



MODUL KIMIA ORGANIK DASAR
KES 107 (KH01)

Materi Pertemuan 8
Senyawa – Senyawa Aromatik

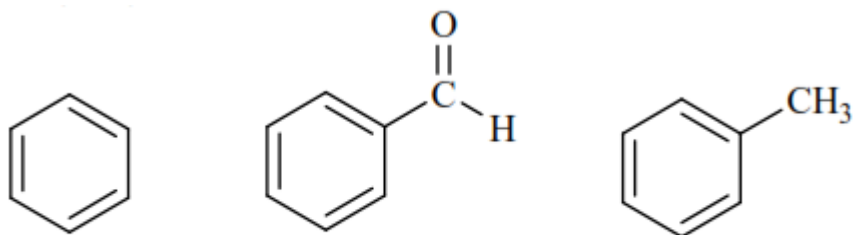
Disusun Oleh:
Reza Fadhillah, S.TP., M.Si

UNIVERSITAS ESA UNGGUL
2019

Senyawa Aromatik Sederhana

Benzena adalah senyawa siklik dengan rumus molekul C_6H_6 yang memiliki enam atom karbon dengan setiap atom karbonnya terhibridisasi sp^2 . Setiap atom karbon hanya memiliki satu hidrogen yang terikat. Benzena memiliki 3 ikatan rangkap dalam cincinnya, bila dibandingkan dengan senyawa hidrokarbon lain yang memiliki enam anggota karbon, misalnya heksana (C_6H_{14}) atau heksena (C_6H_{12}), diduga benzena memiliki sifat ketidakjenuhan yang tinggi seperti halnya alkena. Tetapi ternyata benzena tidak menunjukkan sifat-sifat seperti yang dimiliki oleh alkena. Sebagai contoh, benzena tidak dapat bereaksi seperti alkena, bila benzena direaksikan dengan Br_2 berwarna coklat dari bromin tidak dapat hilang hal ini menandakan tidak terjadi reaksi adisi pada benzena oleh Br_2 . Reaksi yang terjadi pada benzena dengan halogen bukan merupakan reaksi adisi tetapi reaksi substitusi. Sifat-sifat kimia yang diperlihatkan oleh benzena memberi petunjuk bahwa senyawa tersebut memang tidak segolongan dengan alkena ataupun sikloalkena.

Penamaan sebagai senyawa aromatik pada awalnya untuk menggambarkan beberapa senyawa benzena dan turunan benzena yang mempunyai aroma khas, benzena memiliki aroma yang manis, benzaldehida memiliki aroma seperti buah ceri, peach dan almond, aroma toluena juga sangat khas yang merupakan aroma dari suatu resin tolu balsam yang berasal dari pohon myroxylon.

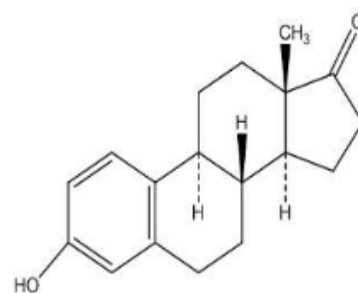
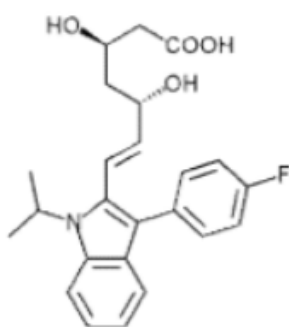


Benzena

Benzaldehida

Toluena

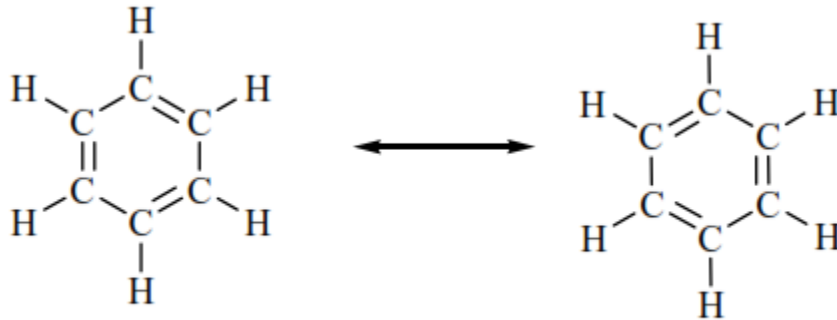
Benzena merupakan senyawa nonpolar yang banyak digunakan sebagai pelarut industri, tetapi penggunaannya harus sangat hati-hati karena benzena bersifat karsinogenik. Pada bidang kefarmasian senyawa aromatik banyak dijumpai dalam beberapa golongan obat seperti steroid.



Estron

A. RUMUS STRUKTUR BENZENA

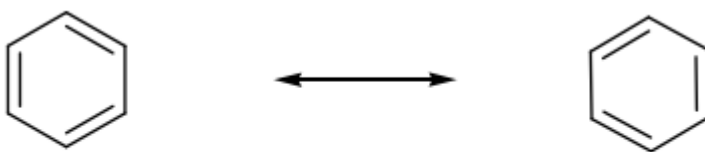
Friedrich August Kekule pada tahun 1873 menyatakan rumus struktur dari benzena sebagai suatu struktur heksagonal dengan enam atom karbon yang memiliki ikatan rangkap berselang-seling.



struktur kekule dengan semua atom dituliskan

Bila benzena direaksikan dengan halogen (Cl atau Br) dengan katalis FeCl maka hanya akan dihasilkan satu senyawa dengan rumus molekul C_6H_5X . hal ini menunjukkan bahwa benzena memiliki atom C dan H yang ekuivalen. Tetapi, walaupun benzena mempunyai ikatan rangkap, benzena tidak mempunyai sifat seperti halnya senyawa alkena. Pada senyawa alkena reaksi dengan halogen akan menghasilkan reaksi adisi, sedangkan pada benzena reaksi dengan halogen akan menghasilkan reaksi substitusi. Sifat ini tidak dapat dijelaskan dengan struktur kekule.

Ikatan rangkap pada benzena tidak terlokalisasi pada karbon tertentu tetapi dapat berpindah-pindah (delokalisasi), ini yang disebut dengan resonansi. 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.

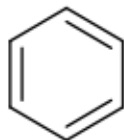


struktur resonansi benzena

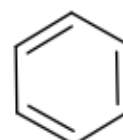
Cincin benzena juga dapat ditampilkan dalam bentuk segienam beraturan dengan sebuah lingkaran di dalamnya, dimana pada setiap sudut segienam tersebut terikat sebuah atom H.



hibrida resonansi dari



dan



B. TATA NAMA SENYAWA BENZENA TERSUBSTITUSI

Beberapa senyawa benzena memiliki nama tersendiri yang tidak tersistem. Beberapa nama yang lazim seperti tercantum dalam tabel berikut ini:

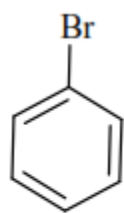
Tabel 5.1. struktur dan nama-nama beberapa benzena tersubstitusi yang umum

| Struktur | Nama | Struktur | Nama |
|----------|---------|----------|--------------|
| | toluena | | orto-xilena |
| | fenol | | benzaldehida |
| | anilin | | asam benzoat |
| | stirena | | Asetofenon |

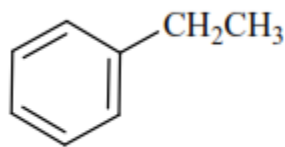
Benzena diberi nama seperti alkana rantai lurus bila sebagai induk. Substituen yang terikat pada benzena diberi nama sebagai awalan dan diikuti benzena sebagai induknya. Benzena dapat memiliki satu substituen (monosubstitusi), dua substituen (disubstitusi), atau lebih dari dua substituen (polisubstitusi). Penamaan benzena mengikuti jumlah substituen yang terikat padanya.

1. Benzena monosubstitusi

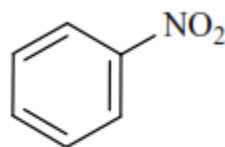
Penamaan untuk benzena monosubstitusi dilakukan seperti pada aturan hidrokarbon lainnya. Nama substituen sebagai awalan diikuti oleh nama benzenanya.



bromobenzena

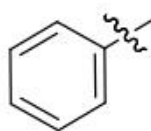


etilbenzena

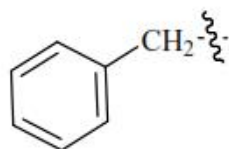


nitrobenzena

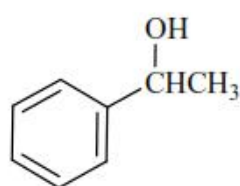
Gugus benzena tersubstitusi oleh alkil ini disebut juga sebagai gugus arena. Penamaan untuk senyawa arena tersubstitusi ini tergantung dari jenis substituen yang terikat padanya. Bila alkil yang terikat lebih kecil (kurang dari 6 karbon) daripada jumlah karbon penyusun cincin benzena disebut sebagai benzena tersubstitusi alkil. Tetapi bila jumlah karbon alkil lebih besar (7 atau lebih karbon) daripada jumlah karbon penyusun cincin benzena maka disebut sebagai senyawa alkana tersubstitusi fenil (-C₆H₅). Fenil untuk menyatakan benzena sebagai substituen. Bila benzena mengikat suatu alkana dengan gugus fungsional disebut juga sebagai substituen sehingga penamaan untuk cincin aromatiknya sebagai fenil. Sedangkan penamaan benzil digunakan untuk gugus C₆H₅CH₂.



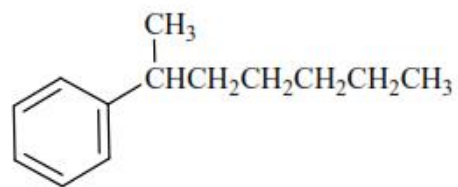
gugus fenil



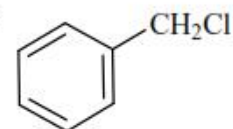
gugus benzil



1-fenil-1-etanol



2-fenilheptana

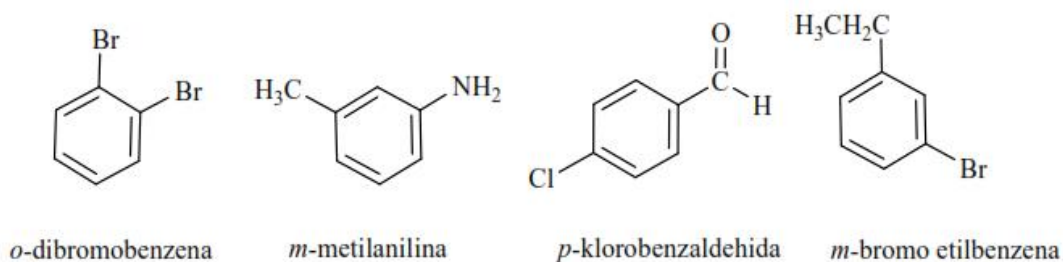


benzil klorida

2. Benzena disubstitusi

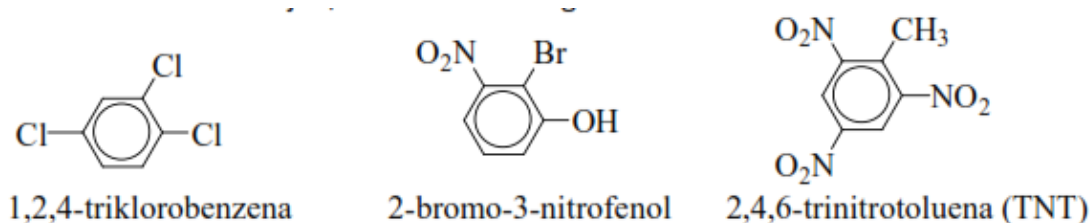
Penamaan untuk benzena dengan dua substituen menggunakan awalan orto (o), meta (m), dan para (p). orto (o) untuk menyatakan substituen pada posisi 1,2 dari cincin benzena. Meta (m) adalah posisi hubungan substituen pada 1,3. Para (p) menyatakan posisi hubungan substituen pada 1,4. Jika salah satu substituen memberikan nama khusus maka

penamaannya menggunakan nama turunan senyawa tersebut. Apabila dua substituen yang diikat oleh benzena tidak memberikan nama khusus maka penamaan diurutkan berdasarkan abjad.



3. Benzena polisubstitusi

Benzena yang memiliki substituen lebih dari dua maka posisi masing-masing substituen ditunjukkan dengan nomor. Posisi karbon 1 ditentukan dengan memperhatikan posisi substituen dua sehingga substituen kedua memiliki posisi serendah mungkin terhadap substituen pertama. Jika salah satu substituen memberikan nama khusus pada senyawa aromatik tersebut, 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.



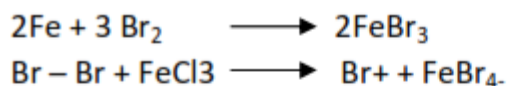
C. SIFAT FISIS SENYAWA AROMATIK

Benzena dan senyawa hidrokarbon aromatik bersifat nonpolar, tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik seperti dietil eter atau pelarut lain yang nonpolar. Penggunaan benzena secara luas sebagai pelarut. Benzena bersifat toksik dan karsinogenik. Titik didih dan titik leleh senyawa aromatik bersifat khas, tidak mempunyai pola tertentu. Misalnya benzena mempunyai titik leleh $5,5^{\circ}\text{C}$ dan titik didih 80°C , sedangkan toluena mempunyai titik leleh -95°C dan titik didih 111°C . Untuk xilena mempunyai titik leleh yang berbeda, *p*-xilena mempunyai titik leleh paling tinggi (13°C) dibandingkan *m*-xilena (48°C) dan *o*-xilena (-25°C). Ciri khas dari senyawa aromatik adalah isomer para akan mempunyai titik leleh lebih tinggi dibandingkan dengan meta dan orto. Karena *p*-isomer lebih simetris dan membentuk kisi kristal yang lebih teratur dan lebih kuat.

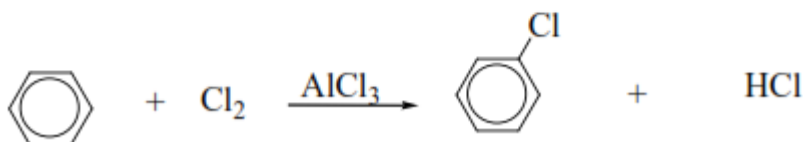
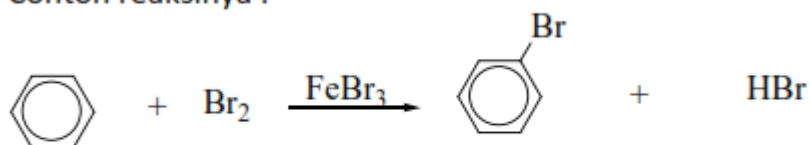
D. REAKSI-REAKSI BENZENA

1. Halogenasi

Reaksi halogenasi merupakan reaksi substitusi. Pada reaksi ini dibutuhkan katalis misalnya FeX_3 misalnya FeCl_3 atau FeBr_3 yang berperan dalam mempolarisasikan molekul halogen sehingga menghasilkan elektrofil X^+ . FeCl_3 biasanya dibuat dari Fe dan Cl_2 . Katalis lain yang dapat digunakan adalah AlCl_3 . Prosesnya dapat berlangsung sebagai berikut :

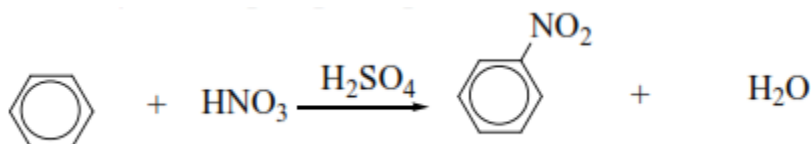


Contoh reaksinya :



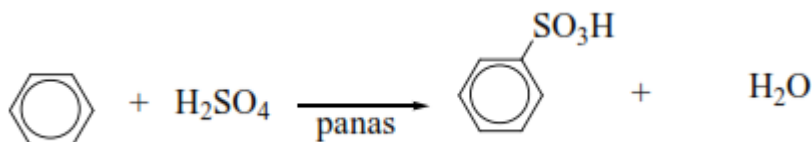
2. Nitration

Reaksi nitration terjadi apabila benzena diolah dengan HNO_3 pekat dengan katalis H_2SO_4 pekat. Pada reaksi nitration yang berperan sebagai elektrofil adalah NO_2^+ . Pembentukan NO_2^+ ini dipercepat oleh H_2SO_4 pekat. Reaksinya berlangsung sebagai berikut:



3. Sulfonasi

Reaksi sulfonasi terjadi apabila benzena direaksikan dengan H_2SO_4 yang akan menghasilkan asam benzena sulfonat. Yang berperan sebagai elektrofil adalah SO_3 atau SO_3H^+ .

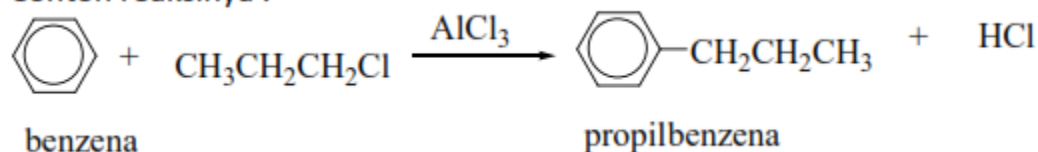


4. Alkilasi Friedel-Crafts

Alkilasi benzena merupakan reaksi substitusi benzena dengan gugus alkil halida yang menggunakan katalis Al halida, misalnya AlCl_3 . Reaksi ini

pertama kali dikembangkan oleh Charles Friedel dan James Crafts, ahli kimia dari Amerika, pada tahun 1877.

Contoh reaksinya :



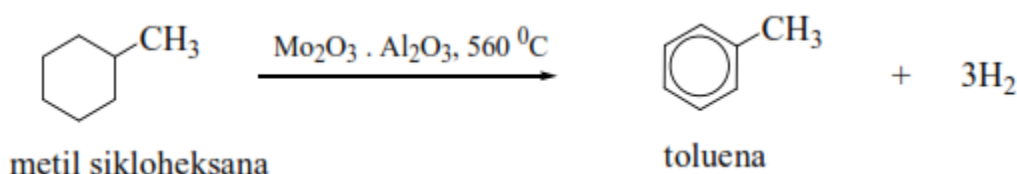
5. Asilasi Friedel-Crafts

Reaksi substitusi gugus asil ($\text{RC}=\text{O}$ atau $\text{ArC}=\text{O}$) pada cincin benzena dapat terjadi dengan bantuan katalis Al halida (AlCl_3). Reaksi ini dapat digunakan untuk menghasilkan suatu senyawa aril keton.

E. PEMBUATAN BENZENA

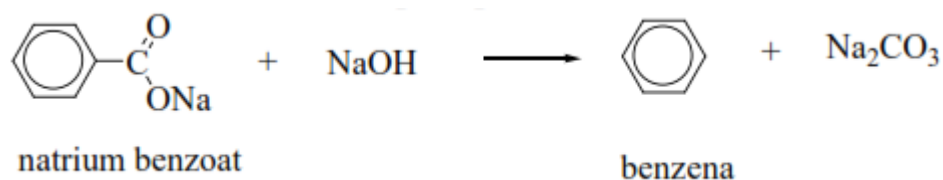
Sumber utama senyawa organik adalah dari coal (batubara) dan petroleum (minyak bumi). Senyawa organik dapat diperoleh dari destilasi ter batubara atau disintesis dari senyawa alkana yang berasal dari minyak bumi. Destilasi dari batubara akan menghasilkan berbagai senyawa aromatik seperti benzena, toluena, xilena, fenol, kresol, dan naftalena. Tetapi metode ini mulai digantikan dengan metode produksi dari minyak bumi sejak tahun 1930-1940-an, karena hasil produksinya yang rendah yaitu kurang dari 5 %.

Minyak bumi yang kaya dengan senyawa sikloalkana dapat menjadi sumber pembuatan senyawa aromatik. Senyawa sikloalkana dapat dibuat menjadi senyawa aromatik melalui proses eliminasi hidrogen (dehidrogenasi), reaksi ini dikenal juga dengan nama catalytic reforming. Produksi dengan cara ini memberikan sumbangan 30 % dari produksi dunia untuk senyawa aromatik.

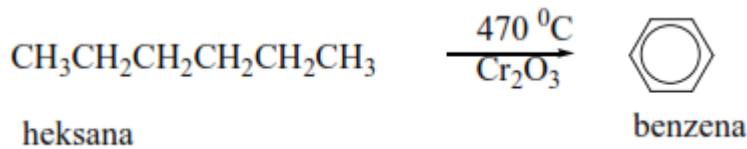


Pada skala laboratorium benzena juga dapat dibuat dengan beberapa cara diantaranya adalah:

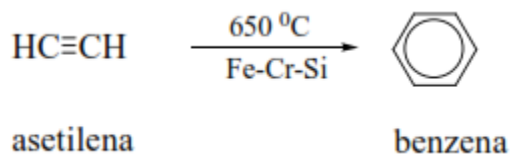
1. Distilasi dari natrium benzoat kering dengan natrium hidroksida berlebih.



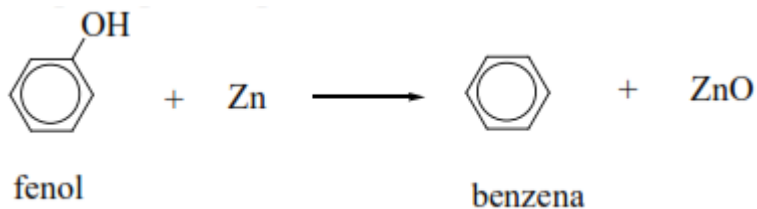
2. Benzena atau alkil benzena juga dapat dibuat melalui proses pirolisis dari senyawa hidrokarbon alifatik. Contohnya :



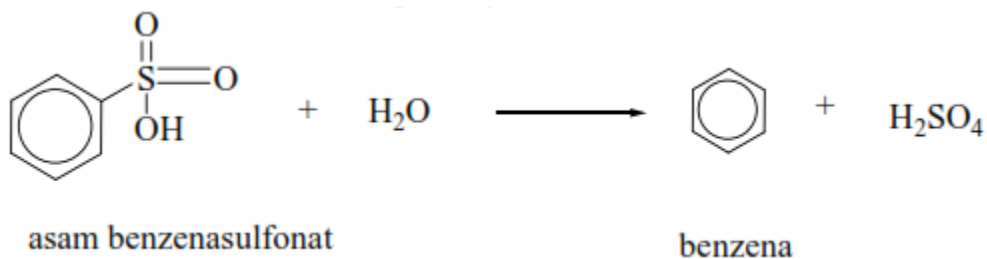
3. Mengalirkan gas asetilena ke dalam tabung yang panas dengan katalis Fe-Cr-Si akan menghasilkan benzena.



4. reduksi fenol dengan logam seng



5. reaksi asam benzenasulfonat dengan uap air



F. BENZENA DALAM KEHIDUPAN SEHARI-HARI

Benzena dan turunannya banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari, misalnya benzena sebagai pelarut. Stirena digunakan dalam bentuk polimer (polistirena) yang berguna dalam pembuatan isolator listrik, atau bahan pembungkus makanan (gelas, piring polistirena). Fenol dalam kehidupan sehari-hari dikenal sebagai karbol atau lisol yang berfungsi sebagai desinfektan. Toluena sebagai bahan baku pembuat trinitro toluena suatu bahan peledak (dinamit). Benzaldehida yang mempunyai bau khas digunakan sebagai bahan baku pembuatan parfum dan dapat juga digunakan sebagai bahan pengawet.

Beberapa senyawa turunan asam benzoat banyak digunakan dalam bidang farmasi, misalnya asam asetil salisilat atau asetosal atau aspirin, metil

salisilat yang digunakan sebagai bahan baku obat gosok, natrium benzoat sebagai bahan pengawet makanan, dan parasetamol sebagai analgesik-antipiretik.



polistirena



trinitro toluena (TNT)



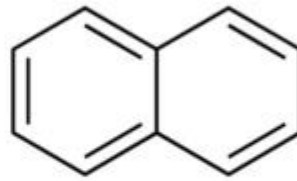
Desinfektan



Aspirin atau asetosal

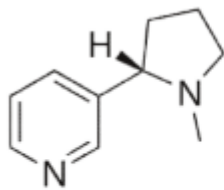
Senyawa Aromatik Polisiklik dan Heterosiklik

Pada Topik sebelumnya sudah dipelajari tentang senyawa benzena dan turunannya. Senyawa benzena merupakan senyawa aromatik monosiklik karena benzena hanya memiliki satu cincin aromatik. Senyawa aromatik polisiklik disebut juga senyawa cincin terpadu. Contoh yang sering kita jumpai sehari-hari adalah naftalena yang digunakan sebagai pengusir serangga. Turunan dari naftalena digunakan dalam bahan bakar motor.

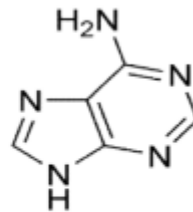


Gambar 5.1 Naftalena

Selain sebagai senyawa aromatik monosiklik, benzena juga dikenal sebagai senyawa homosiklik karena dalam atom penyusun cincinnya hanya terdiri dari atom karbon. Pada kelompok senyawa aromatik dikenal juga senyawa heterosiklik, yaitu suatu senyawa siklik dimana atom-atom penyusunnya terdiri dari dua atau lebih unsur yang berlainan. Banyak senyawa aromatik di alam yang penting seperti alkaloid contohnya nikotin dan asam nukleat dengan gula penyusunnya seperti sitosina, timina, adenina, dan guanina.



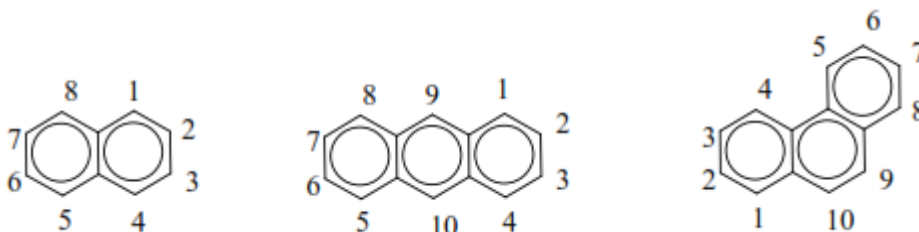
Nikotina



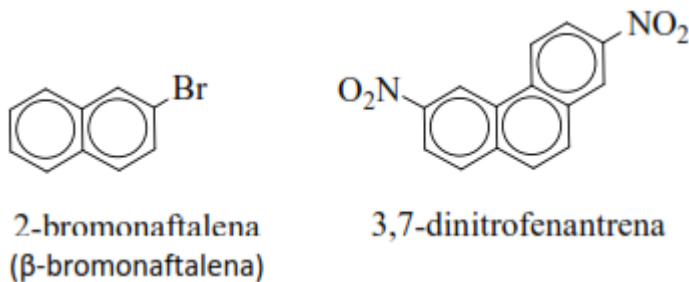
Adenin

A. TATA NAMA SENYAWA POLISIKLIK

Penamaan untuk senyawa aromatik polisiklik memakai nama individual. Aturan penomoran pada cincin aromatiknya sudah ditetapkan melalui perjanjian dan tidak berubah bagaimanapun posisi substituenya. Tiga senyawa aromatik polisiklik yang akan kita pelajari adalah naftalena, antrasena, dan fenantrena.



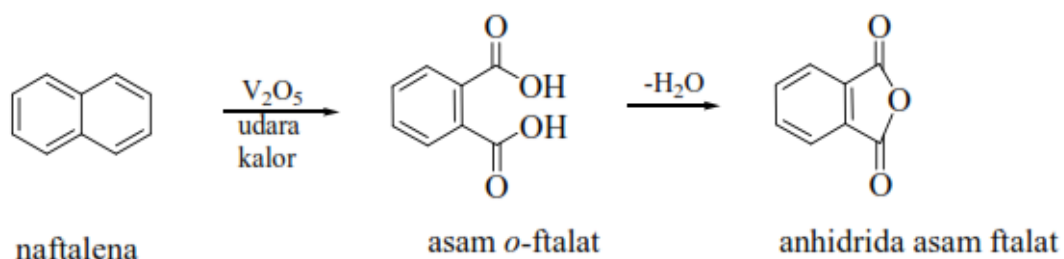
Untuk naftalena yang mempunyai substituen posisi substituen tersebut dapat dinyatakan dengan huruf Yunani. Terdapat 2 posisi yaitu α dan β . α adalah posisi yang menunjukkan letak karbon yang paling dekat dengan pertemuan cincin, posisi lainnya adalah β . Sehingga untuk naftalena ada 4 posisi α dan 4 posisi β . Penamaan dengan sistem huruf Yunani ini hanya berlaku untuk naftalena, untuk antrasena dan fenantrena berlaku sistem bilangan.



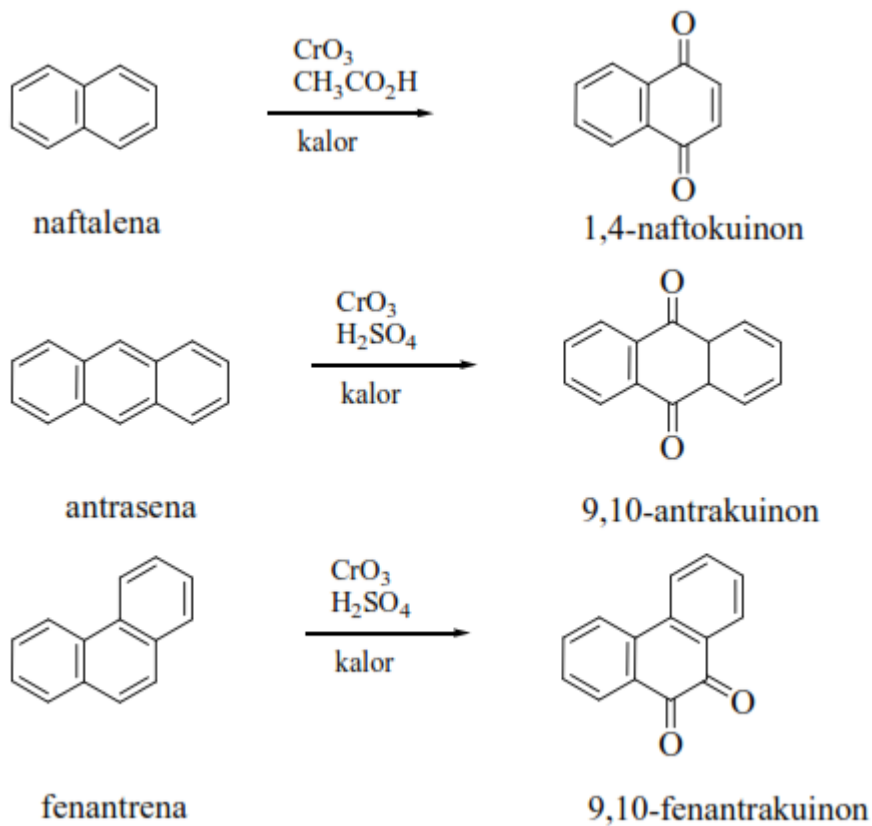
B. REAKSI PADA SENYAWA AROMATIK POLISIKLIK

1. Reaksi Oksidasi

Senyawa aromatik polisiklik dapat mengalami reaksi oksidasi. Dibandingkan dengan benzena senyawa aromatik polisiklik lebih reaktif terhadap reaksi oksidasi, reduksi, dan substitusi karena senyawa aromatik polisiklik dapat bereaksi pada satu cincin dan masih mempunyai cincin lain yang utuh. Benzena tidak mudah dioksidasi sedangkan oksidasi naftalena dapat menghasilkan anhidrida asam ftalat atau senyawa kuinon. Antrasena dan fenantrena juga dapat mengalami reaksi oksidasi menjadi senyawa kuinon.

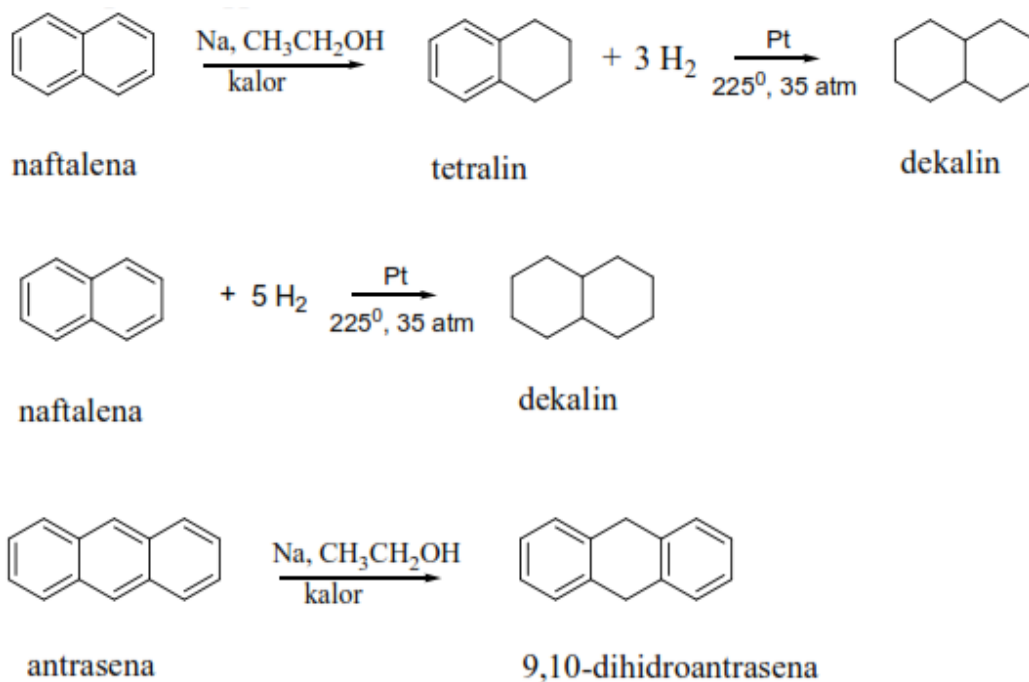


Oksidasi naftalena, antrasena dan fenantrena dengan CrO_3 dengan asam dapat menghasilkan senyawa kuinon.



2. Reduksi Senyawa aromatik polisiklik

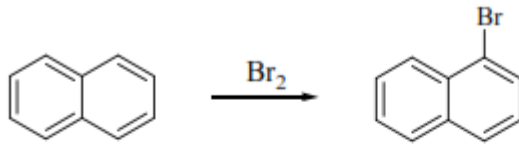
Reduksi senyawa aromatik polisiklik merupakan reaksi hidrogenasi. Reaksi reduksi dengan natrium dan etanol akan menghasilkan hidrogenasi parsial, pada kondisi ini benzena tidak dapat direduksi. Cincin polisiklik dapat dihidrogenasi dengan lengkap seperti halnya benzena dengan menggunakan kalor dan tekanan.



3. Reaksi Substitusi Naftalena

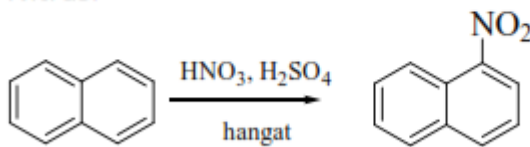
Naftalena, antrasena, dan fennatrena dapat mengalami reaksi substitusi, tetapi substitusi pada senyawa antrasena dan fenantrena seringkali diperoleh campuran isomer yang sukar dipisahkan. Reaksi substitusi pada naftalena dapat terjadi reaksi brominasi, nitrasi, sulfonasi, dan asilasi.

Brominasi



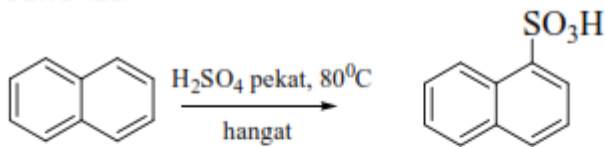
1-bromonaftalena

Nitrasi



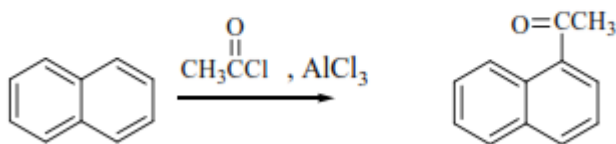
1-nitroaftalena

sulfonasi



asam 1-naftalenasulfonat

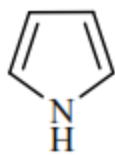
Asilasi



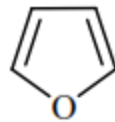
1-asetilnaftalena

C. TATA NAMA SENYAWA HETEROSIKLIKAROMATIK

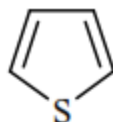
Senyawa heterosiklikaromatik banyak terdapat di alam, baik yang berupa cincin aromatik 5 anggota atau 6 anggota. Senyawa heterosiklik, yaitu senyawa yang memiliki lebih dari satu jenis atom dalam sistem cincinnya. Senyawa heterosiklik aromatik ini mempunyai nama khusus. Beberapa nama senyawa aromatik heterosiklik seperti berikut ini:



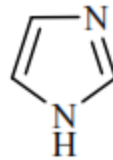
pirola



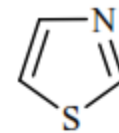
furan



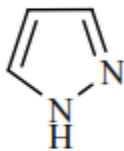
tiofena



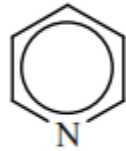
imidazola



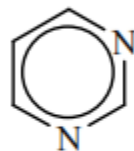
tiazola



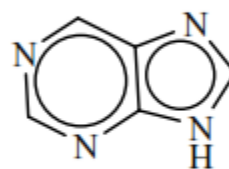
pirazola



piridina



pirimidina



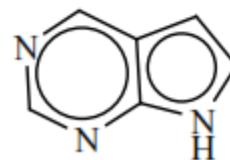
purina



kuinolina

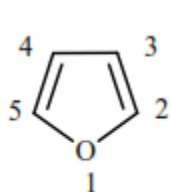


isokuinolina

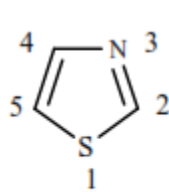


indola

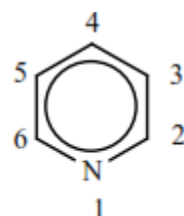
Penomoran untuk senyawa heterosiklik aromatik dimulai dari atom yang bukan karbon. Tetapi bila ada lebih dari satu atom bukan karbon maka penomoran berdasarkan prioritas. Misalnya untuk S dan N, S diberi nomor lebih kecil (prioritas lebih tinggi) dibandingkan N.



furan

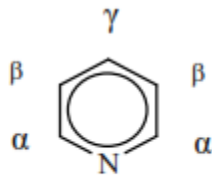


tiazola



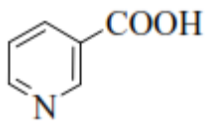
piridina

Penamaan dengan huruf yunani dapat dilakukan untuk senyawa heterosiklik. Tetapi hanya berlaku untuk heterosiklik yang hanya mengandung satu heteroatom. Atom karbon yang dekat dengan heteroatom adalah karbon α . Karbon berikutnya dinamakan sebagai karbon β . Apabila setelah karbon α dan karbon β masih ada karbon, maka karbon tersebut dinamakan karbon γ .

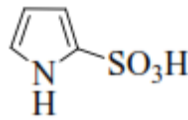


piridina

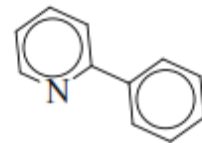
Contoh :



asam 3-piridinakarboksilat



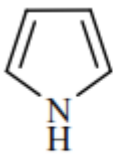
asam 2-pirolasulfonat



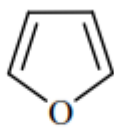
2-fenilpiridina

D. SENYAWA HETEROSIKLIK AROMATIK LIMA ANGGOTA CINCIN

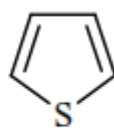
Senyawa heterosiklik lima anggota yang paling sederhana adalah pirola, furan, dan tiofena.



pirola



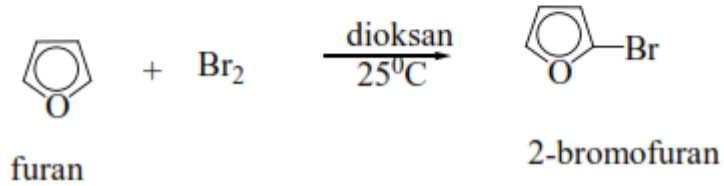
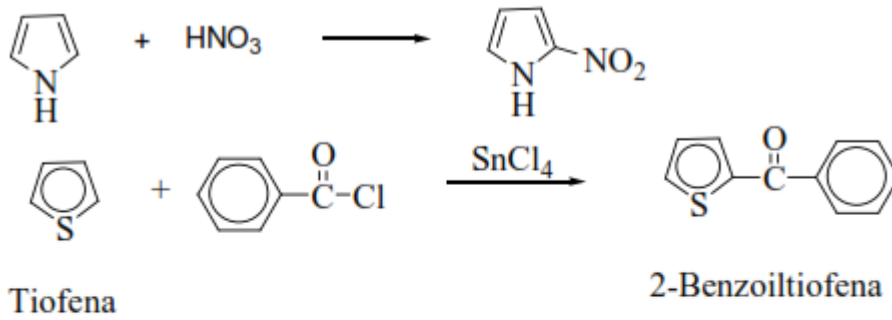
furan



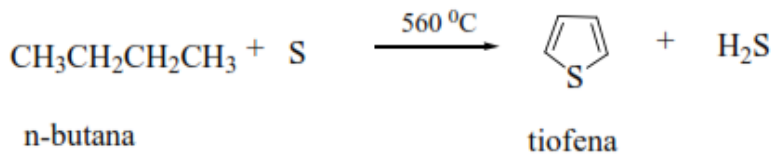
tiofena

Karakteristik kimia dari senyawa heterosiklik aromatik lima anggota adalah mudah mengalami reaksi substitusi elektrofilik terutama pada posisi kedua cincin. Reaksi substitusi elektrofilik yang dapat terjadi adalah nitrasi, halogenasi, sulfonasi, dan asilasi Friedel-Crafts

Contoh :



Pirola dan tiofena dapat diperoleh dalam jumlah kecil dari batubara melalui proses destilasi. Tetapi hasilnya sangat kecil. Tiofena dapat disintesis dalam skala industri melalui reaksi antara n-butana dan sulfur (S) dengan suhu tinggi (560°C).



Pirola dapat disintesis dalam berbagai cara, diantaranya adalah :

