

Bab

VI

Benzena dan Turunannya



Tujuan Pembelajaran

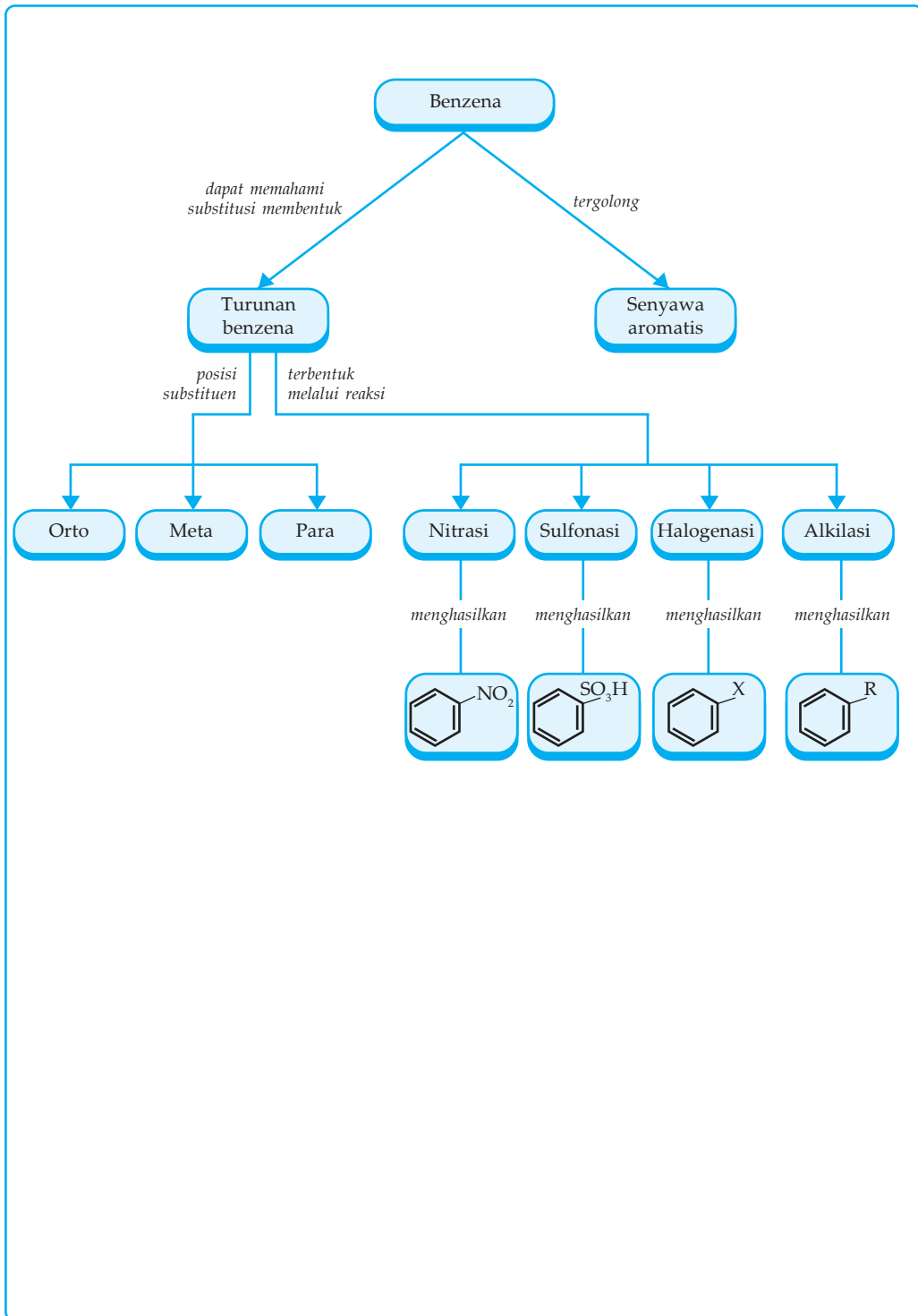
- Setelah mempelajari bab ini Anda dapat memahami tentang struktur, tata nama, sifat, dan kegunaan benzena dan turunannya.

Benzena dan turunannya (benzena tersubstitusi) dikenal dengan golongan senyawa aromatik. Pada mulanya kearomatikan benzena dan turunannya ditinjau dari aromanya. Sekarang ini kearomatikan benzena dan turunannya dikaitkan dengan struktur dan sifat-sifat tertentu, karena beberapa senyawa turunan benzena tidak memiliki aroma.

Pada bab ini akan kita pelajari tentang struktur, cara penulisan, tata nama, sifat dan kegunaan dari benzena dan turunannya.

Kata Kunci

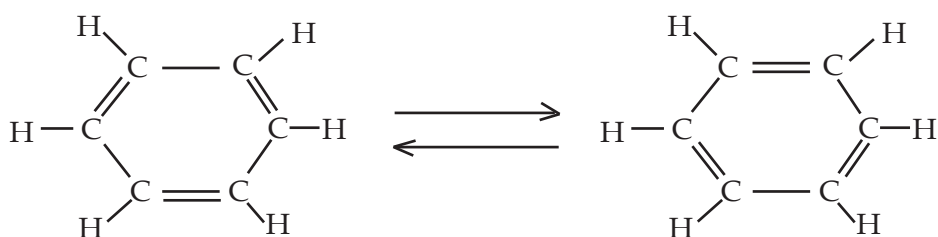
- benzena
- substitusi
- alkilasi
- sulfonasi
- adisi
- halogenasi
- nitrasi



A. Struktur Benzena

Untuk pertama kalinya benzena diisolasi pada tahun 1825 oleh Michael Faraday dari residu berminyak yang tertimbun dalam pipa induk gas di London. Kemudian pada tahun 1834 ditetapkan rumus molekul benzena adalah C_6H_6 . Struktur yang mula-mula diusulkan pada tahun 1865 tidak mengandung ikatan rangkap karena benzena tidak mudah mengalami reaksi adisi seperti pada alkena. Struktur yang demikian ini tidak sesuai dengan tetravalensi karbon.

Agar tidak menyalahi tetravalensi karbon, pada tahun 1872 Friedrich August Kekule mengusulkan bahwa benzena mengandung tiga ikatan tunggal dan tiga ikatan rangkap yang berselang-seling.



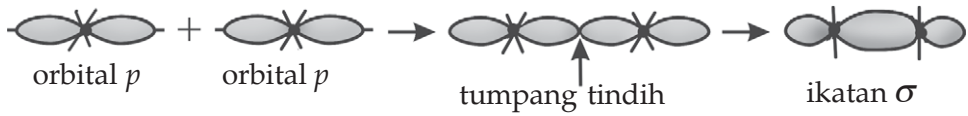
Rumus struktur di atas dapat disederhanakan penulisannya menjadi:



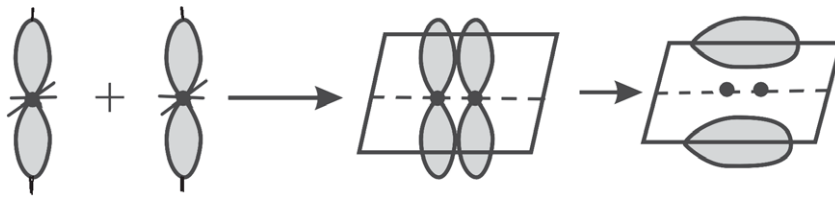
Pengukuran spektroskopik menunjukkan bahwa molekul benzena adalah planar dan semua ikatan karbon-karbonnya sama panjang yaitu $1,39\text{\AA}$. Ikatan karbon-karbon pada benzena panjangnya di antara ikatan karbon-karbon tunggal ($1,47\text{\AA}$) dan ikatan karbon-karbon rangkap ($1,33\text{\AA}$). Hal ini dapat dibenarkan karena ikatan karbon-karbon pada benzena mengalami resonansi (berpindah-pindah). Inilah sebabnya mengapa benzena sukar mengalami adisi.

Ikatan karbon-karbon pada benzena terdiri atas ikatan sigma (σ) dan ikatan phi (π). Menurut teori ini ikatan valensi orbital molekul terbentuk dari tumpang tindih orbital-orbital atom. Ikatan kovalen yang terbentuk dari tumpang tindih ujung dengan ujung disebut ikatan sigma (σ), sedangkan ikatan kovalen yang terbentuk dari tumpang tindih sisi dengan sisi disebut ikatan phi (π).

Contoh ikatan sigma (σ) dari tumpang tindih orbital p – p (ujung dengan ujung).

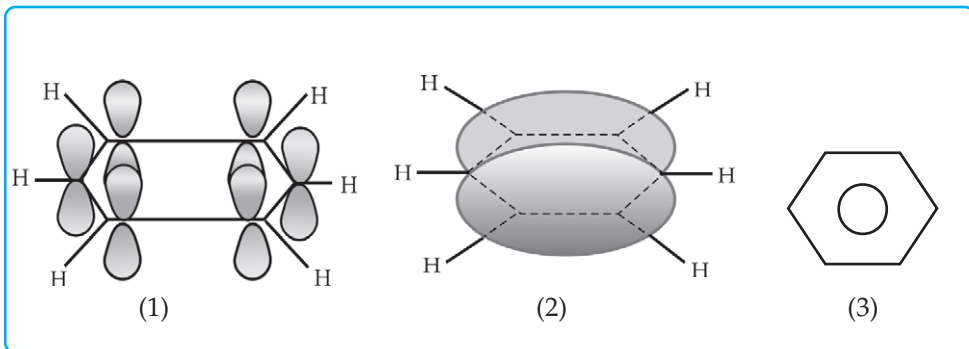


Contoh ikatan phi (π) dari tumpang tindih orbital p – p (sisi dengan sisi).



Ikatan yang pertama antara dua atom merupakan ikatan sigma, dan ikatan yang kedua merupakan ikatan phi. Jadi ikatan tunggal adalah ikatan sigma, dan ikatan kovalen rangkap dua terdiri atas ikatan sigma dan ikatan phi.

Benzena mempunyai enam karbon sp^2 dalam sebuah cincin segi enam datar. Tiap atom karbon memiliki satu orbital p yang tegak lurus bidang cincin. Tumpang tindih keenam orbital p mengakibatkan terbentuknya enam orbital molekul π sehingga terbentuk awan elektron berbentuk “donat” pada bagian atas dan bawah cincin segi enam benzena.



Ilustrasi : Haryana

Gambar 6.1 (1) Susunan 6 atom C masing-masing dengan 3 ikatan sigma dan 1 elektron p. (2) Lambang keadaan elektron–elektron p yang terdelokasi. (3) Lambang benzena.

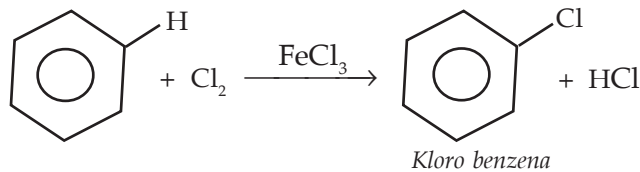
B. Sifat-Sifat Benzena

1. Benzena berupa zat cair kental seperti minyak dengan titik lebur 5,5°C.
2. Benzena kurang reaktif dibanding alkena karena ikatan rangkap pada benzena mengalami resonansi.
3. Dapat mengalami reaksi substitusi (penggantian)

1. Substitusi Pertama

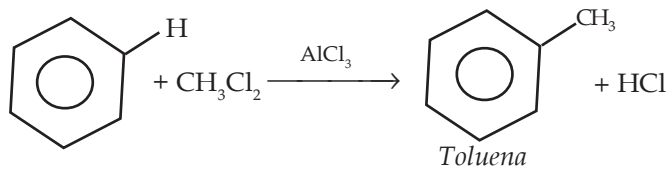
a. Halogenasi

Benzena dapat bereaksi langsung dengan halogen dengan katalisator FeCl_3 atau FeBr_3 .



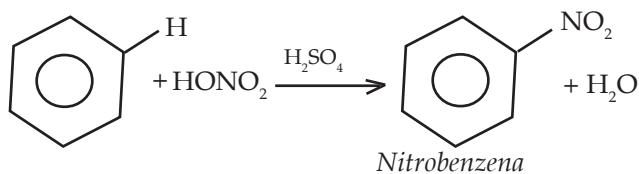
b. Alkilasi

Benzena dapat bereaksi dengan alkil halida membentuk alkil benzena dengan katalisator AlCl_3 .



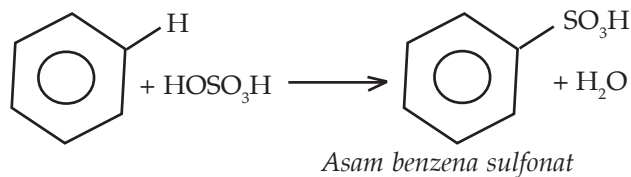
c. Nitration

Benzena bereaksi dengan asam nitrat pekat dengan katalisator asam sulfat pekat menghasilkan nitro benzena.



d. Sulfonasi

Benzena yang dipanaskan dapat bereaksi dengan asam sulfat pekat menghasilkan asam benzena sulfonat.



2. Aromasitas molekul

Agar suatu molekul bersifat aromatik seperti pada benzena, harus memenuhi beberapa kriteria, yaitu:

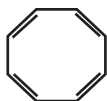
- Struktur molekul harus siklik dan datar (hibridisasi sp^2).
- Tiap atom pada cincin harus memiliki orbital p tegak lurus pada bidang cincin.
- Memenuhi aturan Huckel, yang menyatakan bahwa untuk menjadi aromatik, suatu senyawa datar monosiklik (satu cincin) harus memiliki elektron π sebanyak $4n + 2$, dengan n adalah bilangan bulat.

Contoh:

Apakah senyawa siklookta tetraena bersifat aromatik?

Jawab:

Rumus struktur siklookta tetraena.

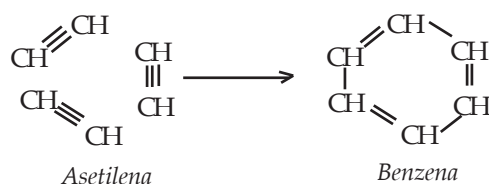


Banyaknya elektron $\pi = 8$ yang tidak memenuhi $4n + 2$, maka dapat disimpulkan siklookta tetraena tidak aromatik, karena senyawa ini memiliki delapan orbital p pada cincin, sehingga tumpang tindih kedelapan orbital p tidak maksimum dan senyawa itu tidak aromatik (untuk mencapai stabilisasi aromatik tumpang tindih harus maksimum dan lengkap).

C. Pembuatan Benzena

Benzena dapat dibuat dengan beberapa cara, yaitu:

- Polimerisasi asetilena, yaitu dengan mengalirkan asetilena melalui pipa kaca yang pijar.



Atau ditulis: $3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$

- Memanaskan kalsium benzoat dengan kalsium hidroksida.



- Dengan destilasi bertingkat tir batu bara.

Pada destilasi bertingkat tir batu bara selain dihasilkan benzena juga diperoleh zat-zat lain, misalnya tokrena, xilena, naftalena, antrosena, fenantrena, fenol, dan kresol.

- Dengan proses reforming nafta pada industri petrokimia.

D. Kegunaan Benzena

Benzena terutama digunakan sebagai bahan dasar pembuatan senyawa-senyawa turunannya, misalnya stirena, kumena, dan sikloheksana pada induksi petrokimia. Selain itu benzena digunakan sebagai bahan dasar untuk membuat detergen, misalnya ABS (Alkil Benzena sulfonat), untuk bahan bakar dan pelarut dalam jumlah yang sedikit.

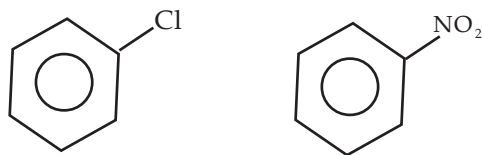
Soal Kompetensi 6.1

1. Bagaimanakah struktur benzena yang diusulkan oleh Kekule?
2. Mengapa benzena dan turunannya disebut senyawa aromatik?
3. Apakah kegunaan benzena dalam kehidupan sehari-hari atau industri?
4. Mengapa benzena lebih stabil dari heksana?
5. Tuliskan reaksi yang terjadi:
 - a. Benzena + gas klor dengan katalis FeCl_3 .
 - b. Benzena + asam sulfat pekat.
 - c. Benzena + asam nitrat pekat dengan katalis H_2SO_4 .
 - d. Benzena + etil klorida dengan katalis AlCl_3 .
 - e. Oksida toluena.

E. Turunan Benzena

Turunan benzena atau derivat benzena diperoleh dari penggantian satu atom H atau lebih dari inti benzena dengan gugus-gugus lain.

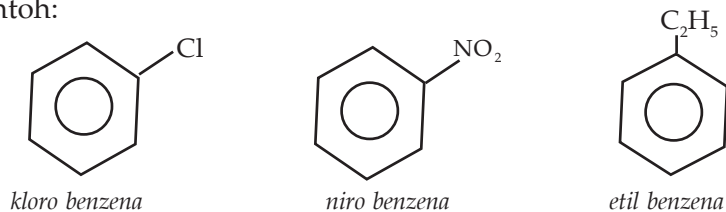
Contoh:



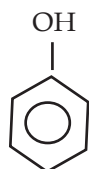
F. Tata Nama Turunan Benzena

1. Benzena pada umumnya dipakai sebagai induk dan gugus yang terikat disebutkan lebih dulu kemudian diikuti dengan benzena.

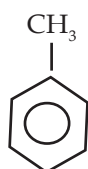
Contoh:



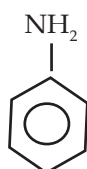
Beberapa senyawa turunan benzena mempunyai nama khusus yang lebih lazim digunakan.



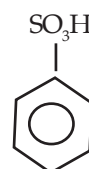
fenol



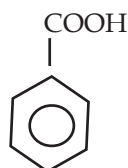
toluena



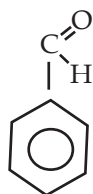
anilin



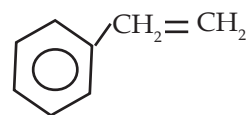
asam benzena sulfonat



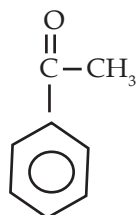
asam benzoat



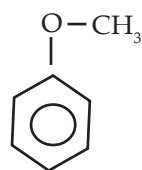
benzal dehidat



stirena

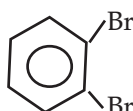


asetofenon



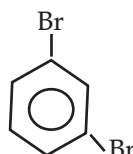
anisol

2. Untuk dua substituen posisinya dapat diberi awalan : *orto* (o) untuk posisi 1 dan 2, *meta* (m) untuk posisi 1 dan 3 dan *para* (p) untuk posisi 1 dan 4. Perhatikan contoh-contoh berikut:



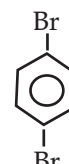
orto

1,2 dibromo benzena
(atau *o-dibromo benzena*)



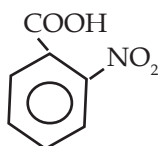
meta

1,3 dibromo benzena
(atau *m-dibromo benzena*)

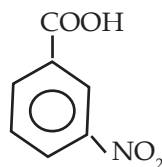


para

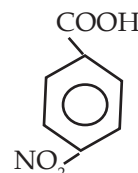
1,4 dibromo benzena
(atau *p-dibromo benzena*)



asam 2 nitro benzoat
(atau *o-nitro benzoat*)

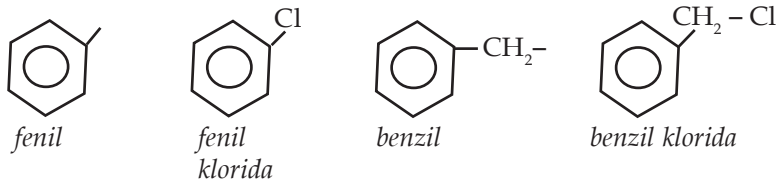


asam 3 nitro benzoat
(atau *m-nitro benzoat*)



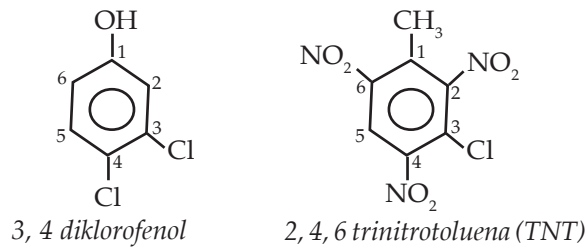
asam 4 nitro benzoat
(atau *p-nitro benzoat*)

3. Gugus bervalensi satu yang diturunkan dari benzena disebut fenil dan gugus yang diturunkan dari toluena disebut benzil.

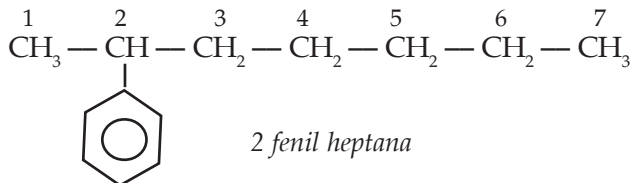


4. Untuk tiga substituen atau lebih, awalan orto, meta, dan para tidak diterapkan lagi, tetapi posisi substituen yang dinyatakan dengan angka, urutan prioritas penomoran adalah sebagai berikut.

—COOH, —SO₃H, —CHO, —CN, —OH, —NH₂, —R, —NO₂, —X
 Contoh:



5. Bila cincin benzena terikat pada rantai alkana bergugus fungsi atau rantai alkana dengan 7 atom karbon atau lebih maka rantai alkana tersebut sebagai induk, sedangkan cincin benzena sebagai substituen.

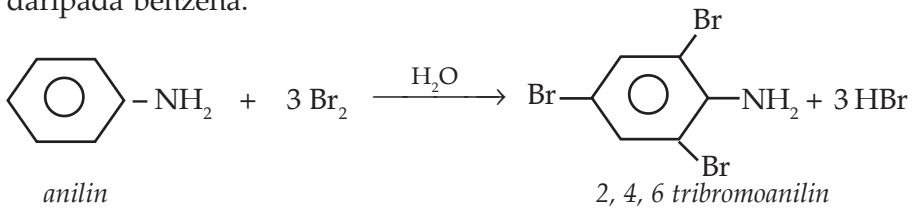


Substitusi kedua

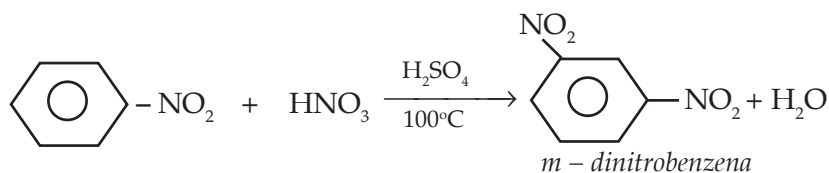
Benzena yang telah tersubstitusi dapat mengalami substitusi kedua. Gugus (substituen) pertama dapat memengaruhi kereaktifan (laju reaksi) dan posisi substituen pada substitusi kedua.

Contoh:

1. Substitusi kedua pada anilin oleh Br₂ berlangsung cepat tanpa katalis daripada benzena.





2. Substitusi kedua pada nitrobenzena harus dengan katalis, temperatur tinggi, dan waktu yang lebih lama daripada benzena.



Beberapa substituen pertama sebagai pengarah, substituen kedua pada posisi orto dan para, serta beberapa substituen pertama sebagai pengarah pada posisi meta.

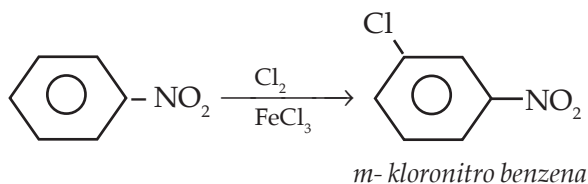
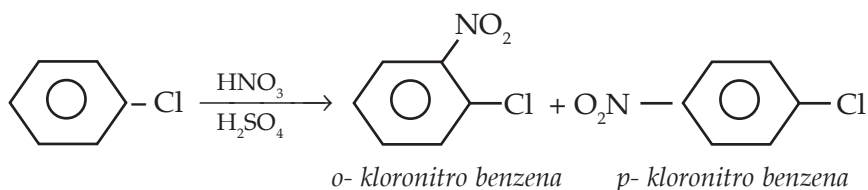
Tabel 6.1 Efek Substituen Pertama terhadap Substituen Kedua

Pengarah — orto para	Pengarah – meta (semua mendeaktifkan)
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ -OH -OR $\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ -C ₆ H ₅ (aril) -R (alkil) -X (mendeaktifkan)	$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ -CO ₂ R -SO ₃ H -CHO -CO ₂ H -CN -NO ₂ -NR ₃ ⁺
 Aktifitas bertambah	 Deaktifitas bertambah

Contoh:

Substituen Cl pengarah posisi orto dan para, sedangkan substituen NO₂ pengarah posisi meta.

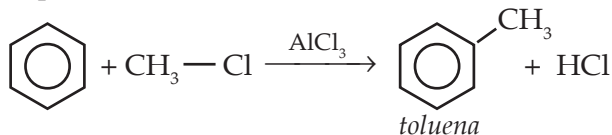
Contoh:



G. Pembuatan dan Kegunaan Beberapa Turunan Benzena yang Penting

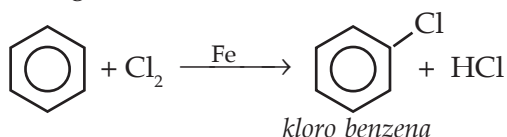
1. Alkil Benzena

Diperoleh menurut sintesis Friedel Crafts



Toluena digunakan untuk bahan peledak.

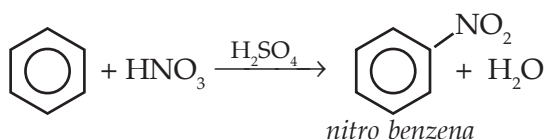
2. Halogen Benzena



Digunakan dalam industri cat, pembuatan zat-zat lain dan pembuatan insektisida (DDT).

3. Nitro Benzena

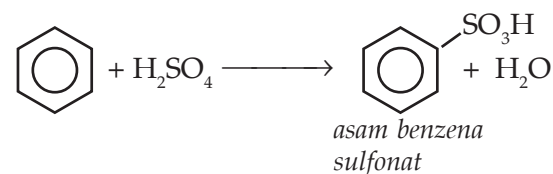
Diperoleh dengan nitrasi benzena.



Nitro benzena digunakan untuk pembuatan anilin dan bahan peledak (TNT = 2,4, 6- trinitro toluena).

4. Asam Benzena Sulfonat

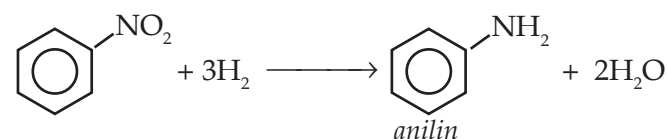
Diperoleh dengan mereaksikan benzena dengan asam sulfat (sulfonasi).

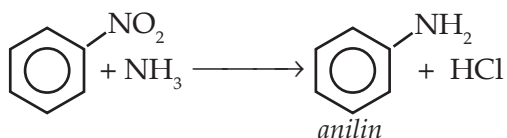


Asam benzena sulfonat digunakan untuk membuat zat-zat karena mudah larut dalam air, dan pembuatan obat-obat sulfa. Turunan asam benzena sulfonat yang terkenal adalah sakarin.

5. Anilin

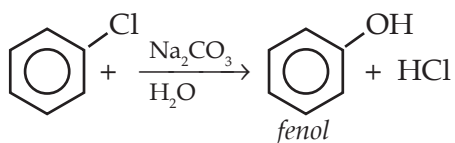
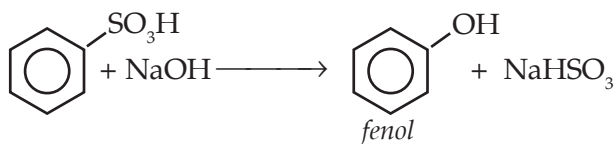
Diperoleh dengan mereduksi nitro benzena atau dari halogen benzena.





6. Fenol

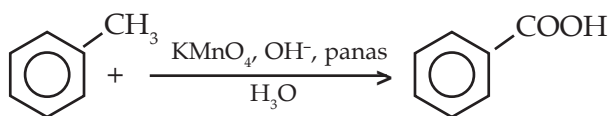
Dibuat dengan memanaskan asam benzena sulfonat dalam alkali atau memanaskan halogen benzena dalam alkali.



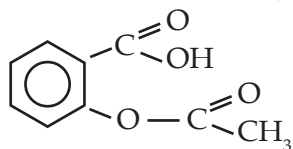
Fenol digunakan untuk desinfektan (larutan fenol dalam air disebut karbol), untuk pembuatan obat-obatan, bahan peledak, dan plastik.

7. Asam Benzoat

Dibuat dengan cara mengoksidasi toluena.

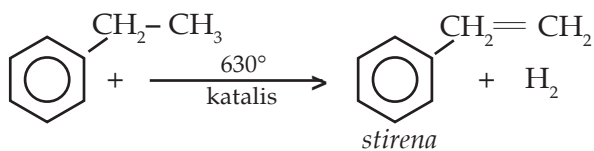


- Asam benzoat digunakan untuk pengawet bahan makanan.
- Asam o-hidroksi benzoat (asam salisilat) digunakan untuk pengawet bahan makanan.
- Asam asetil salisilat (aspirin) digunakan sebagai obat sakit kepala.



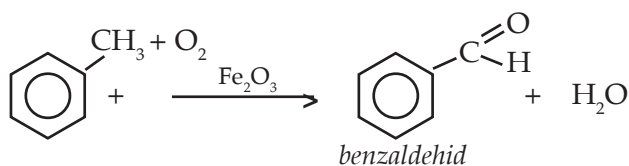
8. Stirena

Diperoleh dengan dehidrogenasi etil benzena dengan katalis seng atau Cr_2O_3 .



9. Benzaldehid

Diperoleh dari oksidasi toluena.



Benzaldehid digunakan untuk parfum dan zat warna.

Kolom Diskusi

Aromatisasi

Bensin yang dihasilkan dari destilasi petroleum disebut bensin destilat langsung. Bila bensin hanya diperoleh dari sumber ini, maka kebutuhan bensin mungkin tidak tercukupi.

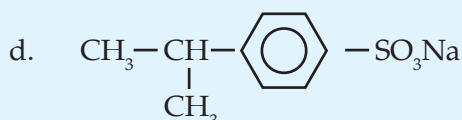
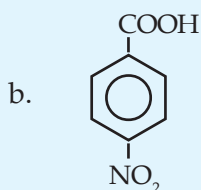
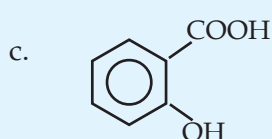
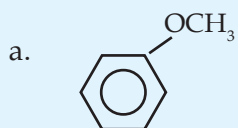
Sumber-sumber lain untuk memperoleh bensin adalah dengan pengubahan hidrokarbon menjadi hidrokarbon lain dengan proses keretakan (*cracking*) dan aromatisasi.

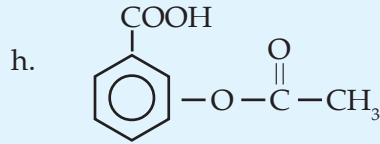
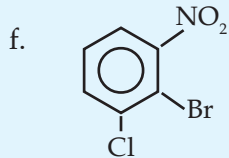
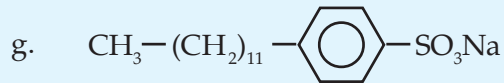
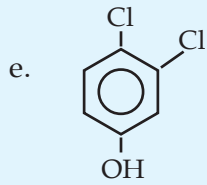
Proses aromatisasi bergantung pada pereaksi hidrokarbon, siklisasi, isomerisasi, dan dehidrogenasi yang terlibat dalam proses tersebut.

Diskusikan tentang pengertian, tujuan, dan proses yang terjadi pada aromatisasi.

Soal Kompetensi 6.2

1. Apakah nama senyawa turunan benzena berikut ini:

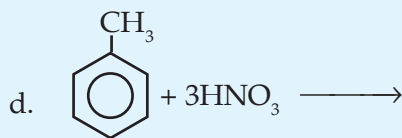
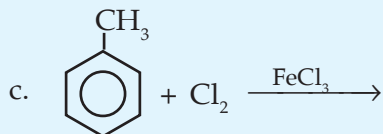
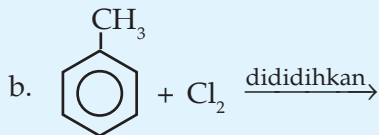
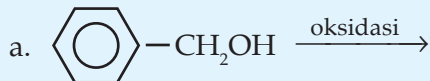




2. Tuliskan struktur dari:

- Benzil klorida
- Sakarín
- TNT
- Benzo fenon

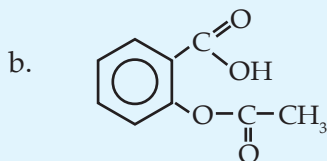
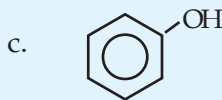
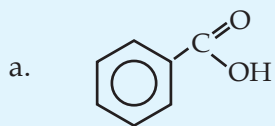
3. Tuliskan reaksi yang terjadi:



4. Tuliskan persamaan reaksi dan tentukan produk utama pada reaksi substitusi:

- Nitrasi klorobenzena
- Nitrasi nitro benzena
- Brominasi toluena
- Klorinasi anilin

5. Apakah kegunaan senyawa berikut:



Tokoh

Friedrich August Kekule Von Stradonitz (1829–1896)

Kekule lahir di Darmstadt, sekarang Jerman Barat, pada tanggal 7 September 1829 dan meninggal di Bonn pada tanggal 13 Juli 1896.

Kekule merupakan ahli kimia Jerman, penemu teori struktural modern dalam kimia organik, penemu rumus bangun atau rumus struktur, penemu teori valensi, penemu konsep cincin segi enam karbon benzena (1865).

Ia juga menemukan bahwa karbon selalu membentuk 4 ikatan kovalen dan dapat saling berikatan membentuk rantai karbon yang panjang.



Rangkuman

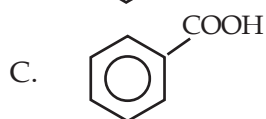
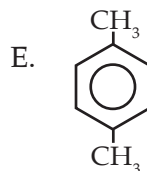
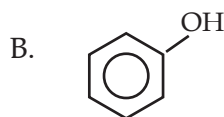
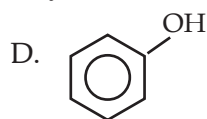
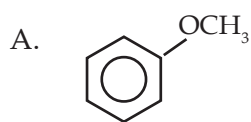
1. Benzena dan turunannya dikenal dengan golongan senyawa aromatis.
2. Ikatan rangkap pada benzena lebih stabil daripada ikatan rangkap pada elkena.
3. Resonansi adalah proses perputaran ikatan rangkap pada benzena.
4. Bila satu atau lebih atom H pada benzena diganti dengan gugus lain dihasilkan senyawa turunan benzena.
5. Benzena dan turunannya banyak kegunaannya dalam bidang industri.

Pelatihan

A. Berilah tanda silang (x) huruf a, b, c, d atau e pada jawaban yang paling benar. Kerjakan di buku tugas Anda!

1. Bila air bromin masing-masing diletakkan pada alkena dan benzena maka
 - A. alkena dan benzena mengalami substitusi
 - B. alkena dan benzena mengalami adisi
 - C. alkena mengalami adisi sedang benzena mengalami substitusi
 - D. alkena mengalami substitusi sedang benzena mengalami adisi
 - E. alkena dan benzena tidak mengalami adisi dan substitusi
2. Tri substitusi dari benzena di mana ketiga substituenya sama akan menghasilkan isomer sebanyak
 - A. 2
 - B. 3
 - C. 4
 - D. 5
 - E. 6
3. Benzena memiliki 3 ikatan rangkap, tetapi sepenuhnya seperti alkena. Alkena sangat reaktif, sedangkan benzena kurang reaktif. Hal ini disebabkan oleh
 - A. struktur benzena berbentuk segi enam
 - B. jarak ikatan C – C pada benzena semua sama
 - C. benzena bersifat nonpolar
 - D. ikatan rangkap pada benzena dapat beresonansi
 - E. titik didih benzena 80°C
4. Pernyataan berikut benar tentang benzena, *kecuali*
 - A. jarak ikatan C – C semua sama
 - B. berupa segi enam datar dengan sudut ikatan 120°C
 - C. ikatan rangkapnya dapat bergeser (beresonansi)
 - D. dengan gas klor terjadi reaksi adisi
 - E. dapat dibuat dengan polimerisasi gas setrilena
5. Pada destilasi bertingkat tir batu bara dihasilkan senyawa berikut, *kecuali*
 - A. benzena
 - B. toluena
 - C. fenol
 - D. naftalena
 - E. anilin

6. Senyawa-senyawa berikut merupakan senyawa aromatik, *kecuali*

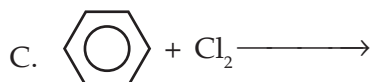
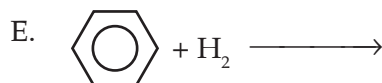


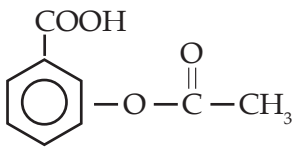
7. Suatu senyawa karbon memiliki sifat-sifat sebagai berikut:

1. Larut dalam air
2. Dapat merubah lakmus biru menjadi merah
3. Mengandung ikatan rangkap C = C
4. Sukar mengalami adisi
5. Mengandung gugus hidroksil

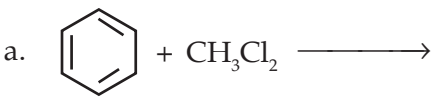
Berdasarkan sifat-sifat tersebut, kemungkinan senyawa itu adalah

- A. asam asetat
 - B. natrium benzoat
 - C. benzena
 - D. toluena
 - E. fenol
8. Bila senyawa P- dimetil benzena dioksida kuat akan menghasilkan
- A. asam isoftalat
 - B. asam tereftalat
 - C. asam ftalat
 - D. asam benzoat
 - E. asam salisilat
9. Reaksi yang dikenal sebagai reaksi Friedel Craft adalah



10. Senyawa dengan rumus struktur  digunakan sebagai
- pengawet
 - pelarut
 - obat sakit kepala
 - bahan peledak
 - obat sakit perut

B. Jawablah pertanyaan-pertanyaan di bawah ini di buku kerja Anda dengan benar!

- Mengapa titik didih benzena relatif lebih tinggi dibandingkan heksana, padahal dipandang dari segi M_r heksana lebih besar dari M_r benzena?
- Tuliskan reaksi yang terjadi:
 - 
 - Pembuatan asam benzena sulfonat dari benzena
 - Pembuatan fenol dari asam benzena sulfonat
- Tuliskan rumus struktur dari:
 - 2, 4, 6 trikloro fenol
 - 4 kloro, 2, 5 dimetil fenol
 - difenil eter
- Apakah persamaan dan perbedaan alkohol dengan fenol!
- Sebutkan enam macam senyawa aromatik beserta kegunaannya!