

Benzena

Part I

Definisi

1. Struktur benzena : pengaturan unsur-unsur yang terdapat pada benzena, suatu senyawa dengan 6 karbon berbentuk cincin dengan ikatan rangkap terkonjugasi dan terdelokalisasi.
2. Karakteristik benzena, meliputi sifat fisis, kimia dan sifatnya sebagai senyawa aromatis.
3. Pembuatan benzena : Proses dan cara membuat atau mensintesis benzena
4. Hidrokarbon aromatik : Senyawa hidrokarbon yang memenuhi persyaratan aromatik Huckel, meliputi cincin siklis, planar dan jumlah elektron π nya $4n + 2$, n =bilangan bulat.

Part II

Benzena

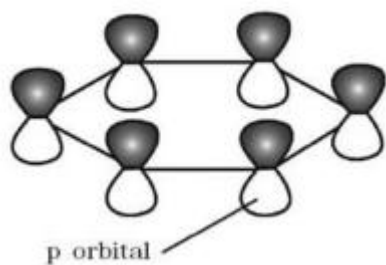
Struktur Benzena

Senyawa benzena pertama kali ditemukan oleh Michael Faraday dari suatu gas yang digunakan untuk lampu penerangan. Sejak penemuannya banyak teori yang berkembang mengenai struktur molekul benzena. Pada 1865, August Kekule mengemukakan teorinya yang masih diterima hingga sekarang, dimana menurutnya senyawa benzena berbentuk siklik (rantai tertutup) dan segi enam beraturan (heksagonal) dengan sudut antar atom 120° . Dalam ikatan antar atom C terdapat tiga buah ikatan rangkap dua yang berselang-seling dengan ikatan tunggal, inilah yang disebut ikatan rangkap terkonjugasi.

Struktur ini dapat digambarkan berupa cincin segi enam, dimana tiap sudut adalah atom C dan atom H tidak digambarkan, sebagai berikut:



Tanda panah bolak-balik menunjukkan struktur tersebut adalah struktur resonansi. Resonansi adalah perubahan posisi elektron pada atom-atom dalam senyawa, sehingga tidak ada satu struktur yang benar-benar pasti untuk menggambarkan senyawa tersebut, dalam hal ini karena ikatan rangkap yang terdelokalisasi atau berpindah-pindah. Delokalisasi ini terjadi akibat orbital p bebas pada setiap atom C. Orbital yang saling bertindihan (overlap) sisi membentuk cincin awan elektron yang menggapit cincin benzena di atas dan bawah cincinnya seperti gambar berikut.



Setiap atom C benzena memiliki sifat dan fungsi yang sama, hal ini dapat diketahui dari panjang ikatan antar atom C, semuanya berkisar 140 pm, yang terhitung lebih panjang dari ikatan rangkap C=C biasa (133 pm) dan lebih pendek dari ikatan tunggal C-C (154 pm).

Sifat Benzena

Benzena memiliki sifat-sifat sebagai berikut:

1. Sifat fisik : zat cair yang volatil (mudah menguap) dan tidak berwarna. Titik didih benzena dan turunannya bervariasi dari 80 – 250°C. Sementara titik lelehnya bervariasi, paling tinggi adalah 122°C yang dimiliki salah satu turunan benzena, yakni asam benzoat. Variasi titik didih dan titik leleh ini disebabkan pengaruh gugus fungsi atau substituen benzena, hal ini juga menyebabkan kelarutannya di dalam air bervariasi, asam benzoat, fenol dan anilin relatif mudah larut di dalam air karena kemampuannya membentuk ikatan hidrogen. Sebaliknya benzena dan turunannya yang non polar sukar larut di air.
2. Sifat kimia : bersifat toksik, tidak reaktif, namun mudah terbakar. Benzena hanya reaktif terhadap reaksi substitusi

Dari penemuannya pertama kali, benzena dan turunannya disebut sebagai senyawa aromatik karena ia memiliki aroma yang khas. Seiring berjalannya waktu, ditemukan senyawa-senyawa turunan benzena yang tidak berbau, hal ini menyebabkan makna aromatis meluas.

Berikut ini kriteria untuk suatu senyawa aromatis:

1. Senyawa harus memiliki struktur cincin dengan orbital p yang bertumpang-tindih (overlap)
2. Jumlah elektron pi memenuhi $4n+2$, n adalah bilangan bulat.

Senyawa yang tidak memenuhi syarat pertama disebut senyawa non-aromatik, senyawa yang memenuhi aturan pertama namun hanya memiliki jumlah elektron pi sebesar $4n$ disebut antiaromatik.

Persyaratan senyawa aromatik di atas disebut juga aturan Huckel, dan berlaku untuk semua molekul, bahkan ion sekalipun, sebagai contoh, tentukan apakah senyawa di bawah ini bersifat aromatik?



Cara termudah pertama-tama dengan menghitung jumlah elektron pi, yakni elektron yang dapat terlibat resonansi atau overlap orbital p. Syarat utama terjadinya overlap ini adalah ikatan yang terkonjugasi (selang-seling rangkap-tunggal-rangkap-tunggal). Dalam anion ini, sepasang elektron bebas dapat mengalami resonansi dengan ikatan rangkap, sehingga terdapat 4 elektron pi. Dengan demikian tidak memenuhi aturan Huckel, dan termasuk senyawa atau ion antiaromatik.

Pembuatan Benzena

Benzena dan turunannya dapat ditemui dengan mudah sehari-hari, mulai dari asap rokok hingga aroma buah ceri dan almond, selain itu telah banyak ditemukan kegunaannya, oleh sebab itu kita perhatikan cara-cara pembuatan benzena berikut:

1. Polimerisasi 3 molekul asetilena dengan mengalirkannya melalui kaca berpijar:



2. Reaksi antara kalsium benzoat dengan kalsium hidroksida serta suhu tinggi:



3. Destilasi bertingkat batu bara

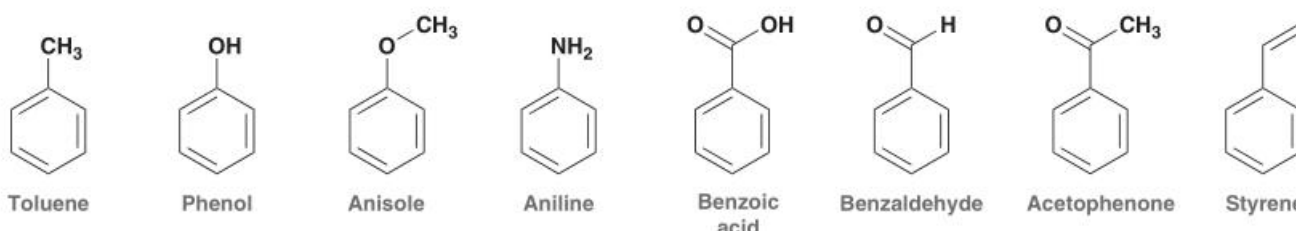
4. Proses *reforming* atau penataan ulang nafta pada industri petroleum, dimana fraksi ini dicampurkan dengan gas hidrogen kemudian diekspose dengan katalis berbasis platinum atau rhenium, suhu 500 – 525°C tekanan 8-50 atm.

5. Reaksi hidrodealkilasi toluen. Pada proses ini, toluen (metilbenzena) dicampur dengan gas hidrogen, dilewatkan pada katalis berbasis krom, molibdenum atau platinum oksida pada 500 – 600°C dan tekanan 40-60 atm.

Hidrokarbon Aromatik (Materi Olimpiade)

Pada awalnya, dinamakan demikian karena didapati senyawa aromatis, seperti benzena, memiliki aroma/bau yang khas. Namun seiring berjalannya waktu ditemukan banyak senyawa-senyawa turunan benzena yang tidak berbau. Meski demikian, istilah “aromatis” tetap digunakan untuk mempermudah penggolongan senyawa-senyawa kelompok benzena.

Nomenklatur Benzena dan Turunannya Berikut ini senyawa-senyawa benzena monosubstitusi yang umum:

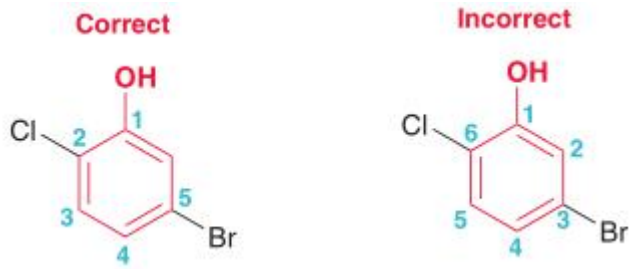


Apabila substituen benzena memiliki rantai karbon yang lebih panjang maka cincin benzena dianggap sebagai gugus fungsi dengan nama fenil, yang sering dilambangkan dengan Ph atau huruf Yunani phi (ϕ)

Untuk senyawa benzena dengan 2 atau lebih substituen, maka ikuti langkah berikut:

1. Identifikasi substituen prioritas dan tetapkan sebagai rantai utama (dapat menggunakan nama umum benzena monosubstitusinya)
2. Identifikasi substituen lainnya, berikan nomor dan susun secara alfabet seperti biasanya, atau bila dimungkinkan gunakan orto (posisi 1,2); meta (posisi 1,3) atau para (posisi 1,4)

Contoh pemberian nomor dan nama yang tepat:

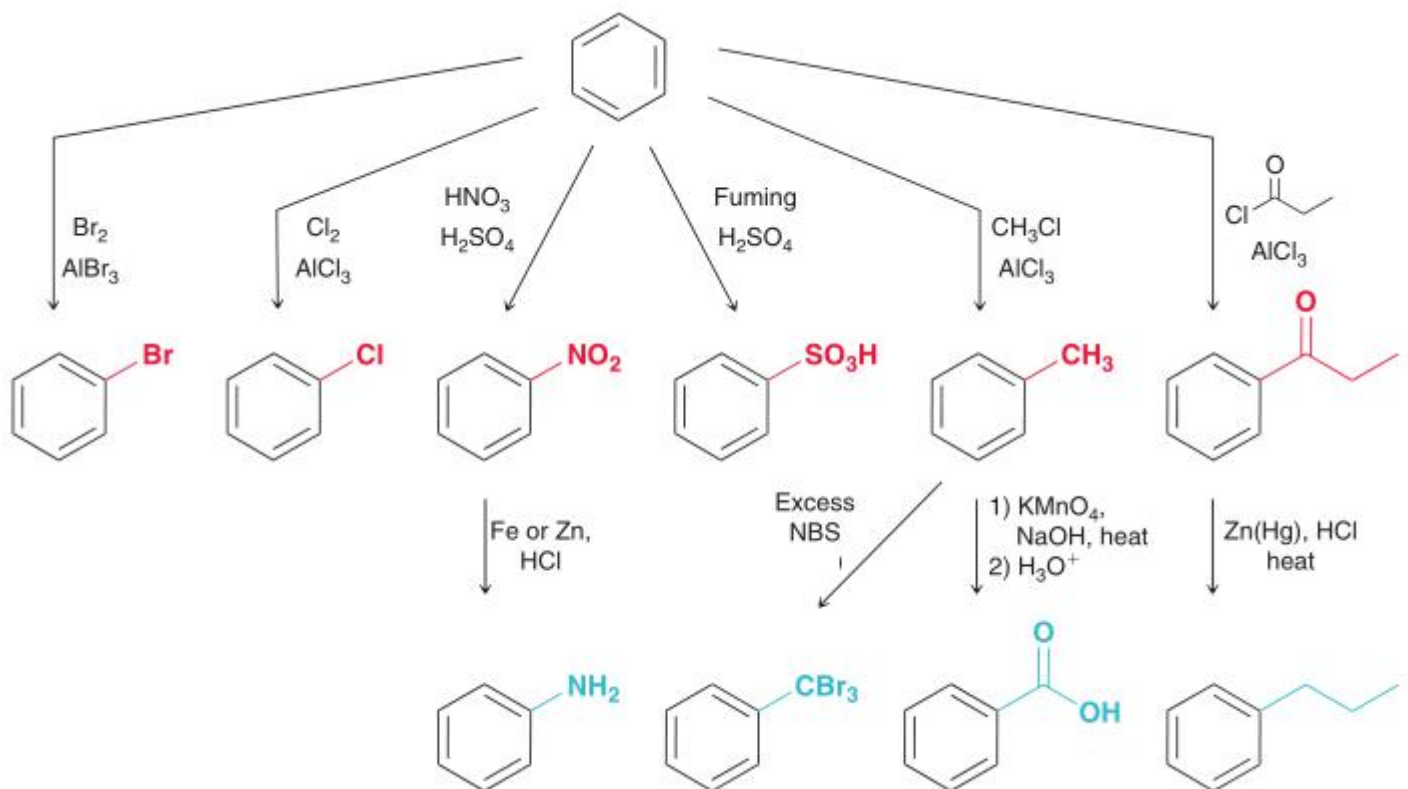


Sehingga nama senyawa di atas: 5-bromo-2-klorofenol

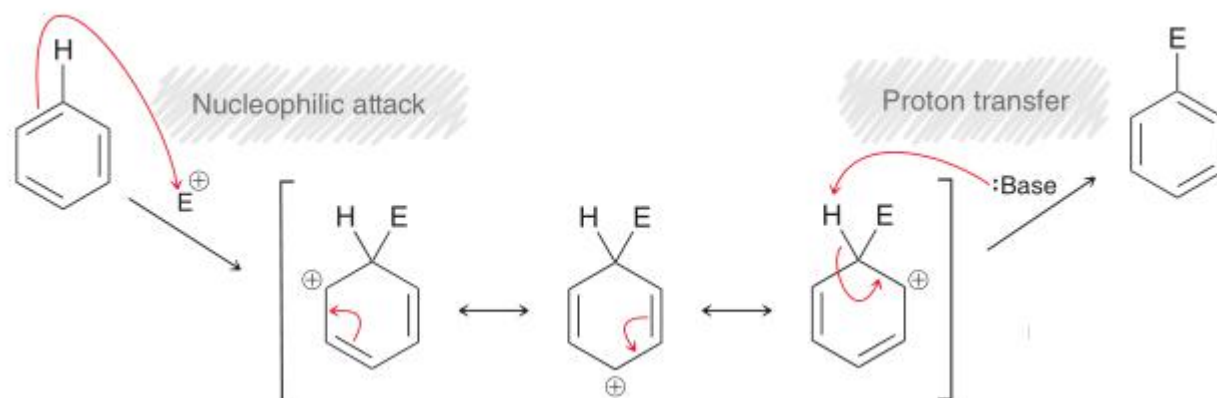
Aromatisitas Suatu senyawa aromatis harus memenuhi syarat-syarat di bawah ini, yang sering disebut aturan Huckel:

1. Memiliki sistem ikatan π terkonjugasi
2. Memiliki geometri molekul planar
3. Memiliki bentuk molekul siklik
4. Memiliki elektron π sejumlah $4n+2$, dimana n adalah bilangan bulat dari 0, 1, 2 dst.

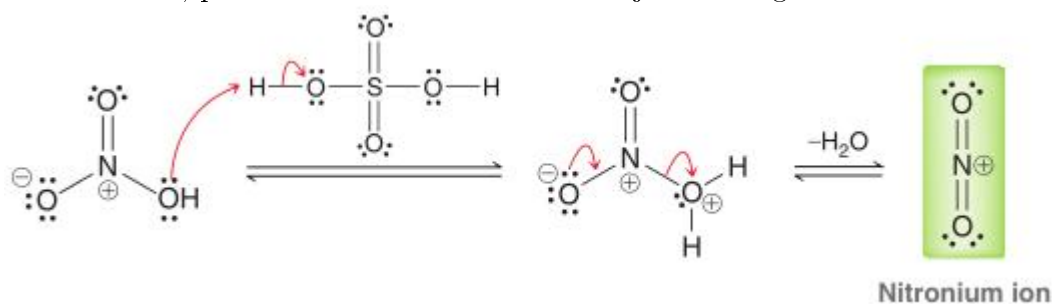
Reaksi Substitusi Benzena Rangkuman reaksi-reaksi penting benzena adalah sebagai berikut:



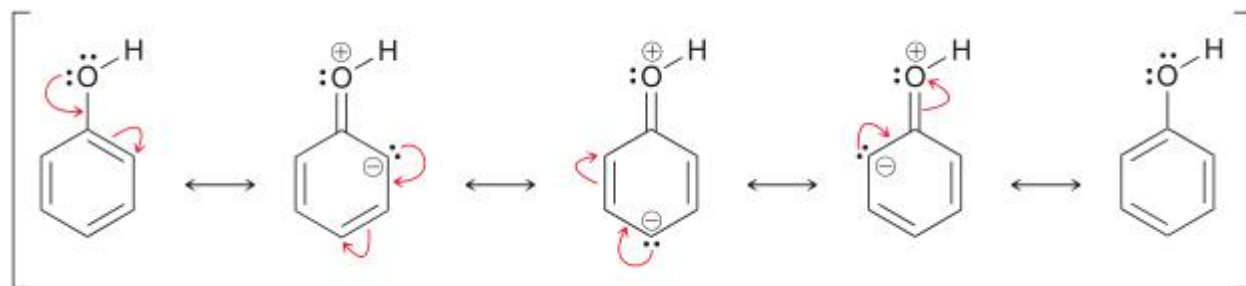
Mekanisme umum untuk reaksi substitusi aromatik elektrofilik:



Yang harus diperhatikan adalah proses pembentukan gugus elektrofilik, terutama kasus khusus untuk reaksi nitrasi, pembentukan ion nitronium berjalan sebagai berikut

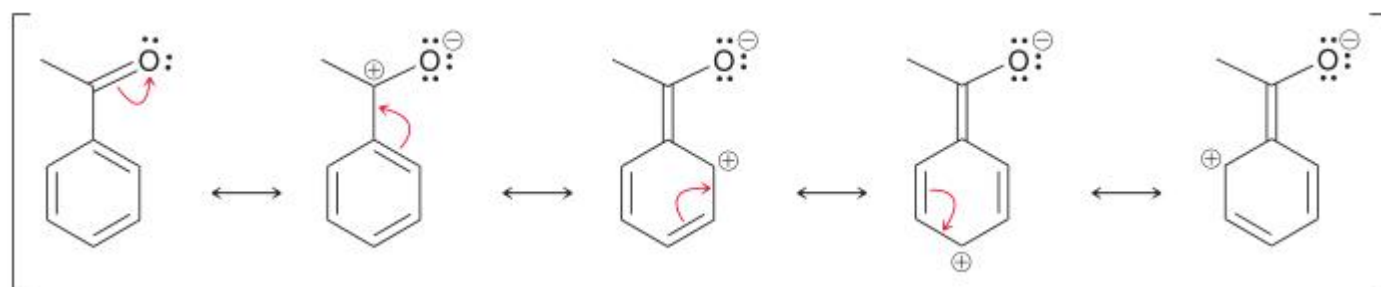


Gugus Pengaktivasi Cincin Benzena Karakter khususnya adalah suatu gugus pendorong elektron atau atom yang terikat ke benzena memiliki pasangan elektron bebas. **Semua** gugus pengaktivasi adalah penunjuk orto-para, yang disebabkan karena delokalisasi pasangan elektron bebas gugusnya sebagai berikut:



Karena muatan negatif terletak pada posisi ortho dan para maka substituen elektrofil pun lebih mudah masuk pada posisi itu.

Gugus Pendeaktivasi Cincin Benzena Sebaliknya, suatu gugus pendeaktivasi akan menarik elektron dari cincin benzena dan membentuk resonansi berikut:



Karena pada posisi ortho dan para bermuatan positif, menyebabkan elektrofil yang masuk akan sulit berada pada posisi tersebut dan akan masuk ke posisi meta. Oleh sebab itu sebagian besar gugus pendeaktivasi adalah pengarah meta, **kecuali gugus halogen**.

Suatu halogen memiliki PEB yang dapat membentuk resonansi seperti milik gugus pengaktivasi, meski

demikian ia juga memiliki efek penarik elektron yang cukup kuat sehingga termasuk gugus pendeaktivasi.

Sehingga dapat disimpulkan sebagai berikut untuk pengaruh gugus pertama terhadap substitusi kedua:

Aktivator		Penunjuk orto-para
Kuat	$-\text{OH}, -\text{O}^-, -\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2$	
Sedang	$-\text{OOCR}, -\text{NHCOR}, -\text{OR}$	
Lemah	$-\text{R}$	
Deaktivator		Penunjuk Meta
Lemah	$-\text{X} (\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	
Sedang	$-\text{COR}, -\text{COH}, -\text{COOR}, -\text{COOH}, -\text{CONH}_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{CN}$	
Kuat	$-\text{NO}_2, -\text{NR}_3^+, -\text{CX}_3$	

Part III

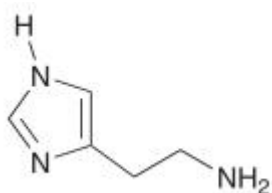
Contoh Soal dan Pembahasan

1. Jenis reaksi organik apakah (diantara adisi, eliminasi, substitusi, oksidasi) yang paling mudah dilakukan kepada benzena?

Jawaban

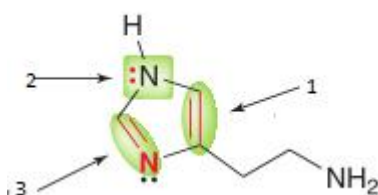
Suatu benzena paling mudah disubstitusi dibandingkan diadisi, dieliminasi atau dioksidasi, karena reaksi substitusi tidak mengubah susunan cincin benzena yang sudah sangat stabil.

2. Histamin yang berperan untuk meredakan reaksi alergi memiliki struktur seperti di bawah ini. Tentukan apakah ia bersifat aromatik, nonaromatik atau anti aromatik?



Jawaban

Kita perlu memperhitungkan apakah ada PEB milik atom N yang terlibat pada overlap orbital p. Bila kita tuliskan semua elektron yang mungkin terlibat pada overlap:



PEB milik N kiri bawah tidak terlibat dalam overlap, karena tidak terkonjugasi dengan ikatan rangkap lainnya (harus berjarak 1 ikatan tunggal).

Sehingga total terdapat 6 elektron pi, yang memenuhi aturan Huckel, sehingga senyawa histamin bersifat aromatik.

3. Tuliskan reaksi lengkap untuk reaksi hidrodealkilasi toluena!

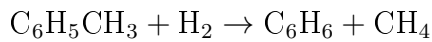
Jawaban

Dari nama proses yang berlangsung, kita analisis:

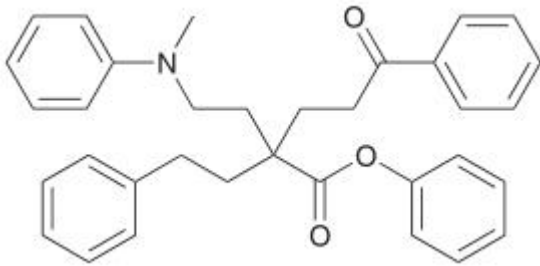
hidro + dealkilasi + toluen

- (a) hidro: melibatkan gas hidrogen
 (b) dealkilasi : pemutusan alkil dari cincin benzena

Alkil yang terputus adalah $-\text{CH}_3$, dari satu mol gas hidrogen (H_2) satu atom H akan masuk ke cincin benzena menggantikan alkil, 1 atom H lainnya akan masuk ke alkil $-\text{CH}_3$ agar stabil sebagai senyawa metana (CH_4). Sehingga secara keseluruhan reaksinya adalah:



4. Senyawa di bawah ini memiliki 4 cincin aromatik. Urutkan mereka berdasarkan kenaikan reaktivitas terhadap reaksi substitusi elektrofilik!



Jawaban

Kita beri kode searah jarum jam dari cincin di kiri atas (terikat dengan N) sebagai A, B, C, D. Cincin A paling reaktif terhadap reaksi substitusi elektrofilik karena PEB milik N mengaktivasi cincin tersebut.

Cincin B tergolong gugus pendeaktivasi

Cincin C diaktivasi oleh gugus $-\text{OCO}-\text{R}$, namun tidak sekuat cincin A

Cincin D diaktivasi oleh gugus alkil, namun tergolong aktivator terlemah.

Sehingga urutannya berdasarkan kenaikan reaktivitas :

C, D, B, A