

STRUKTUR, TATANAMA, AROMATISITAS DAN REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK SENYAWA BENZENA

Oleh:
C. Budimarwanti

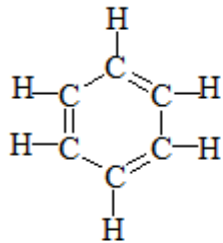
Pendahuluan

Senyawa benzena mempunyai rumus molekul C_6H_6 , dan termasuk dalam golongan senyawa hidrokarbon. Bila dibandingkan dengan senyawa hidrokarbon lain yang mengandung 6 buah atom karbon, misalnya heksana (C_6H_{14}) dan sikloheksana (C_6H_{12}), maka dapat diduga bahwa benzena mempunyai derajat ketidakjenuhan yang tinggi. Dengan dasar dugaan tersebut maka dapat diperkirakan bahwa benzena memiliki ciri-ciri khas seperti yang dimiliki oleh alkena. Perkiraan tersebut ternyata jauh berbeda dengan kenyataannya, karena benzena tidak dapat bereaksi seperti alkena (adisi, oksidasi, dan reduksi). Lebih khusus lagi benzena tidak dapat bereaksi dengan HBr, dan pereaksi-pereaksi lain yang lazimnya dapat bereaksi dengan alkena. Sifat-sifat kimia yang diperlihatkan oleh benzena memberi petunjuk bahwa senyawa tersebut memang tidak tergolong dengan alkena ataupun sikloalkena.

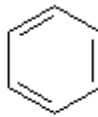
Senyawa benzena dan sejumlah turunannya digolongkan dalam **senyawa aromatik**, Penggolongan ini dahulu semata-mata dilandasi oleh aroma yang dimiliki sebagian dari senyawa-senyawa tersebut. Perkembangan kimia pada tahap berikutnya menyadarkan para kimiawan bahwa klasifikasi senyawa kimia haruslah berdasarkan struktur dan kereaktifannya, dan bukan atas dasar sifat fisiknya. Saat ini istilah aromatik masih dipertahankan, tetapi mengacu pada fakta bahwa semua senyawa aromatik derajat ketidakjenuhannya tinggi dan stabil bila berhadapan dengan pereaksi yang menyerang ikatan pi (π).

A. Rumus Struktur Benzena

Menurut Kekule (1873), struktur benzena dituliskan sebagai cincin beranggota enam (heksagon) yang mengandung ikatan tunggal dan rangkap berselang-seling.



Struktur Kekule
(semua atom dituliskan)



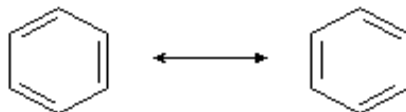
Struktur Kekule
(digambarkan sebagai segienam)

brom pada hidrogen

Menurut Kekule penggantian sembarang atom akan

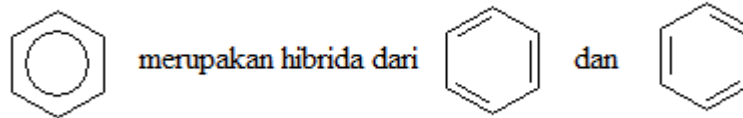
menghasilkan senyawa yang sama, karena keenam atom karbon dan hidrogen ekuivalen. Kekule ini dapat menjelaskan fakta bahwa jika benzena bereaksi dengan brom menggunakan katalis FeCl_3 hanya menghasilkan satu senyawa yang memiliki rumus molekul $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$

Menurut model ikatan valensi, benzena dinyatakan sebagai hibrida resonansi dari dua struktur penyumbang yang ekuivalen, yang dikenal dengan struktur Kekule. Masing-masing struktur Kekule memberikan sumbangan yang sama terhadap hibrida resonansi, yang berarti bahwa ikatan-ikatan C–C bukan ikatan tunggal dan juga bukan ikatan rangkap, melainkan di antara keduanya.



Benzena sebagai hibrida resonansi dari dua struktur penyumbang yang ekuivalen

Dengan pertimbangan kepraktisan, untuk selanjutnya cincin benzena disajikan dalam bentuk segienam beraturan dengan sebuah lingkaran di dalamnya, dengan ketentuan bahwa pada setiap sudut segienam tersebut terikat sebuah atom H.



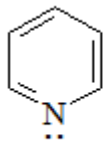
Dalam segienam berlingkaran tersebut setiap garis menggambarkan ikatan-ikatan σ (sigma) yang menghubungkan atom-atom karbon. Lingkaran dalam segienam menggambarkan awan enam elektron π (pi) yang terdelokalisasi.

B. SENYAWA AROMATIK HETEROSIKLIK

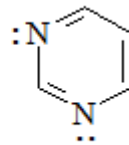
Menurut Erich Huckel, suatu senyawa yang mengandung cincin beranggota lima atau enam bersifat aromatik jika:

- semua atom penyusunnya terletak dalam bidang datar (planar)
- setiap atom yang membentuk cincin memiliki satu orbital 2p
- memiliki elektron pi dalam susunan siklik dari orbital-orbital 2p sebanyak $4n+2$ ($n= 0, 1, 2, 3, \dots$)

Di samping benzena dan turunannya, ada beberapa jenis senyawa lain yang menunjukkan sifat aromatik, yaitu mempunyai ketidakjenuhan tinggi dan tidak menunjukkan reaksi-reaksi seperti alkena. Senyawa benzena termasuk dalam golongan senyawa **homosiklik**, yaitu senyawa yang memiliki hanya satu jenis atom dalam sistem cincinnya. Terdapat senyawa **heterosiklik**, yaitu senyawa yang memiliki lebih dari satu jenis atom dalam sistem cincinnya, yaitu cincin yang tersusun dari satu atau lebih atom yang bukan atom karbon. Sebagai contoh, piridina dan pirimidina adalah senyawa aromatik seperti benzena. Dalam piridina satu unit CH dari benzena digantikan oleh atom nitrogen yang terhibridisasi sp^2 , dan dalam pirimidina dua unit CH digantikan oleh atom-atom nitrogen yang terhibridisasi sp^2 .

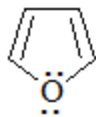


piridina

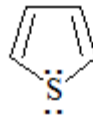


pirimidina

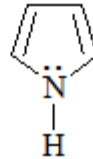
Senyawa-senyawa heterosiklik beranggota lima seperti furan, tiofena, pirol, dan imidazol juga termasuk senyawa aromatik.



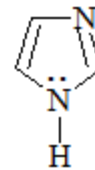
furan



tiofena



pirol

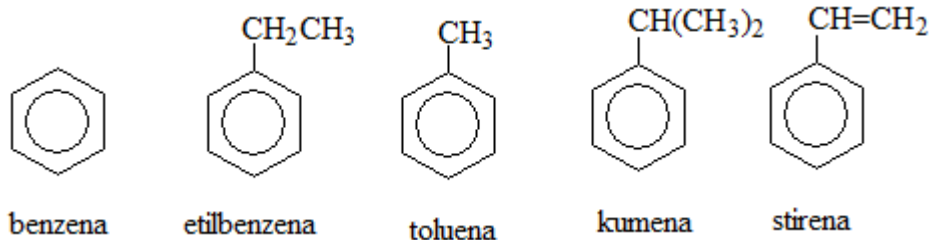


imidazol

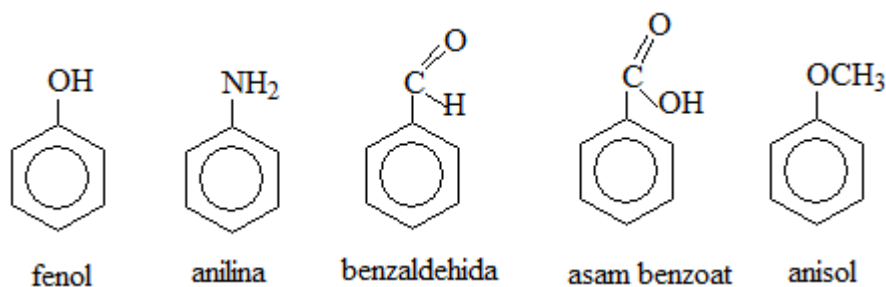
C. Tatanama Benzena

1. Benzena Monosubstitusi

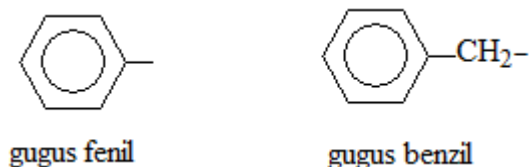
Benzena dengan satu substituen alkil diberi nama sebagai turunan benzena, misalnya etilbenzena. Sistem IUPAC tetap memakai nama umum untuk beberapa benzena monosubstitusi, misalnya toluena, kumena, stirena.



Nama-nama umum seperti fenol, anilina, benzaldehida, asam benzoat, anisol juga tetap digunakan dalam sistem IUPAC.

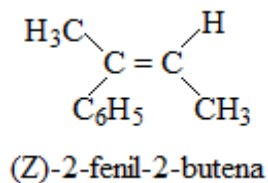


Dalam molekul yang lebih kompleks, cincin benzena sering diberi nama sebagai substituen yang terikat pada rantai utama. Dalam hal ini gugus C_6H_5- diberi nama gugus **fenil** (bukan benzil). Nama benzil digunakan untuk gugus $C_6H_5CH_2-$.



Dalam molekul yang mengandung gugus fungsi lain, gugus fenil dan gugus benzil sering diberi nama sebagai substituen.

Contoh:

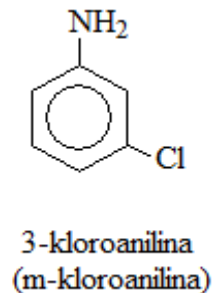
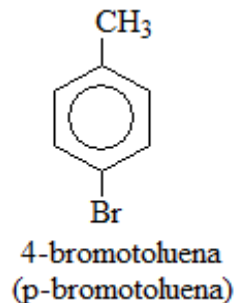


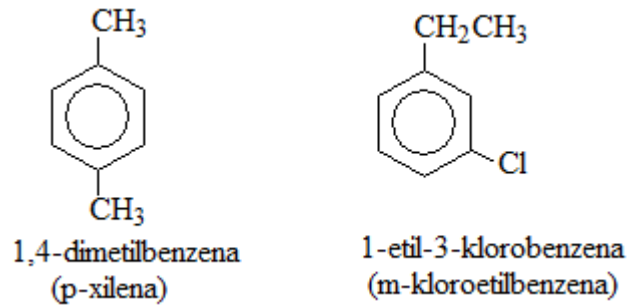
2. Benzena Disubstitusi

Bila benzena mengikat dua substituen maka terdapat kemungkinan memiliki tiga isomer struktur. Apabila kedua substituen diikat oleh atom-atom karbon 1,2- disebut kedudukannya **orto (o)** satu sama lain, dan apabila diikat oleh atom-atom karbon 1,3- disebut **meta (m)**, dan 1,4- disebut **para (p)**.

Jika salah satu di antara dua substituen yang terikat pada cincin benzena memberikan nama khusus, seperti misalnya toluena , anilina, maka senyawanya diberi nama sebagai turunan dari nama khusus tersebut. Perlu diingat bahwa substituen yang memberikan nama khusus tersebut dianggap menempati posisi nomor 1. Sistem IUPAC menggunakan nama umum xilena untuk ketiga isomer dimetilbenzena, yaitu o-xilena, m-xilena, dan p-xilena. Apabila kedua substituen tidak memberikan nama khusus, maka masing-masing substituen diberi nomor, dan namanya diurutkan berdasarkan urutan abjad, dan diakhiri dengan kata benzena. Atom karbon yang mengikat substituen yang urutan abjadnya lebih dahulu diberi nomor 1

Contoh-contoh senyawa benzena disubstitusi:

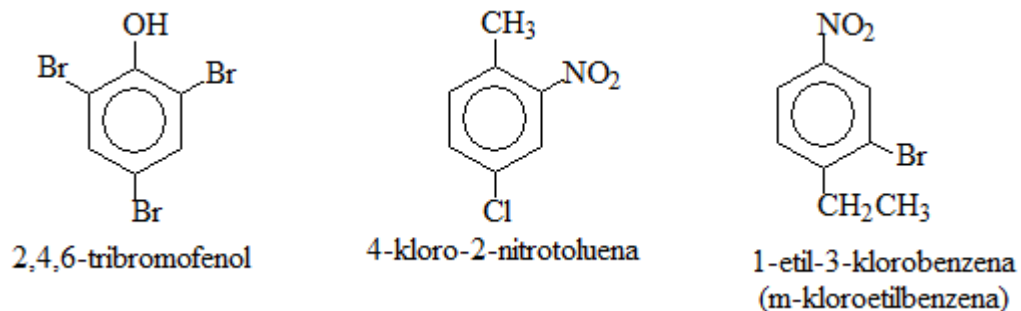




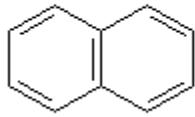
3. Benzena Polisubstitusi

Apabila terdapat tiga atau lebih substituen terikat pada cincin benzena, maka posisi masing-masing substituen ditunjukkan dengan nomor. Jika salah satu substituen memberikan nama khusus, maka diberi nama sebagai turunan dari nama khusus tersebut. Jika semua substituen tidak memberikan nama khusus, posisinya dinyatakan dengan nomor dan diurutkan sesuai urutan abjad, dan diakhiri dengan kata benzena.

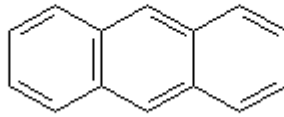
Contoh:



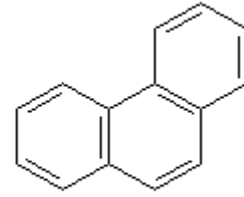
Hidrokarbon aromatik poliinti adalah hidrokarbon aromatik yang memiliki dua atau lebih cincin aromatik. Setiap pasang cincin aromatik menggunakan bersama dua atom karbon. Contoh: naftalena, antrasena, dan fenantrena.



naftalena



antrasena

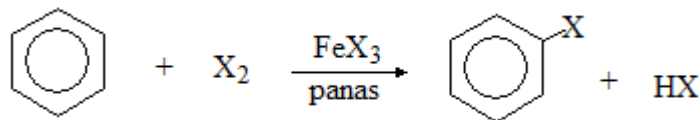


fenantrena

D. Reaksi-reaksi Benzena

Reaksi-reaksi yang umum terjadi pada benzena dan turunannya adalah reaksi substitusi elektrofilik. Terdapat 4 macam reaksi substitusi elektrofilik terhadap senyawa benzena, yaitu:

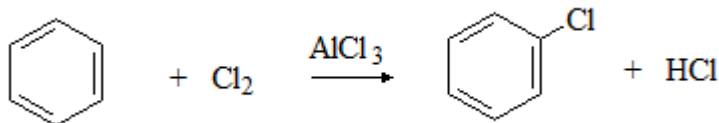
1. Reaksi halogenasi



Sebagai elektrofil adalah X^+ , dihasilkan dari reaksi antara $\text{X}_2 + \text{FeX}_3$.

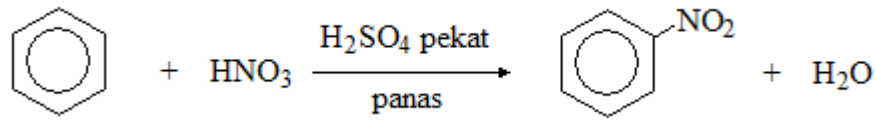
FeX_3 (misalnya FeCl_3) adalah suatu asam Lewis yang berfungsi sebagai katalis. Katalis asam Lewis lain yang dapat digunakan adalah AlCl_3 , AlBr_3 .

Contoh:

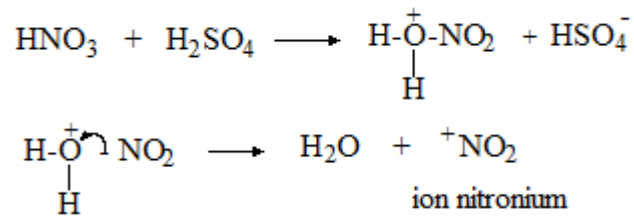


2. Reaksi

nitration

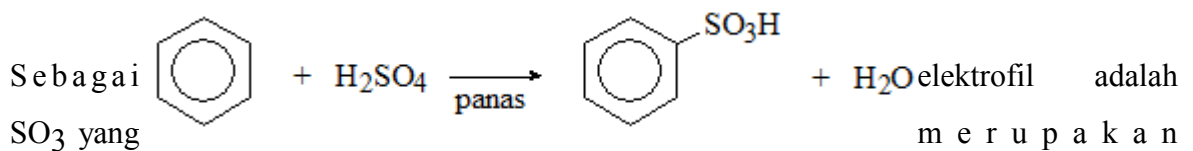


Sebagai elektrofil adalah NO_2^+ (ion nitronium), dihasilkan dari reaksi antara HNO_3 dan H_2SO_4 .

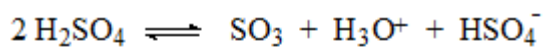


3. Reaksi sulfonasi

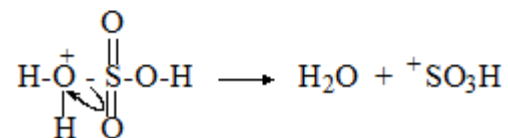
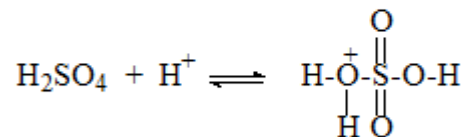
Benzena bereaksi lambat dengan H_2SO_4 pada suhu tinggi menghasilkan asam benzena sulfonat.



elektrofil relatif kuat karena atom S yang kekurangan elektron, atau $^+\text{SO}_3\text{H}$ yang dihasilkan dari reaksi:



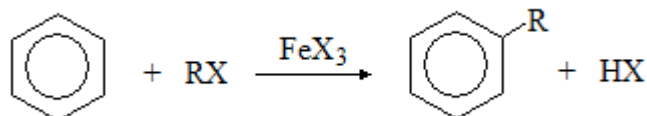
atau



4. Reaksi Friedel-Crafts

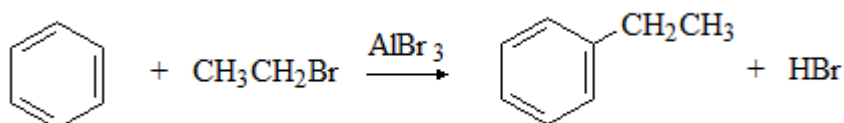
Reaksi Friedel-Crafts meliputi reaksi alkilasi dan reaksi asilasi.

Reaksi alkilasi:

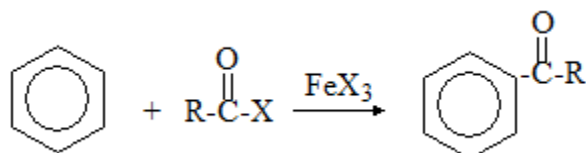


Sebagai elektrofil dalam reaksi alkilasi Friedel-Crafts adalah ion karbonium (R^+). Karena melibatkan ion karbonium, maka seringkali terjadi reaksi penyusunan ulang (*rearrangement*) membentuk karbonium yang lebih stabil.

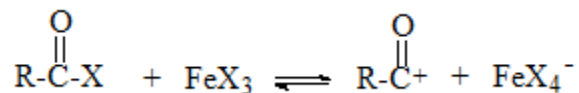
Contoh reaksi alkilasi:



Reaksi asilasi:



Sebagai elektrofil dalam reaksi asilasi Friedel-Crafts adalah ion asilium, terbentuk dari hasil reaksi:



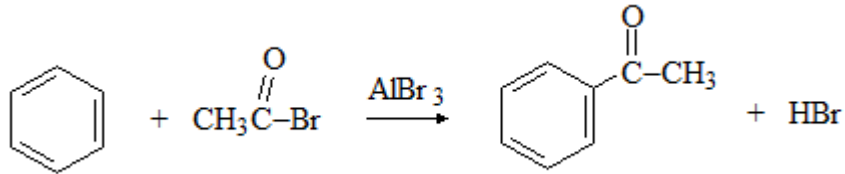
I o n

asilium

Pada reaksi asilasi Friedel-Crafts tidak terjadi reaksi penataan ulang.

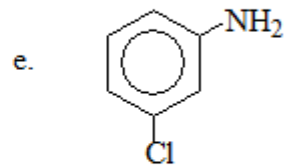
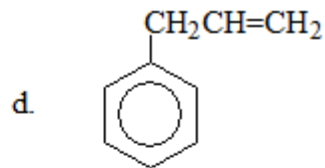
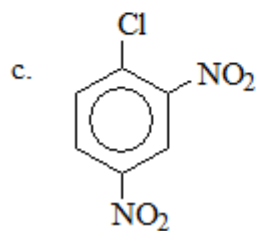
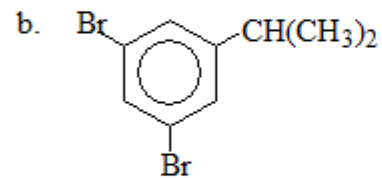
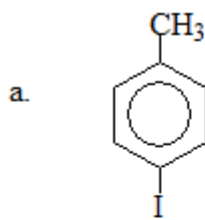
Dalam reaksi alkilasi dan asilasi Friedel-Crafts juga digunakan katalis asam Lewis, misalnya FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , AlBr_3 .

Contoh reaksi asilasi:



E. Soal-soal

1. Apa nama senyawa-senyawa berikut:

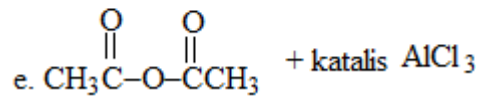
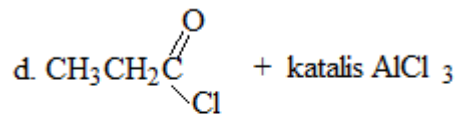


2. Gambarkan struktur senyawa-senyawa berikut:

- a. 1-bromo-2-kloro-4-etilbenzena
- b. 2,4,6-trinitrotoluena
- c. o-bromofenol
- d. t-butylbenzena
- e. 3-fenil-2-pentanol

3. Tuliskan selengkapnya persamaan reaksi dan produk yang terjadi jika benzena direaksikan dengan:

- a. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl} + \text{katalis AlCl}_3$
- b. $\text{Br}_2 + \text{katalis AlCl}_3$
- c. $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ pekat



DAFTAR PUSTAKA

Allinger, Norman L. et.al. 1976. *Organic Chemistry*. Second edition. New York:Worth Publishers Inc.

Fessenden, Fessenden. 1992. *Kimia Organik*. (Terjemahan Aloysius Hadyana Pudjaatmaka). Edisi ketiga. Jakarta:Penerbit Erlangga

Pine, Stanley H. et. Al. 1980. *Organic Chemistry*. Fourth edition. McGraw-Hill