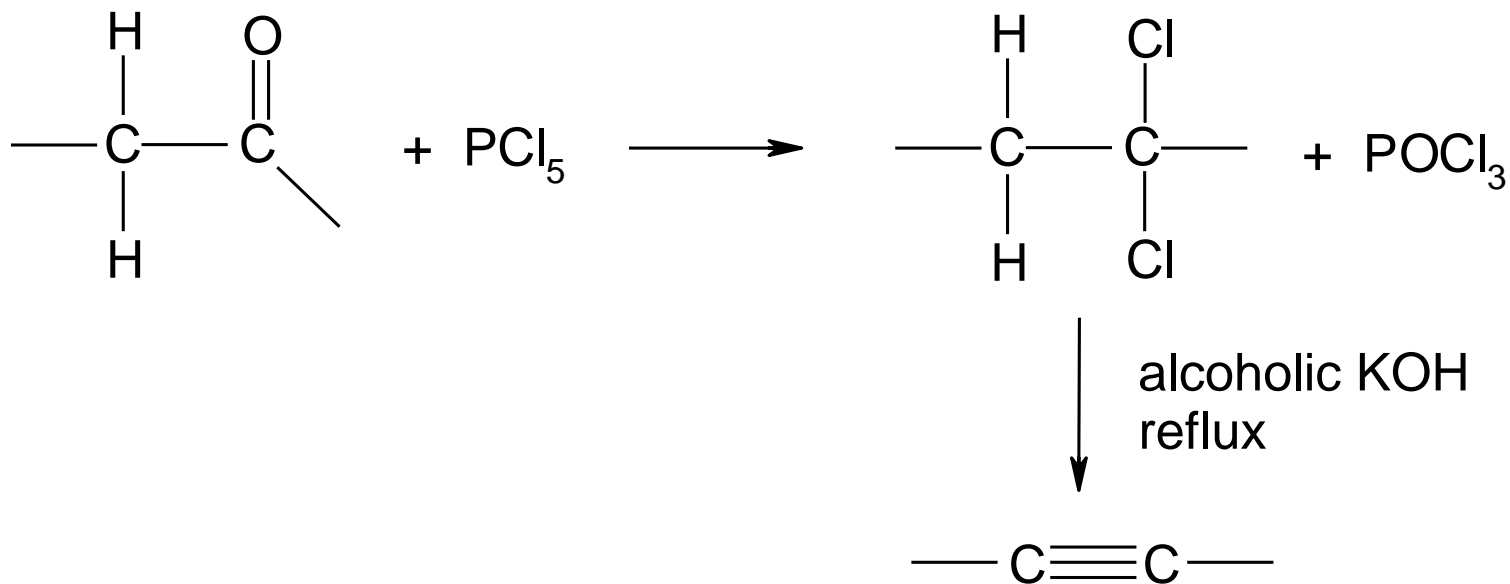
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

Criteria on choosing a suitable derivative for identification:

1. Little **side product**
2. Reaction should be **easily carried out**
3. Derivatives should be **easily purified**.
4. The **difference in melting point** between the derivatives of **consecutive members** is large.

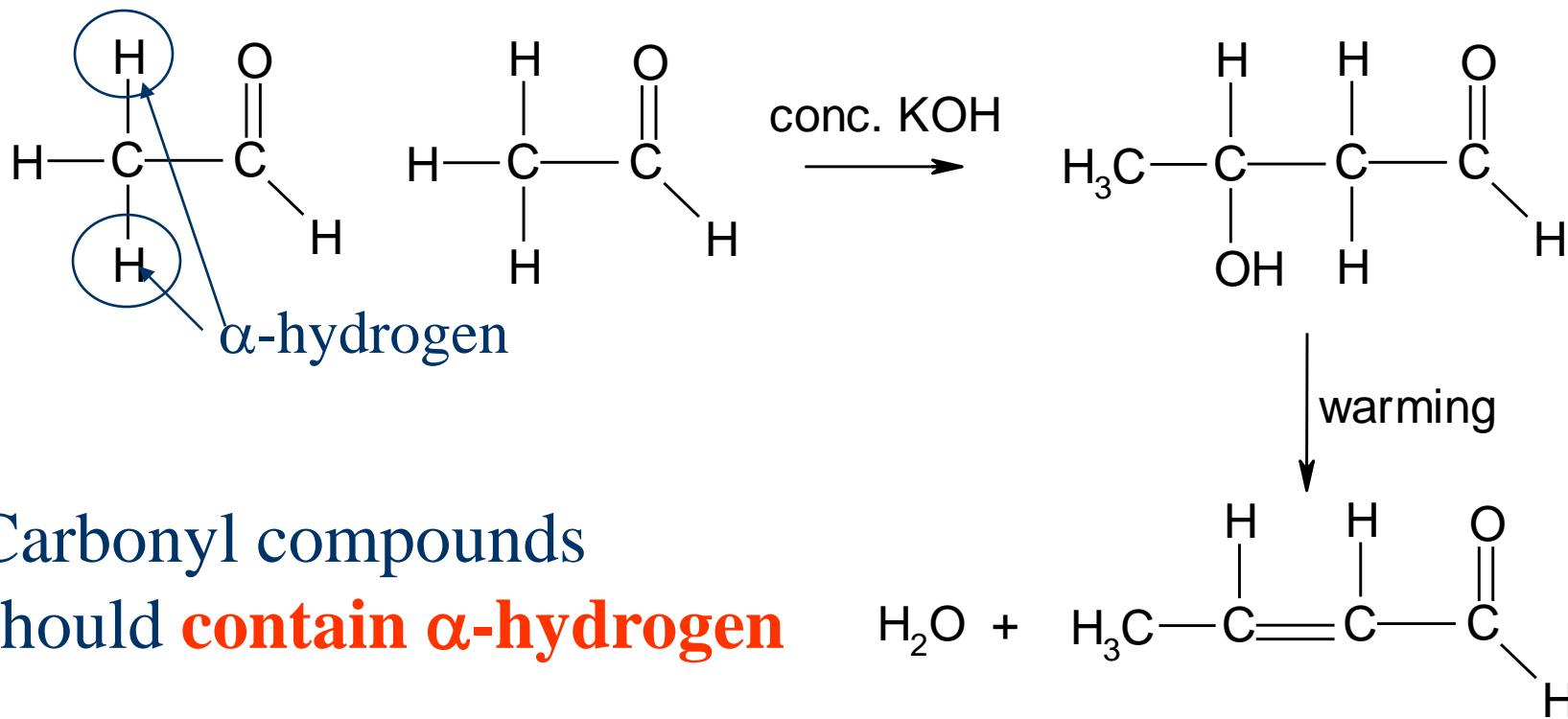
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 10. Dengan $\text{PCl}_5$



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

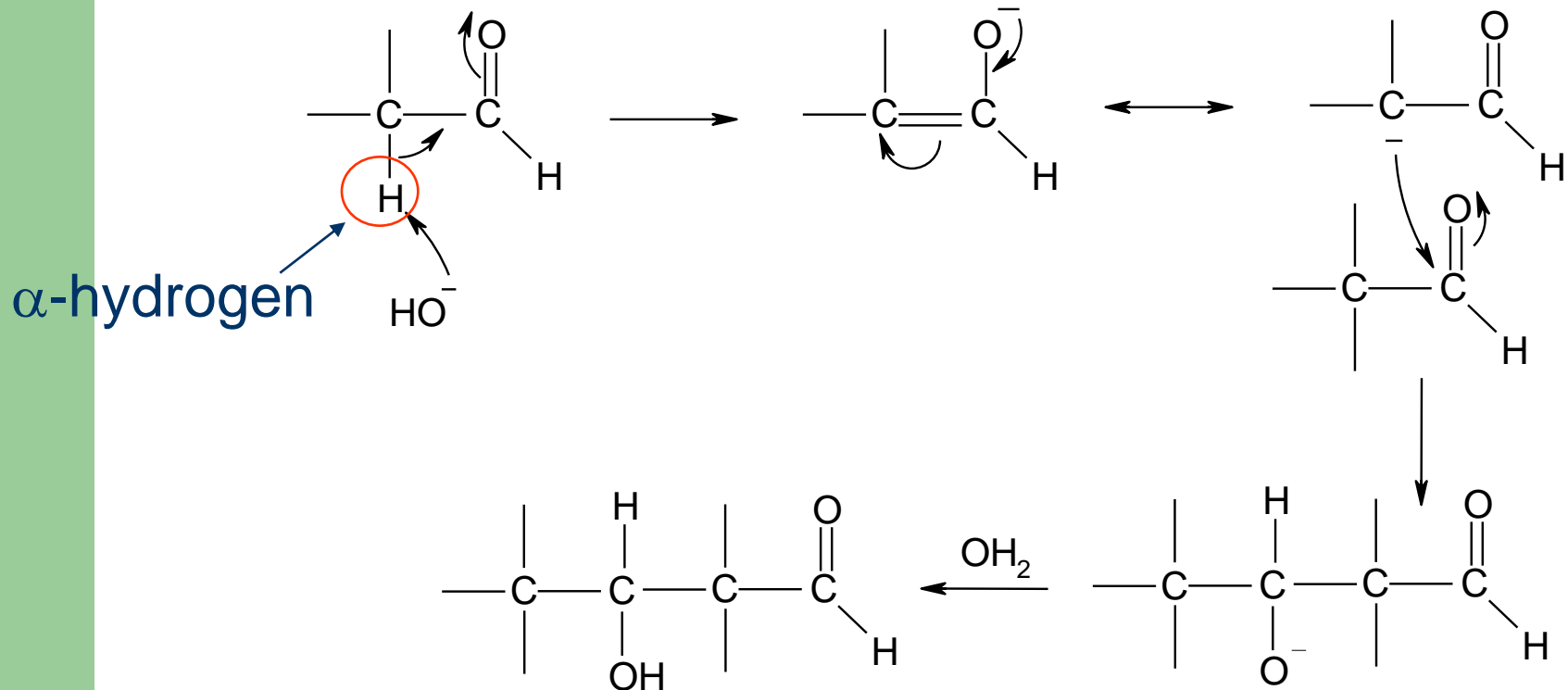
## 11. Aldol Condensation





# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

Mechanism:

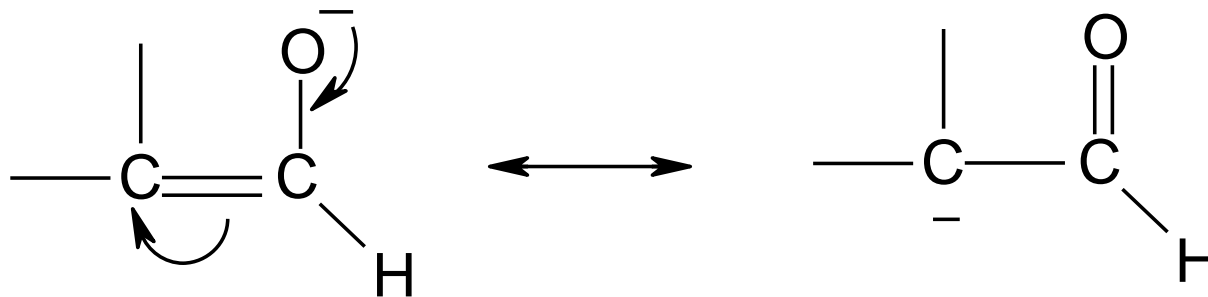


# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## 7. Aldol Condensation (cont'd)

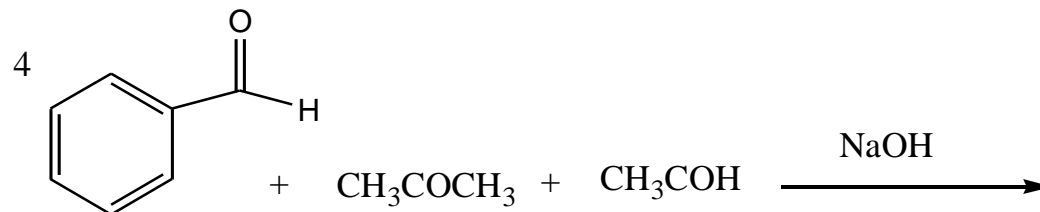
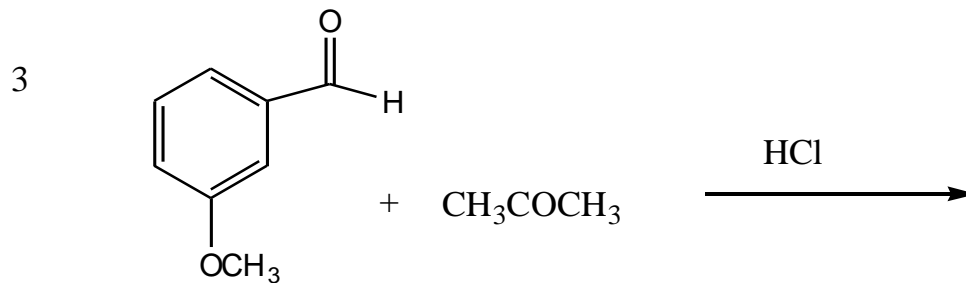
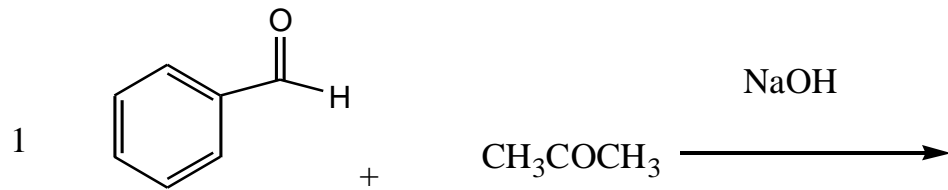
The carbonyl compounds should contain  **$\alpha$ -hydrogen**.

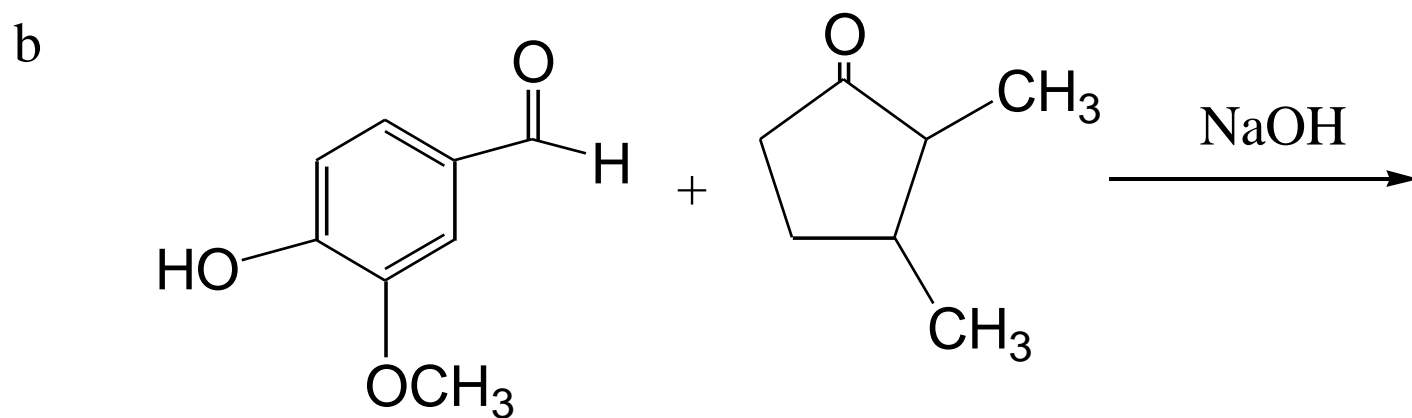
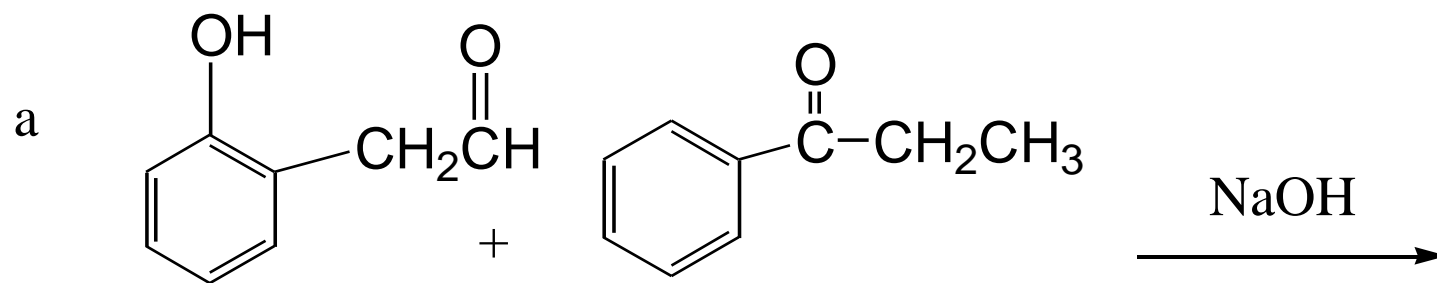
The  $\alpha$ -hydrogen in carbonyl compound is **quite acidic** since the anion (**carbanion**) is resonance stabilized.





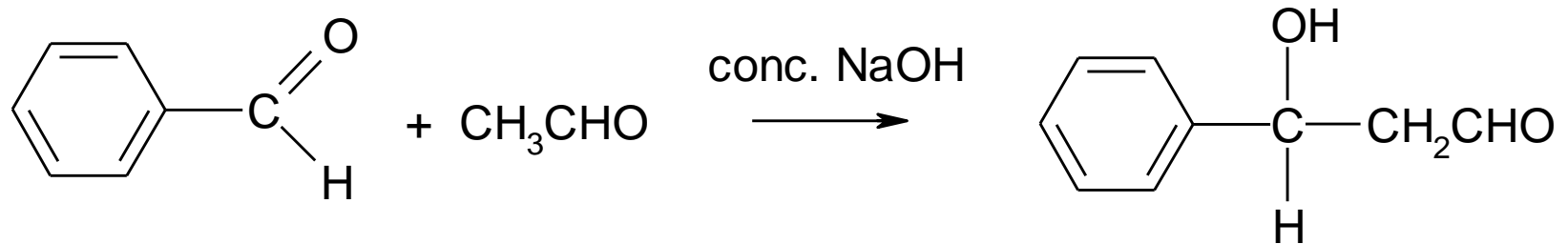
## Latihan reaksi kondensasi aldol





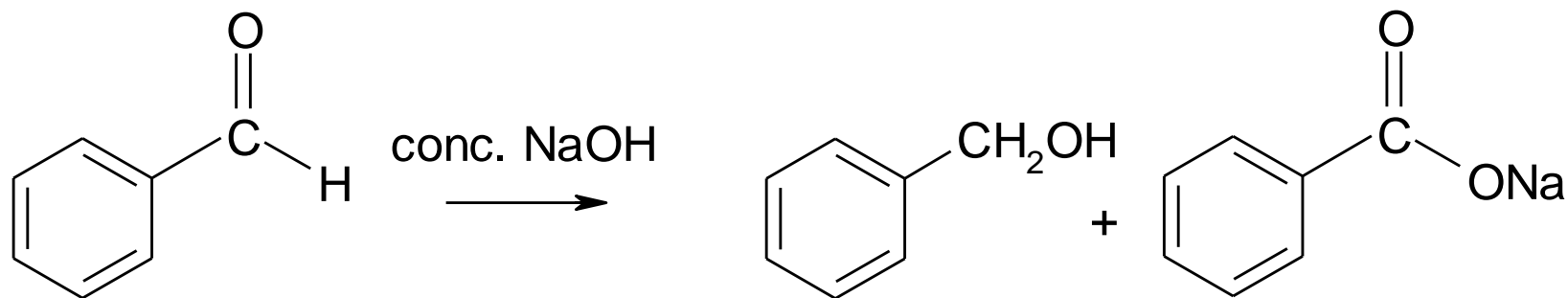
# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

## Crossed aldol condensation reaction



# Beberapa sifat kimia senyawa karbonil

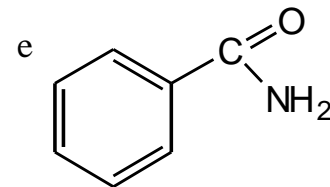
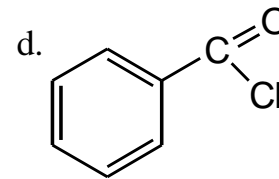
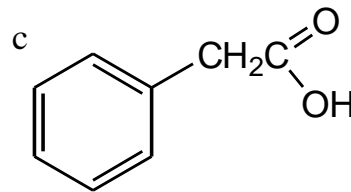
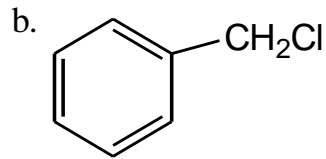
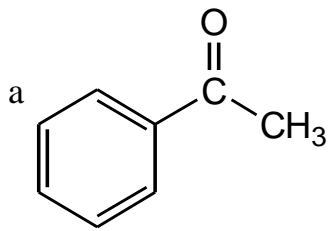
## 8. Cannizaro Reaction



Dismutation reaction (**disproportionation**)

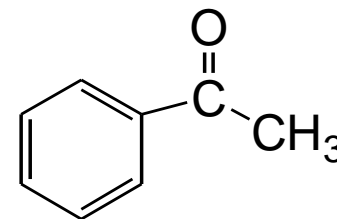
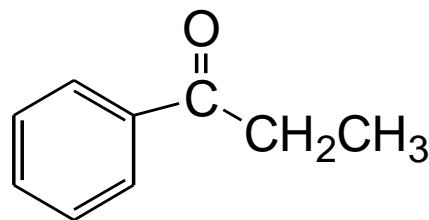
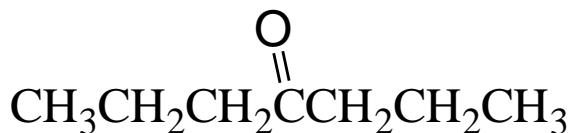
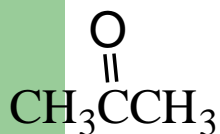
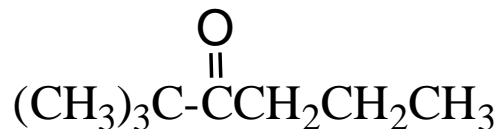
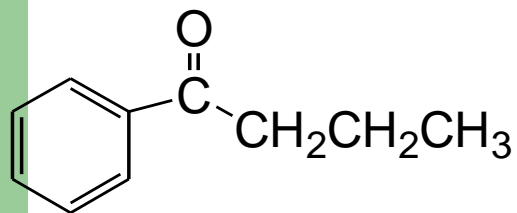
Benzaldehyde (with **no  $\alpha$ -H**) is oxidised, and at the same time, reduced.

**Berilah nama berdasarkan IUPAC pada senyawa berikut**





Urutkan kereaktifan senyawa berikut terhadap reaksi adisi nukleofilik, dan berikan penjelasan secukupnya.



Tuliskan reaksinya dan beri nama produknya

