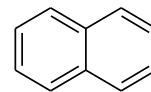


MODUL 3 SENYAWA POLISIKLIS AROMATIS

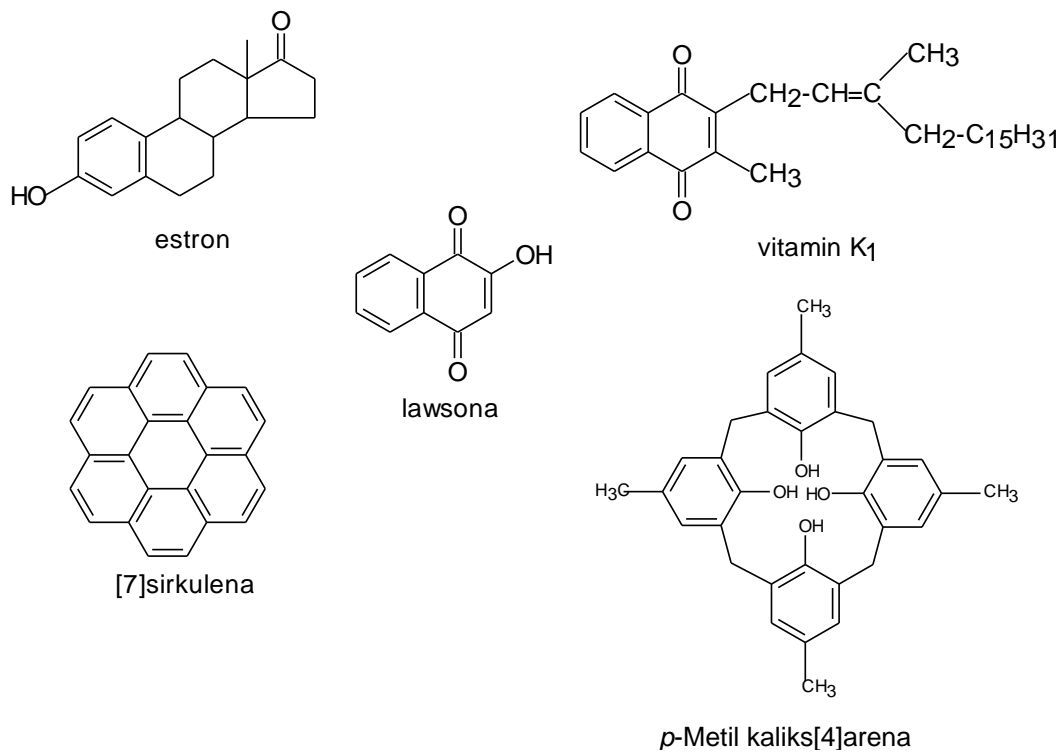


Gambar 1. Komponen utama dalam pewangi ini adalah naftalena, suatu senyawa polisiklis aromatis

KEGIATAN BELAJAR 1 STRUKTUR, KLASIFIKASI, DAN TATA NAMA SENYAWA POLISIKLIS

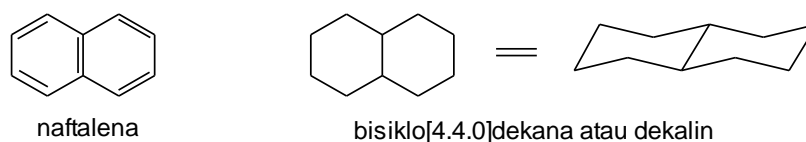
1.1 Klasifikasi Senyawa Polisiklis

Senyawa polisiklis adalah senyawa yang tersusun dari dua atau lebih sistem cincin. Terdapat banyak senyawa polisiklis yang telah diketahui, baik yang diperoleh dari bahan alam, maupun yang merupakan hasil sintesis. Senyawa polisiklis yang diperoleh dari alam contohnya adalah estron, suatu hormon pada wanita; lawson, suatu zat warna kuning dari tumbuhan tropis *Lawsonia inermis*; atau vitamin K. Sementara itu, senyawa polisiklis yang merupakan hasil sintesis contohnya adalah kaliks[4]arena, dan sirkulena (*circulene*) (Gambar).



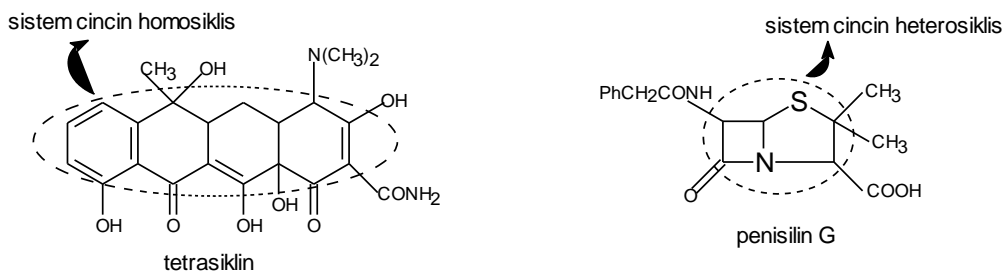
Gambar Beberapa senyawa polisiklis

Berdasarkan sifat kearomatisannya, senyawa polisiklis dapat diklasifikasikan sebagai senyawa polisiklis aromatis dan non aromatis (atau alifatis). Senyawa polisiklis aromatis adalah senyawa polisiklis yang menunjukkan sifat-sifat aromatis, ditunjukkan oleh beberapa ciri, seperti berstruktur berupa cincin datar, setiap atom anggota cincin berhibridisasi sp^2 , memenuhi aturan Huckel (akan dibahas lebih lanjut). Senyawa polisiklis non aromatis tidak menunjukkan hal tersebut. Contoh senyawa polisiklis aromatis adalah naftalena, sedangkan yang non aromatis adalah bisiklo[4.4.0]dekana (Gambar).



Gambar Contoh senyawa polisiklis aromatis dan nonaromatis

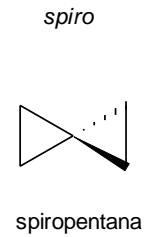
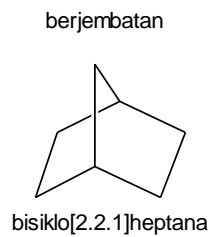
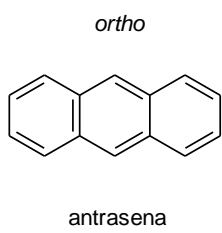
Berdasarkan jenis atom penyusun cincin, senyawa polisiklis dapat diklasifikasikan menjadi senyawa homosiklis (karbonsiklis), dan senyawa heterosiklis. Senyawa homosiklis atau karbonsiklis adalah senyawa polisiklis yang mempunyai cincin-cincin dengan atom penyusunnya semua karbon, sedangkan senyawa heterosiklis adalah senyawa polisiklis yang tersusun dari cincin-cincin dengan satu atau lebih atom penyusun cincinnya berupa heteroatom, yaitu atom lain selain karbon. Pada senyawa polisiklis homosiklis maupun heterosiklis dapat terikat gugus-gugus lain. Contoh senyawa polisiklis yang homosiklis adalah tetrasiklin, sedangkan yang heterosiklis adalah penisilin G (Gambar).



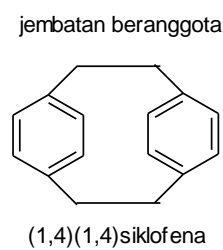
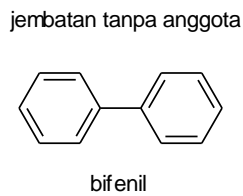
Gambar. Contoh senyawa polisiklis homosiklis dan heterosiklis

Berdasarkan cara penggabungan cincin, senyawa heterosiklis dapat diklasifikasikan menjadi senyawa cincin terpadu (*fused*), dan cincin terpisah (*non-fused*). Pada senyawa polisiklis cincin terpadu cincin-cincin saling bergabung pada badan cincin, sehingga terdapat satu atom atau lebih yang digunakan atau dimiliki bersama, sedangkan pada cincin terpisah cincin-cincin dihubungkan oleh suatu jembatan non-siklis. Pada cincin terpadu, cincin-cincin dapat bergabung secara *ortho*, berjembatan, atau *spiro*. Pada penggabungan *ortho*, dua atom dan ikatan di antara keduanya dimiliki bersama, pada sistem cincin berjembatan, tiga atom atau lebih dimiliki bersama, sedangkan pada sistem *spiro*, hanya terdapat satu atom yang dimiliki bersama. Pada cincin terpisah, jembatan penghubungnya dapat beranggota atau tidak beranggota. Anggota jembatan dapat satu atau lebih, baik berupa atom karbon, maupun atom lainnya. Berikut ini adalah beberapa contoh senyawa polisiklis, baik berupa cincin terpadu maupun cincin terpisah.

sistem cincin terpadu



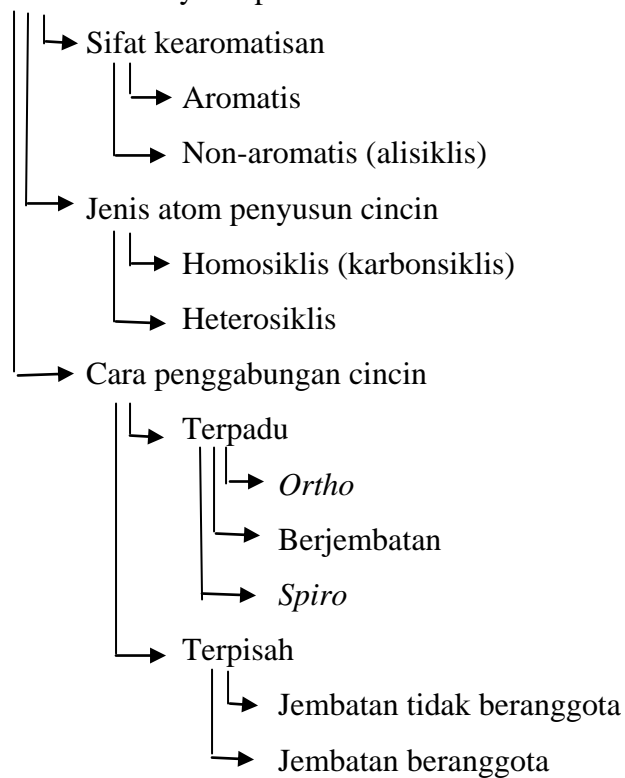
sistem cincin terpisah



Gambar. Contoh sistem cincin terpadu dan terpisah

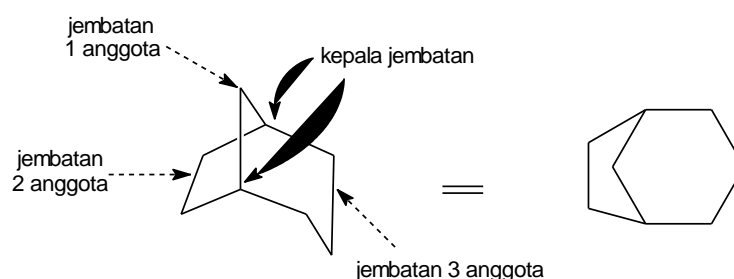
Untuk memperjelas sistem klasifikasi pada senyawa polisiklis tersebut disajikan diagram berikut:

Klasifikasi senyawa polisiklis



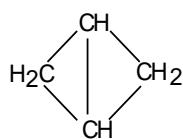
1.2 Tatanama senyawa polisiklis

Mengingat begitu beragamnya senyawa polisiklis yang telah diketahui, pada modul ini hanya diperkenalkan tatanama untuk senyawa polisiklis alisiklis dan aromatis. Senyawa polisiklis alisiklis yang berupa cincin homosiklis mempunyai dua atau lebih atom karbon yang dimiliki oleh dua cincin atau lebih. Nama senyawa tersebut merujuk pada nama senyawa berantai terbuka yang mempunyai jumlah karbon sama, ditambah suatu awalan yang menunjukkan jumlah cincin yang ada, seperti bisiklo, dan trisiklo. Titik pertemuan cincin-cincin disebut kepala jembatan. Jumlah atom-atom di antara titik pertemuan pada setiap jembatan ditunjukkan dalam tanda kurung. Jumlah anggota jembatan terbanyak dituliskan paling awal, diikuti yang lebih kecil. Penulisan di antara angka anggota jembatan menggunakan titik. Perhatikan contoh berikut :

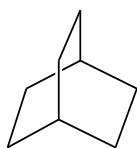


Senyawa ini merupakan senyawa bisiklo dengan jumlah atom karbon keseluruhan delapan, dengan demikian nama dasarnya bisiklooktana. Terdapat dua titik pertemuan (kepala jembatan) yang menghubungkan tiga jembatan, masing-masing terdiri dari tiga, satu, dan dua atom karbon. Dengan demikian nama lengkapnya adalah bisiklo[3.2.1]oktana.

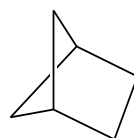
Cobalah untuk memberi nama senyawa-senyawa berikut, sebelum mencocokkannya dengan nama yang tertulis di bawahnya.



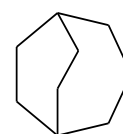
bisiklo[1.1.0]butana



bisiklo[2.2.2]oktana

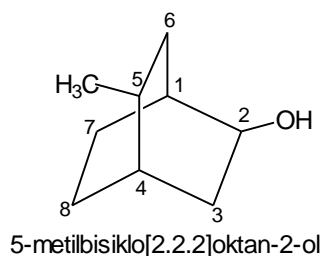
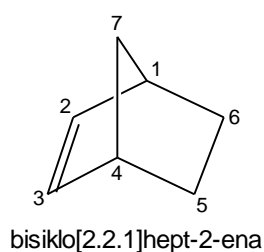


bisiklo[2.1.1]heksana

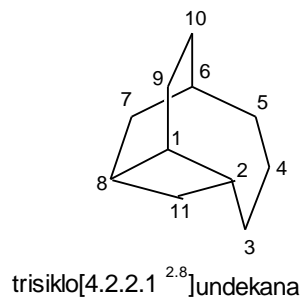
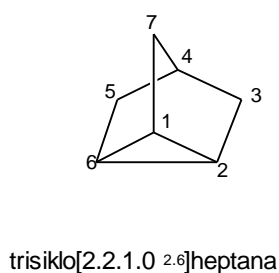


bisiklo[3.2.2]nonana

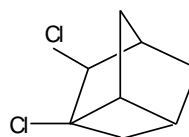
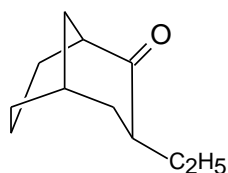
Sistem penomoran dimulai dari kepala jembatan, dan bergerak sepanjang jembatan-jembatan. Jembatan terpanjang diberi nomor-nomor awal, diikuti yang kedua, dan seterusnya. Bila terdapat pilihan karena panjang jembatan sama, maka penomoran diatur sedemikian rupa sehingga gugus fungsi atau substituen mempunyai nomor-nomor sekecil mungkin.



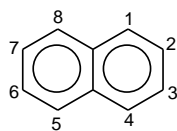
Sistem trisiklis, atau tetrasiklis dinamakan dengan terlebih dahulu menetapkan sistem bisiklis utama, yaitu tiga jembatan terpanjang. Lokasi jembatan tambahan ditunjukkan dengan angka superskrip pada angka yang menyatakan jembatan tambahan. Perhatikan contoh berikut.



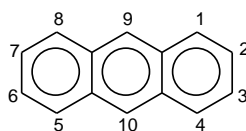
Cobalah untuk memberi nama senyawa-senyawa polisiklis berikut :



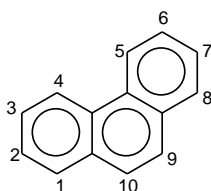
Sistem cincin senyawa polisiklis aromatis mempunyai nama khusus yang bersifat individual. Tidak seperti sistem penomoran pada benzena atau sikloalkana, yang dimulai pada posisi substituen, penomoran pada senyawa polisiklis aromatis ditetapkan berdasarkan perjanjian, dan tidak berubah dengan adanya substituen.



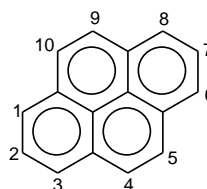
naftalena



antrasena

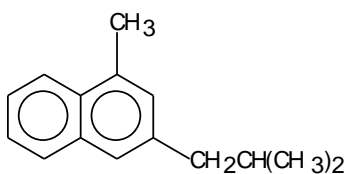


fenantrena

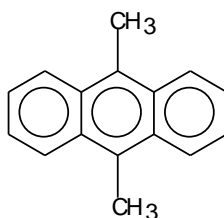


pirena

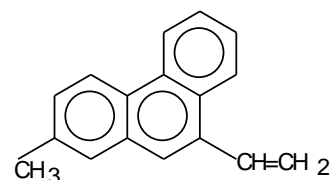
Berikut ini beberapa contoh nama bila pada sistem cincin aromatis tersebut terdapat substituen.



3-isobutil-1-metilnaftalena

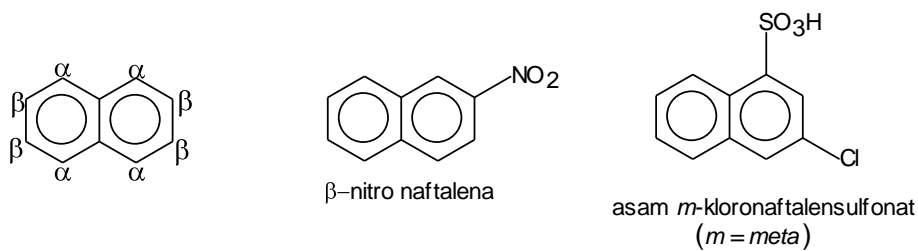


9,10-dimetilantrasena

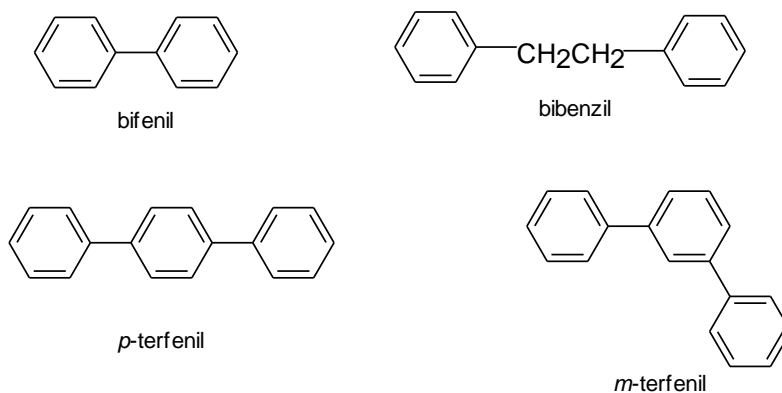


2-metil-9-vinilfenantrena

Pada naftalena monosubstitusi, posisi substituen dapat juga dinyatakan oleh huruf Yunani. Posisi yang berdekatan dengan karbon-karbon pertemuan cincin disebut posisi α , sedangkan pada posisi berikutnya adalah posisi β . Dengan sistem ini, 1-nitronaftalena disebut α -nitronaftalena, sedangkan 2-nitronaftalena disebut β -nitronaftalena. Naftalena sendiri mempunyai empat posisi α yang ekuivalen, dan empat posisi β yang ekuivalen. Seperti dalam benzena, pada naftalena dikenal pula hubungan *ortho* (posisi 1, 2), *meta* (posisi 1, 3), dan *para* (posisi 1, 4) untuk menunjukkan hubungan posisi dua substituen. Selain itu dikenal pula hubungan *peri* untuk menunjukkan posisi dua substituen yang terletak pada posisi 1 dan 8. Dalam antrasena dan sistem polisiklis yang lebih besar lainnya hanya dikenal penomoran sistem bilangan.



Senyawa polisiklis cincin terpisah yang simetris dinamakan dengan mambagi senyawa menjadi dua gugus ekuivalen dan menamainya sebagai dimer dengan menyisipkan awalan bi- (lebih sering digunakan dari awalan di-) pada nama monomernya. Pada sistem cincin yang lebih besar, digunakan awalan *ter-*, *quarter-*, *quinque-*, dan seterusnya untuk menunjukkan jumlah unit dasar yang diulang.



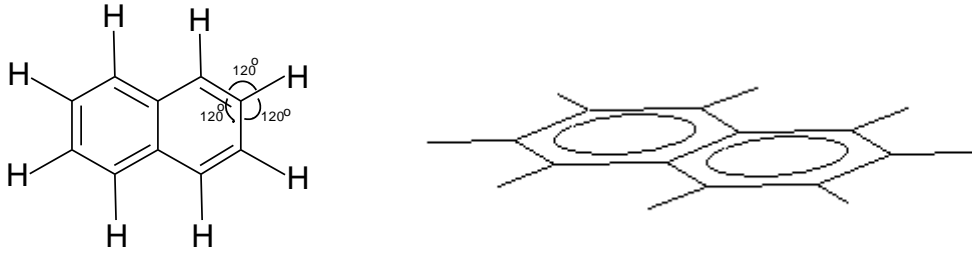
Mengingat begitu banyaknya senyawa-senyawa yang tergolong polisiklis, maka pembahasan berikutnya difokuskan pada senyawa polisiklis aromatis cincin terpadu. Pilihan tersebut didasari bahwa kelompok senyawa tersebut mempunyai karakter dan kereaktifan khusus. Senyawa polisiklis nonaromatis mempunyai kereaktifan yang hampir serupa dengan senyawa alkana atau alkena pada umumnya, sedangkan senyawa heterosiklis dibahas secara tersendiri dalam modul terpisah (akan tetapi untuk senyawa heterosiklis secara keseluruhan, tidak khusus untuk senyawa heterosiklis yang polisiklis).

1.3 Struktur senyawa polisiklis aromatis

Tidak berbeda dengan senyawa-senyawa aromatis yang lain, terdapat beberapa ciri sifat kearomatisan pada senyawa polisiklis. Ciri sifat aromatis tersebut adalah:

1. Setiap atom dalam sistem cincin harus berada dalam keadaan hibrida sp^2 .
2. Sistem cincin harus mempunyai struktur yang datar.
3. Dalam sistem cincin tersebut harus terdapat 6, 10, 14, atau 18 elektron π , dengan kata lain jumlah elektron π yang terdapat dalam sistem cincin harus sebanyak $4n + 2$ (aturan Huckel), dengan n adalah 1, 2, 3, dan seterusnya.

Sebagai contoh, ciri-ciri sifat aromatis tersebut dapat ditunjukkan pada senyawa polisiklis naftalena. Dari struktur pada Gambar tampak bahwa sepuluh atom karbon yang membentuk sistem cincin naftalena masing-masing mengikat tiga atom lainnya dengan sudut ikatan hampir sama. Hal tersebut merupakan petunjuk bahwa kesepuluh atom karbon dalam cincin naftalena menggunakan orbital hibrida sp^2 . Dari sepuluh atom karbon tersebut, delapan di antaranya masing-masing mengikat satu atom hidrogen dan dua atom karbon, sedangkan dua sisanya masing-masing mengikat tiga atom karbon. Orbital sp^2 membentuk struktur segitiga datar dengan besar sudut sama, yaitu 120° . Oleh karena itu dapat difahami jika stuktur naftalena berupa cincin datar. Dengan kata lain, semua atom dalam naftalena terletak pada satu bidang datar.




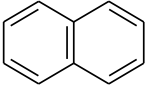
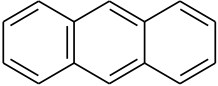
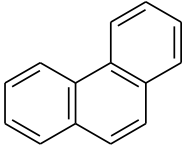
Gambar Struktur Naftalena

Ciri ketiga yang juga harus dipenuhi oleh senyawa aromatis adalah terpenuhinya aturan Huckel. Struktur Kekule naftalena yang ditunjukkan pada Gambar menggambarkan terdapat 5 ikatan π . Karena setiap ikatan π tersusun dari 2 elektron, maka jumlah elektron π pada naftalena adalah 10. Hal tersebut memenuhi aturan Huckel untuk $n = 2$, yaitu $\{(4 \times 2) + 2\} = 10$. Ketiga ciri sifat aromatis dapat ditunjukkan oleh naftalena, dengan demikian naftalena dapat dipastikan merupakan senyawa polisiklis aromatis. **Cobalah untuk menghitung jumlah elektron π pada antrasena, fenantrena, pirena, benzo[a]pirena, dan senyawa polisiklis lainnya. Apakah jumlah elektron π yang dimiliki memenuhi aturan Huckel ? Apakah ketiga ciri aromatis dapat terpenuhi pula ?**

Sebagai senyawa aromatis, naftalena dan senyawa polisiklis aromatis lainnya memperoleh kestabilan tambahan dari proses resonansi atau delokalisasi elektron π pada sistem cincinnya. Resonansi dapat terjadi karena ikatan π yang terdapat pada cincin dalam kondisi terkonyugasi (berselang seling antara ikatan rangkap dan tunggal). Energi resonansi menunjukkan perbedaan energi antara senyawa nyata dan senyawa siklopoliena hipotetis yang mempunyai jumlah ikatan π sama. Sebagai contoh, energi hidrogenasi teoritis yang dihitung untuk sikloheksatriena hipotetis adalah $3 \times (-28,6 \text{ kkal/mol}) = -85,8 \text{ kkal/mol}$. Nilai $-28,6 \text{ kkal/mol}$ adalah energi yang dibebaskan (eksotermis) jika sikloheksena (mempunyai satu ikatan rangkap) dihidrogenasi sehingga berubah menjadi sikloheksana. Padahal energi hidrogenasi yang teramati untuk benzena adalah $-49,8 \text{ kkal/mol}$, terdapat selisih sebesar 36 kkal/mol . Jadi benzena yang mengalami resonansi, lebih stabil dari sikloheksatriena hipotetis yang tidak mengalami

resonansi oleh energi resonansi sebesar 36 kkal/mol. Nilai energi resonansi untuk beberapa senyawa polisiklis aromatis ditunjukkan pada Tabel 1.

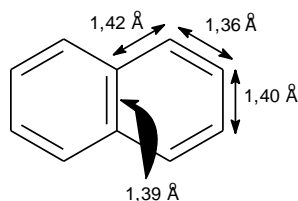
Tabel 1. Energi resonansi benzena dan beberapa senyawa polisiklis aromatis

Molekul	Energi Resonansi (kkal/mol)
	36
	61
	84
	92

Data energi resonansi pada Tabel 1 menunjukkan bahwa energi resonansi untuk suatu senyawa polisiklis aromatis ternyata lebih rendah dari jumlah energi resonansi cincin-cincin benzena yang jumlahnya sama. Meskipun naftalena mempunyai struktur tersusun dari dua cincin benzena, tetapi energi resonansi naftalena hanya 61 kkal/mol, tidak 2 kali energi resonansi benzena (2×36 kkal/mol = 72 kkal/mol). Hal serupa terjadi pula pada senyawa polisiklis aromatis yang lain. Data tersebut menunjukkan bahwa perluasan sistem konyugasi pada senyawa polisiklis aromatis tidak sertamerta merupakan kelipatan 2, 3, atau lebih dari sistem konyugasi yang terjadi pada cincin benzena.

Dalam benzena, semua panjang ikatan karbon-karbon adalah sama. Padahal telah diketahui bahwa panjang ikatan tunggal pada alkana (C-C) dan ikatan rangkap pada alkena (C=C) tidak sama, yaitu panjang ikatan C-C = 1,54 Å dan C=C = 1,34 Å. Hal ini menunjukkan bahwa elektron-elektron π terbagi secara merata di sekeliling cincin benzena, akibat proses delokalisasi atau

resonansi ikatan π yang sempurna. Dalam senyawa polisiklis aromatis, panjang ikatan karbon-karbon **tidak** semuanya sama. Misalnya, panjang ikatan antara karbon 1 dan 2 ($1,36 \text{ \AA}$) lebih pendek dari panjang ikatan antara karbon 2 dan 3 ($1,40 \text{ \AA}$).

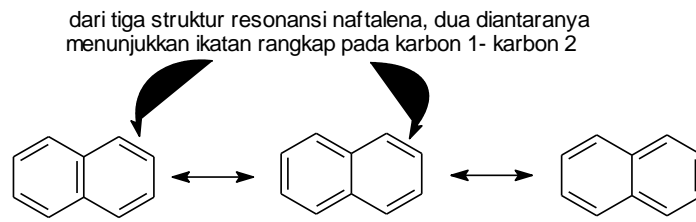


Panjang ikatan C-C dalam alkana = $1,54 \text{ \AA}$
 Panjang ikatan C=C dalam alkana = $1,34 \text{ \AA}$
 Panjang ikatan C-C dalam benzena = $1,40 \text{ \AA}$

Gambar . Panjang ikatan karbon-karbon dalam naftalena

Berdasarkan data panjang ikatan tersebut, dapat diperkirakan bahwa dalam cincin naftalena elektron π tidak tersebar secara merata. Terdapat bagian cincin naftalena yang lebih menampilkan karakter ikatan rangkap, yaitu yang mempunyai panjang ikatan mendekati panjang C=C dalam alkana, dan terdapat pula bagian cincin naftalena yang lebih menampilkan karakter ikatan tunggal, yaitu yang mempunyai panjang ikatan C-C dalam alkana. Melalui perbandingan data panjang ikatan karbon-karbon dalam naftalena yang beberapa di antaranya ditampilkan pada Gambar , tampak bahwa ikatan antara karbon 1 dan karbon 2 ($1,36 \text{ \AA}$) lebih mempunyai karakter ikatan rangkap daripada ikatan antara karbon 2 dan karbon 3 ($1,40 \text{ \AA}$). Bagian yang mempunyai karakter ikatan rangkap paling besar bersifat seperti ikatan rangkap pada alkana.

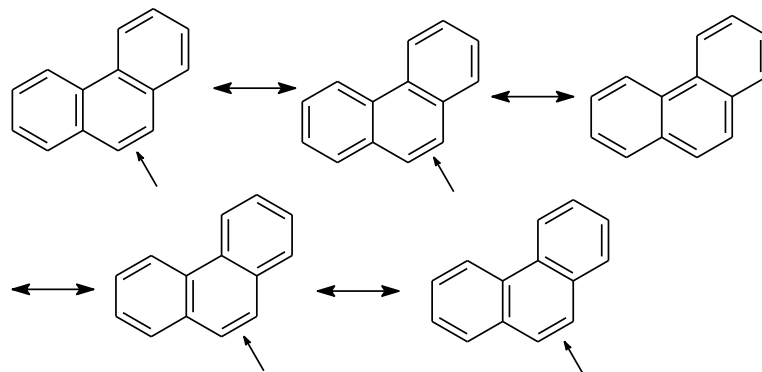
Selain dari panjang ikatan, struktur-struktur resonansi dari senyawa polisiklis aromatis dapat menunjukkan bagian dari cincin yang paling mempunyai karakter ikatan rangkap, yaitu bagian cincin yang paling sering dalam keadaan ikatan rangkap. Struktur-struktur resonansi untuk naftalena ditunjukkan pada Gambar.



Gambar Struktur-struktur resonansi naftalena

Terdapat tiga struktur resonansi naftalena, dua di antaranya menunjukkan terdapat ikatan rangkap pada posisi antara karbon 1 dan karbon 2, sedangkan ikatan rangkap pada posisi antara karbon 2 dan karbon 3 hanya terdapat pada satu struktur resonansi. Oleh karena itu, ikatan karbon-karbon pada naftalena yang lebih mempunyai karakter ikatan rangkap adalah ikatan antara karbon 1 dan karbon 2. Hal ini merupakan penjelasan dari fakta percobaan yang menunjukkan bahwa reaksi-reaksi yang khas untuk ikatan rangkap terjadi pada posisi karbon 1-karbon 2.

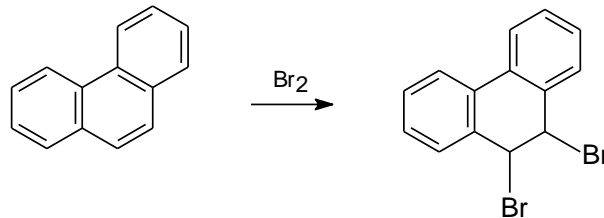
Hal serupa terjadi pula pada fenantrena. Reaksi-reaksi khas ikatan rangkap selalu terjadi pada posisi tertentu. Menurut anda, dimanakah posisi ikatan karbon-karbon tersebut? Untuk mengetahui hal tersebut dapat diketahui dari struktur-struktur resonansi fenantrena.



Gambar. Struktur-struktur resonansi fenantrena

Dari lima struktur resonansi fenantrena, terdapat empat di antaranya yang mempunyai ikatan rangkap pada posisi ikatan karbon 9 dan karbon 10. Dengan demikian, posisi ikatan karbon 9 dan karbon 10 mempunyai karakter ikatan rangkap lebih besar. Hal ini sejalan dengan fakta percobaan yang menunjukkan reaksi-reaksi khas ikatan rangkap pada fenantrena selalu terjadi pada posisi karbon

9- karbon 10. Misalnya, reaksi adisi ikatan rangkap yang khas pada alkena terjadi pada fenantrena di posisi 9-10, dan reaksi adisi ini tidak berlangsung pada benzena. **Cobalah untuk menjelaskan mengapa reaksi adisi tidak terjadi pada benzena?**



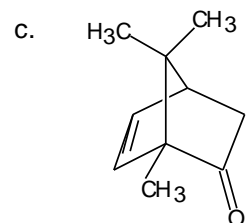
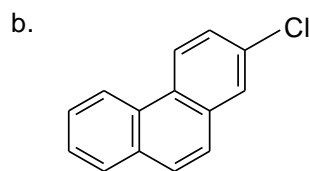
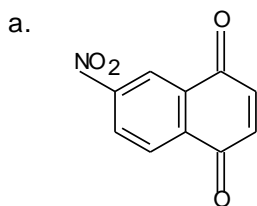
Gambar . Reaksi adisi brom pada fenantrena

Gambarkan struktur-struktur resonansi untuk antrasena, tentukan bagian mana pada antrasena yang paling mempunyai karakter ikatan rangkap ?

Dari penjelasan di atas tampak, panjang ikatan pada senyawa polisiklis aromatis tidak semua benar-benar sama, oleh karena itu struktur Kekule lebih banyak digunakan untuk menggambarkan strukturnya. Mengingat ada bagian dari senyawa polisiklis aromatis yang lebih mempunyai karakter ikatan rangkap, maka pada senyawa polisiklis aromatis dapat berlangsung reaksi- reaksi khas ikatan rangkap, hal ini berbeda dengan benzena. Walaupun demikian, serupa dengan benzena dan senyawa aromatis pada umumnya, senyawa polisiklis aromatis dapat mengalami reaksi-reaksi khas senyawa aromatis, seperti substitusi elektrofilik.

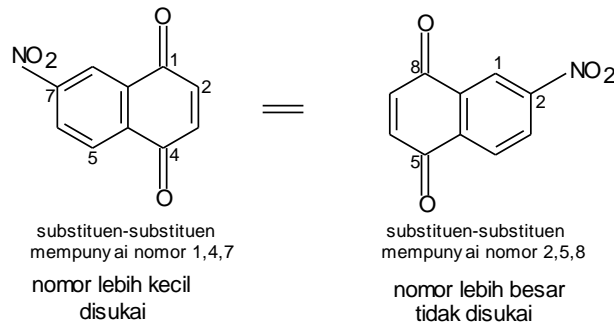
1.4 Latihan

1. Berilah nama pada senyawa polisiklis berikut :



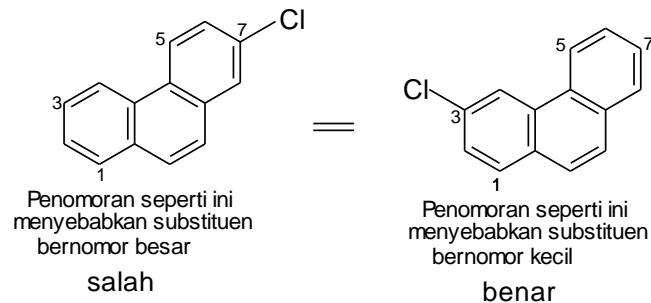
Rambu-rambu Jawaban Latihan

- a. Senyawa tersebut mempunyai struktur cincin utama naftalena dengan tiga substituen. Posisi substituen sesuai tatacara penomoran naftalena, dengan mempertimbangkan angka-angka dari ketiga substituen serendah mungkin.



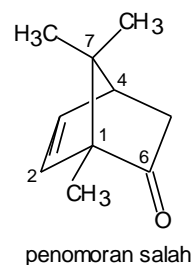
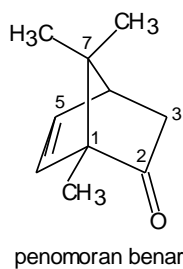
Dengan demikian, namanya adalah 7-nitronaftalen-1,4-dion

- b. Sistem cincin utamanya adalah fenantrena. Substituen Cl terletak pada posisi 3, bukan pada posisi 7.



Dengan demikian namanya adalah 3-klorofenantrena

- c. Senyawa tersebut merupakan senyawa polisiklis non-aromatis bisiklo, dengan jumlah karbon anggota cincin tujuh. Ketiga jembatan yang menghubungkan dua titik pertemuan masing-masing beranggota 2, 2, dan 1. Sistem penomoran dilakukan dimulai dari jembatan terpanjang ke terpendek, dengan memperhatikan nomor-nomor substituen serendah mungkin dan gugus fungsi berprioritas lebih tinggi bernomor lebih kecil. Sebagaimana telah diketahui gugus karbonil berprioritas tatanama lebih tinggi dari ikatan rangkap, oleh karena itu sistem penomoran yang benar adalah :



Dengan demikian, nama struktur tersebut adalah 1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]hept-5-en-2-on.

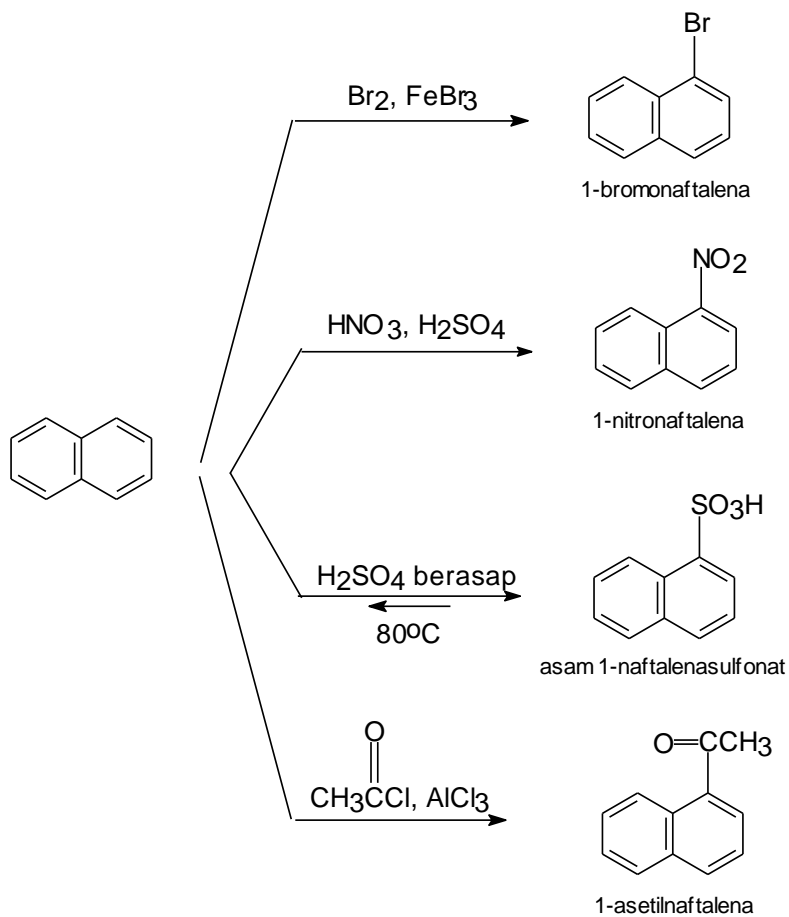
KEGIATAN BELAJAR 2 REAKSI-REAKSI SENYAWA POLISIKLIS AROMATIS

2.1 Reaksi substitusi elektrofilik

Reaksi substitusi elektrofilik adalah reaksi suatu senyawa aromatis dengan suatu elektrofil sehingga dihasilkan suatu produk substitusi, dengan elektrofil menjadi substituen baru menggantikan suatu gugus pergi yang pada umumnya adalah H^+ . Benzena, benzena tersubstitusi, dan hampir semua senyawa aromatis mengalami jenis reaksi ini, termasuk senyawa polisiklis aromatis. Senyawa polisiklis aromatis bahkan lebih reaktif terhadap serangan elektrofil daripada benzena. Berbagai jenis elektrofil dapat mengalami substitusi elektrofilik pada senyawa polisiklis aromatis. Naftalena misalnya dapat mengalami brominasi, nitrasi, sulfonasi, atau asilasi dengan kondisi reaksi yang lebih ringan. Antrasena, fenantrena, dan senyawa-senyawa polisiklis aromatis cincin terpadu yang lebih besar bersifat lebih reaktif terhadap substitusi elektrofilik dari naftalena. Akan tetapi reaksi-reaksi ini menghasilkan campuran produk yang seringkali sulit dipisahkan, sehingga tidak banyak digunakan dalam kegiatan sintesis.

Pada naftalena, substitusi elektrofilik dapat berlangsung pada posisi α (1) atau β (2). Walaupun demikian, sebagian besar reaksi berlangsung pada posisi α , misalnya brominasi naftalena menghasilkan 1-bromonaftalena atau α -bromonaftalena. Hal serupa terjadi pula pada nitrasi naftalena yang menghasilkan 1-nitronaftalena, atau asetilasi naftalena yang menghasilkan 1-asetilnaftalena. Sementara itu, reaksi sulfonasi naftalena dapat pula menghasilkan substitusi pada

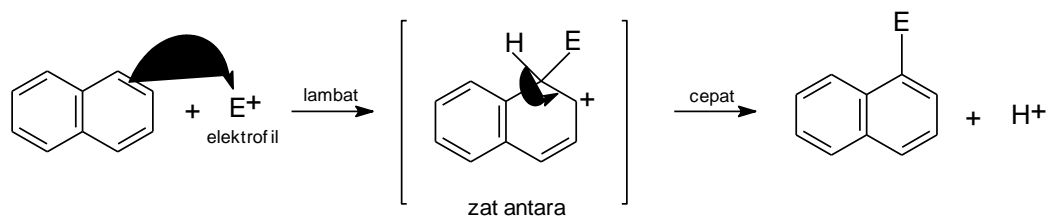
posisi α , asalkan reaksinya dilakukan pada temperatur rendah. Berbagai reaksi substitusi elektrofilik yang dapat berlangsung pada naftalena ditunjukkan pada Gambar .



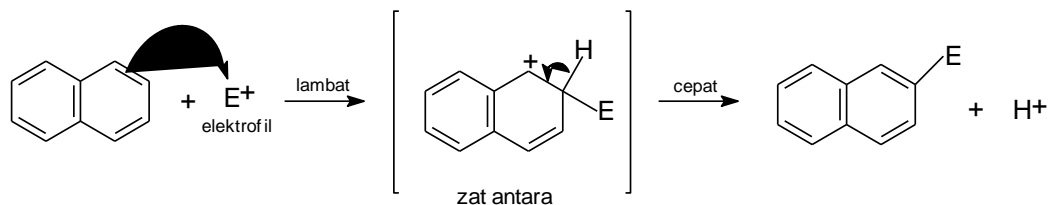
Gambar. Beberapa reaksi substitusi elektrofilik pada naftalena

Untuk dapat mengetahui penyebab reaksi substitusi pada naftalena lebih mudah berlangsung dari reaksi pada benzena, dan penyebab posisi α lebih disukai dari posisi lainnya, maka mekanisme substitusi elektrofilik pada naftalena perlu diketahui. Mekanisme substitusi elektrofilik pada naftalena tidak berbeda dengan mekanisme substitusi elektrofilik pada benzena. Kedua reaksi tersebut berlangsung melalui intermediet (zat antara) Wheland. Secara umum, mekanisme reaksi substitusi elektrofilik pada naftalena ditunjukkan dalam Gambar.

Bila substitusi terjadi pada posisi α :

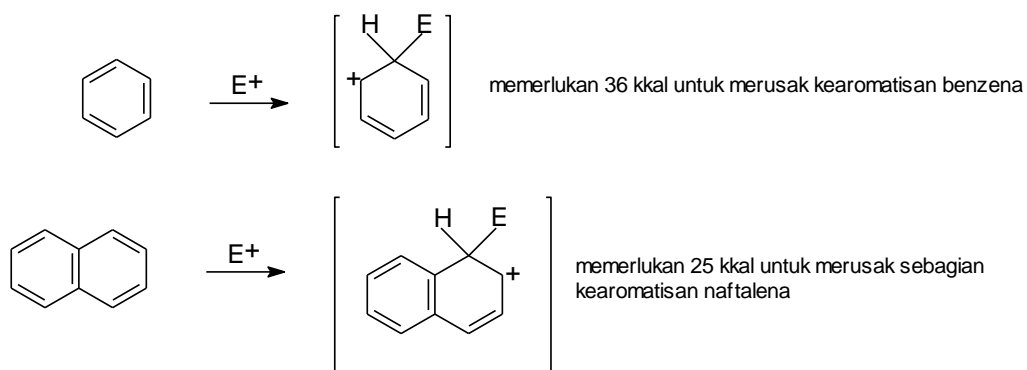


Bila substitusi terjadi pada posisi β :



Gambar. Mekanisme umum substitusi elektrofilik pada naftalena

Bila dibandingkan dengan benzena, maka zat antara pada substitusi elektrofilik naftalena lebih disukai atau berenergi lebih rendah, karena masih mempunyai struktur cincin benzena yang utuh. Untuk mengubah benzena menjadi ion benzenium yang merupakan zat antara substitusi elektrofilik benzena, diperlukan energi sebesar 36 kkal/mol untuk merusak kearomatan benzena.

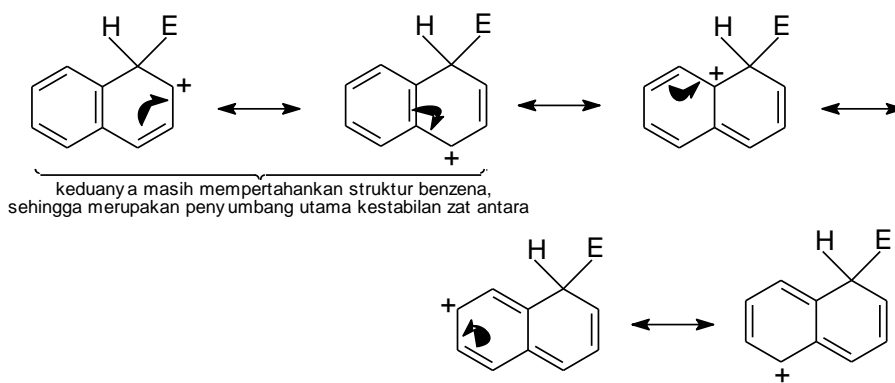


Akan tetapi, untuk mengubah naftalena menjadi zat antaranya dalam substitusi elektrofilik, diperlukan energi yang lebih rendah, yaitu sebesar 25 kkal/mol. Perhatikan bahwa nilai 25 kkal/mol merupakan selisih antara energi resonansi naftalena (61 kkal/mol) dan benzena (36 kkal/mol) (Tabel 1). Hal ini dapat terjadi karena pada naftalena energi tersebut hanya menghilangkan sebagian sifat aromatisnya. Dengan demikian energi aktivasi yang menuju zat antara pada

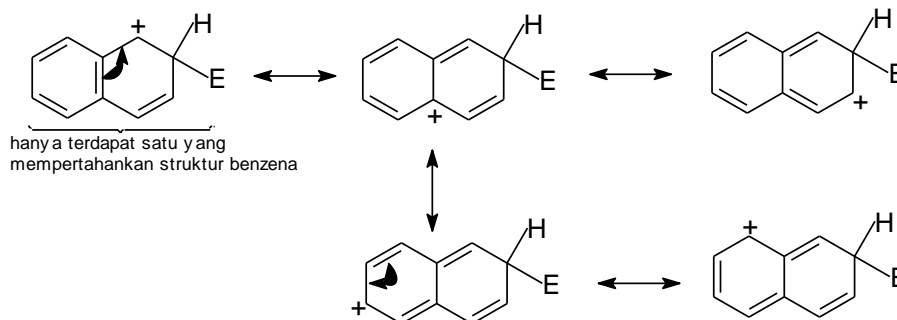
naftalena lebih rendah dari benzena, oleh karena itu laju substitusi elektrofilik pada naftalena lebih cepat dari benzena.

Kecenderungan naftalena untuk lebih tersubstitusi pada posisi α dari posisi β , dapat difahami dari kestabilan zat antaranya. **Cobalah untuk membandingkan struktur-struktur resonansi zat antara bila substitusi berlangsung pada posisi α , dan posisi β .**

Struktur-struktur resonansi zat antara untuk substitusi α :



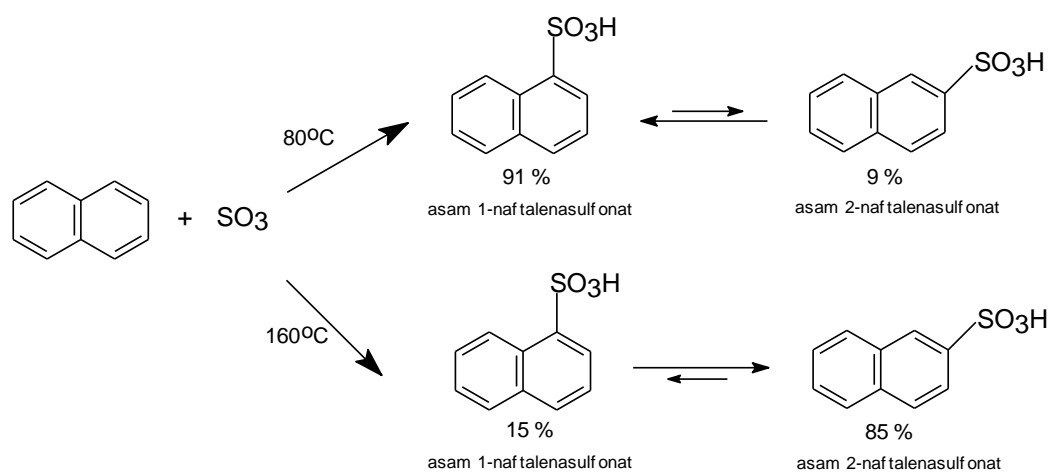
Struktur-struktur resonansi zat antara untuk substitusi β :



Terdapat lima struktur resonansi zat antara yang menghasilkan substitusi pada posisi α , jumlah yang sama ditunjukkan pula bila substitusi berlangsung pada posisi β . Walaupun demikian, pada struktur-struktur resonansi zat antara yang menghasilkan substitusi pada posisi α terdapat dua struktur yang bersifat benzenoid (yaitu, struktur yang masih mempertahankan cincin benzena). Struktur benzenoid masih mempertahankan sebagian sifat aromatis, sehingga menjadi penyumbang utama terhadap kestabilan zat antara. Berbeda halnya jika substitusi

berlangsung pada posisi β , hanya terdapat satu struktur resonansi yang bersifat benzenoid. Dengan demikian, struktur zat antara substitusi α lebih stabil dari substitusi β . Oleh karena itu, dapat dimengerti bila substitusi naftalena pada posisi α lebih disukai dari substitusi pada posisi β . Hal ini berlaku pula pada reaksi halogenasi dan nitrasi.

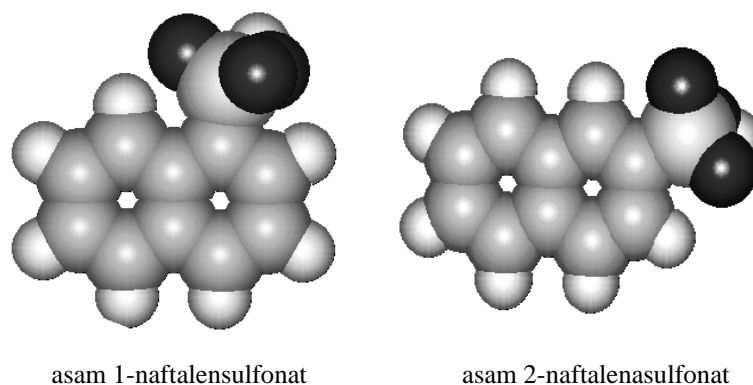
Hal menarik terjadi pada reaksi sulfonasi naftalena. Pada temperatur tinggi (160°C), naftalena dapat disulfonasi pada posisi β , sedangkan pada temperatur rendah, naftalena tersulfonasi pada posisi α .



Ketergantungan reaksi sulfonasi naftalena pada temperatur menunjukkan bahwa reaksi tersebut bersifat reversibel. Bila reaksi dikendalikan oleh faktor kinetika atau faktor cepat-lambatnya reaksi, maka reaksi akan lebih memilih yang berlangsung melalui jalur berenergi aktivasi lebih rendah. Seperti telah dijelaskan sebelumnya, zat antara yang menghasilkan produk substitusi α berenergi lebih rendah, sehingga berenergi aktivasi lebih rendah pula. Dengan demikian, produk substitusi α , yaitu asam 1-naftalenasulfonat akan merupakan produk utama bila reaksi dilakukan pada suhu rendah atau dikendalikan oleh faktor kinetika. Akan tetapi, bila reaksi dilakukan pada temperatur yang mencukupi, reaksi akan lebih memilih untuk berlangsung melalui jalur yang menghasilkan produk yang lebih stabil sekalipun jalur tersebut mempunyai energi aktivasi yang lebih tinggi. Bila

hal ini yang terjadi, maka dikatakan reaksi dikendalikan oleh faktor termodinamika, yaitu faktor kestabilan produk yang diperoleh.

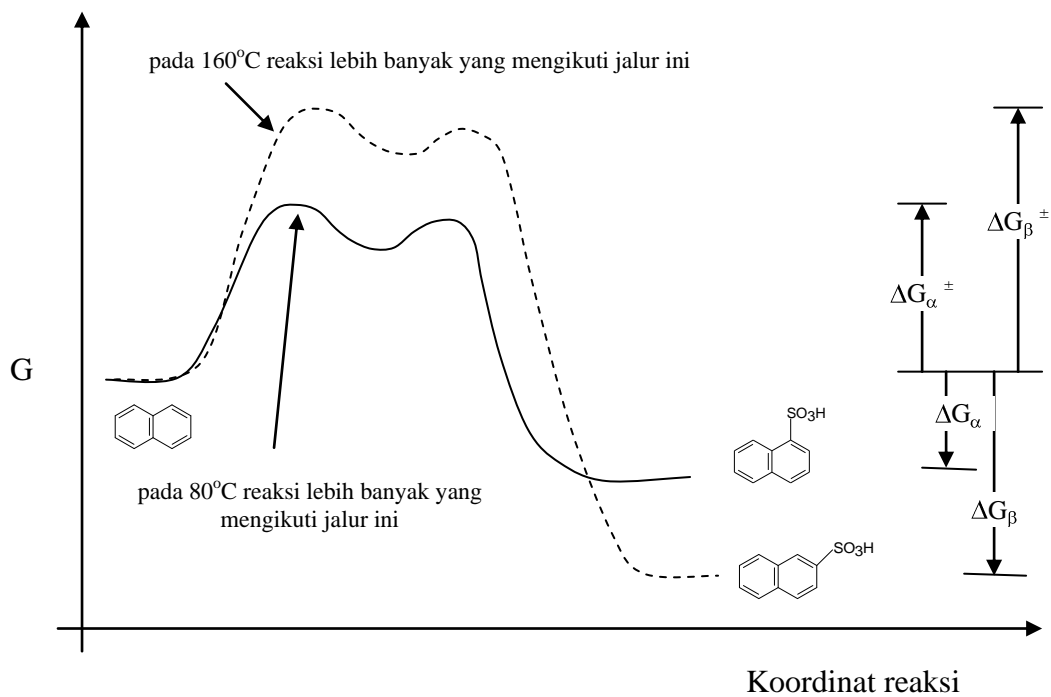
Dari sudut pandang kestabilan, asam 1-naftalensulfonat lebih stabil dari asam 2-naftalensulfonat. Hal tersebut dapat ditunjukkan dari sudut pandang energi. Berdasarkan perhitungan dan pengukuran, ΔG_{β} lebih negatif dari ΔG_{α} , menunjukkan bahwa asam 2-naftalensulfonat lebih stabil dari asam 1-naftalensulfonat. Hal ini dapat dimengerti, karena pada asam 1-naftalensulfonat gugus sulfonat yang berukuran besar berada pada posisi lebih sesak, dibandingkan dengan pada posisi β (Gambar).



Gambar . Struktur asam 1-naftalensulfonat dan asam 2-naftalenasulfonat

Diagram koordinat reaksi untuk sulfonasi naftalena ditunjukkan pada Gambar . Perhatikan bahwa walaupun $\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}$ lebih rendah dari $\Delta G_{\beta}^{\ddagger}$, akan tetapi ΔG_{β} lebih negatif dari ΔG_{α} . Dengan demikian bila reaksi berlangsung pada suhu yang rendah, reaksi akan lebih memilih melalui jalur yang mempunyai energi aktivasi rendah ($\Delta G_{\alpha}^{\ddagger}$), yaitu yang menghasilkan asam 1-naftalenasulfonat. Dikatakan bahwa asam 1-naftalenasulfonat merupakan produk kendali kinetika. Akan tetapi, bila reaksi berlangsung pada suhu yang lebih tinggi, reaksi akan memilih jalur yang menghasilkan produk yang lebih stabil, yaitu yang mempunyai ΔG lebih negatif (yaitu ΔG_{β} yang menghasilkan asam 2-naftalensulfonat), meskipun harus melalui jalur yang berenergi aktivasi lebih tinggi ($\Delta G_{\beta}^{\ddagger}$). Kendala energi aktivasi yang tinggi dapat teratasi dengan temperatur reaksi tinggi.

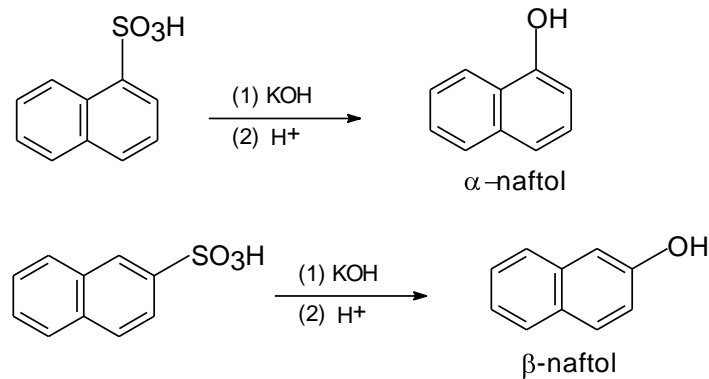
Dikatakan bahwa asam 2-naftalensulfonat merupakan produk kendali termodinamika.



Gambar. Diagram energi sulfonasi naftalena

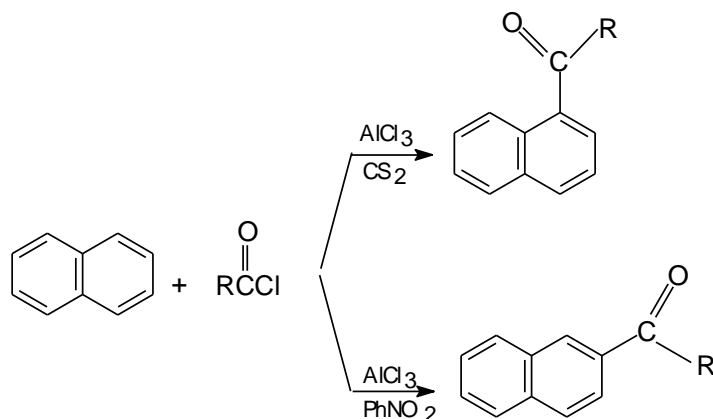
Dari sudut pandang kerja sintesis, kondisi ini dapat menjadi keuntungan, karena dapat memperoleh asam 1-naftalensulfonat, atau asam 2-naftalensulfonat hanya dengan cara mengatur temperatur reaksi sesuai dengan yang diinginkan. Kedua asam sulfonat aromatis itu sendiri sangat bermanfaat karena dapat diubah menjadi fenol melalui reaksinya dengan basa (KOH) yang dilanjutkan dengan penambahan asam (Gambar). Asam 1-naftalensulfonat dapat diubah menjadi α -naftol, sedangkan asam 2-naftalensulfonat menjadi β -naftol, kedua senyawa naftol

tersebut sering digunakan sebagai bahan dalam pembuatan beberapa zat warna penting.



Gambar . Sintesis α -naftol dan β -naftol dari asam naftalensulfonat

Seperti substitusi elektrofilik yang lain, asilasi Friedel Crafts berlangsung lebih mudah pada naftalena dibandingkan dengan pada benzena. Walaupun demikian, reaksi asilasi ternyata menghasilkan produk yang berbeda bila dilakukan pada pelarut yang berbeda. Bila reaksi dilakukan dalam karbon disulfida (CS₂), substitusi berlangsung pada posisi α , akan tetapi bila nitrobenzena yang digunakan sebagai pelarut, substitusi berlangsung pada posisi β . Hal tersebut disebabkan nitrobenzena (PhNO₂) membentuk kompleks dengan alumunium triklorida (AlCl₃) dan asilklorida (RCOCl) sehingga menjadi gugus yang ruah. Keruahan gugus tersebut menyulitkannya untuk masuk pada posisi α , sehingga substitusi lebih banyak berlangsung pada posisi β . **Cobalah untuk mengingat kembali mengapa nitrobenzena digunakan sebagai pelarut? Apakah nitrobenzena dapat mengalami asilasi Friedel Crafts?**



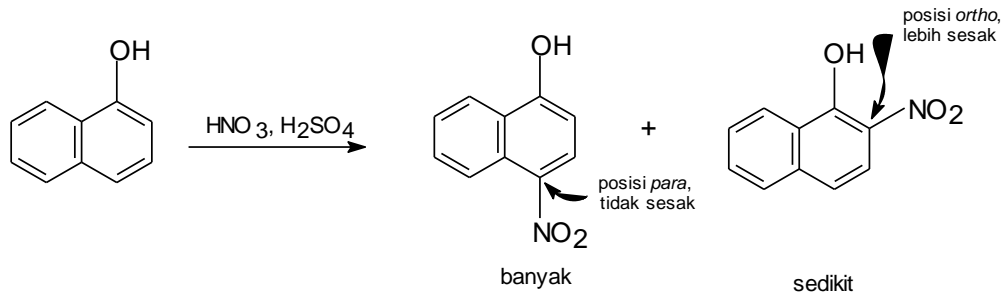
Sekali lagi sebagaimana yang ditunjukkan oleh beberapa contoh di atas, naftalena biasanya mengalami substitusi elektrofilik pada posisi α . Walaupun demikian, tidak tertutup kemungkinan untuk memperoleh produk substitusi β pada kondisi tertentu.

Hal lain yang juga penting untuk diketahui adalah dimanakah posisi substitusi yang akan berlangsung, bila terjadi serangan elektrofil terhadap naftalena monosubstitusi? Dibandingkan dengan proses substitusi kedua pada benzena, posisi substitusi kedua pada naftalena monosubstitusi tidak sesederhana seperti pada benzena. Terdapat beberapa hal yang harus dipertimbangkan, pertama, sifat substituen yang telah terdapat pada naftalena, yaitu apakah merupakan gugus pengaktivasi atau pendeaktivasi cincin. Kedua, posisi substituen yang telah tersubstitusi pada naftalena.

Secara umum, substituen yang merupakan gugus pengaktivasi cincin akan mengaktifkan cincin terutama pada cincin tempat terdapatnya gugus pengaktivasi tersebut. Dengan demikian posisi substitusi kedua akan berlangsung pada cincin yang mengikat substituen pertama. Sebaliknya, substituen yang bersifat mendeaktivasi cincin akan mendeaktivasi cincin terutama pada cincin tempat terikatnya substituen tersebut. Oleh karena itu, serangan elektrofilik akan lebih memilih pada cincin yang tidak terdapat substituen.

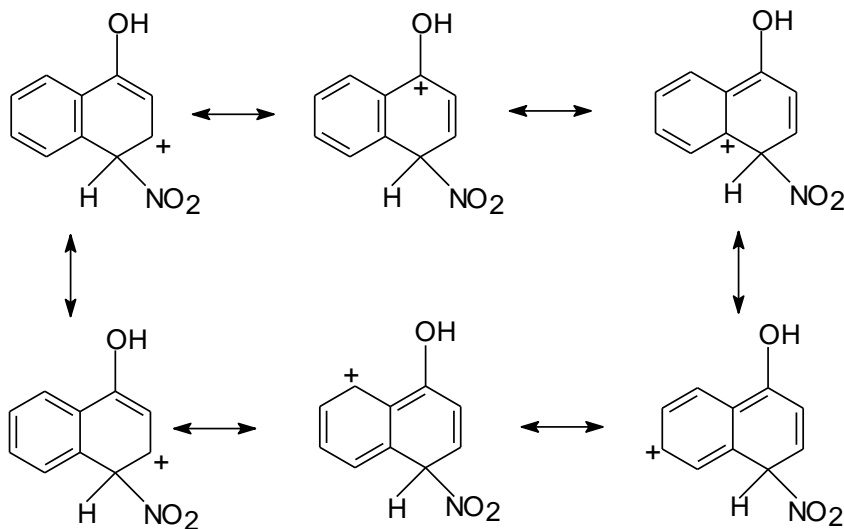
Hal penting lain yang perlu dipertimbangkan adalah bagaimanakah jenis pengaruh substitusi dari substituen pertama. Sebagaimana telah diketahui sebelumnya, gugus pengaktivasi adalah gugus pengaruh *ortho-para*, sementara gugus pendeaktivasi pada umumnya adalah gugus pengaruh *meta*. Sebagai contoh,

bila terdapat gugus hidroksil (gugus pengaktivasi, pengarah *ortho-para*) pada posisi 1 naftalena, maka gugus yang akan datang berikutnya akan berada pada posisi *ortho* atau *para* dari gugus hidroksil. Karena sesak, substitusi pada posisi *para* (posisi 4) lebih disukai dari substitusi pada posisi *ortho* (posisi 2).

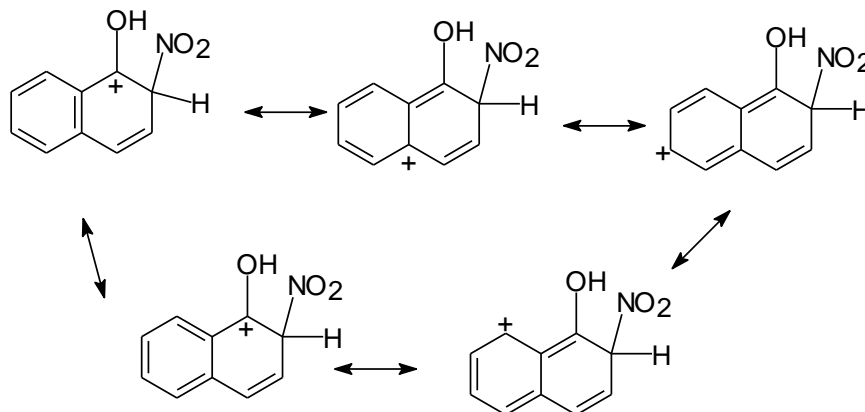


Produk substitusi *para* yang lebih banyak dari produk substitusi *ortho*, dapat pula dijelaskan dari struktur-struktur resonansi zat antaranya (Gambar). Substitusi pada posisi *para* melalui struktur zat antara dengan elektron-elektron π yang lebih terdelokalisasi dari substitusi pada posisi *ortho*. Hal tersebut ditandai dengan jumlah struktur resonansi yang lebih banyak, yaitu enam untuk substitusi *para*, sedangkan untuk substitusi pada posisi *ortho* hanya lima. Dengan demikian substitusi pada posisi *para* akan lebih banyak terjadi, karena melalui struktur zat antara yang lebih disukai (atau berenergi lebih rendah).

Struktur-struktur resonansi zat antara substitusi *para* :

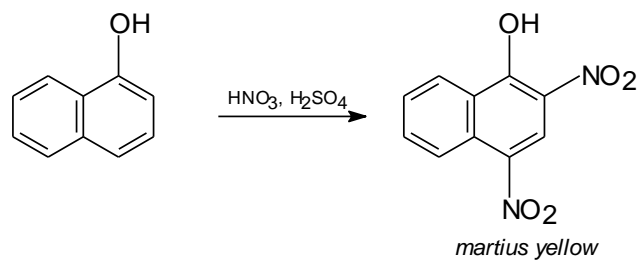


Struktur-struktur resonansi zat antara substitusi *ortho* ;



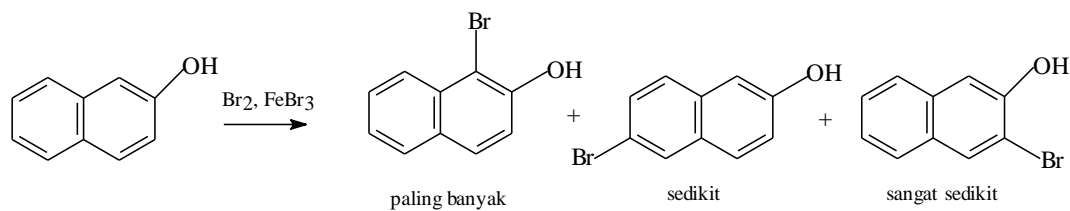
Gambar. Struktur-struktur resonansi zat antara substitusi *ortho* atau *para* α -naftol

Nitrasi berikutnya atau dinitrasi pada senyawa α -naftol akan menghasilkan 2,4-dinitro-1-naftol, suatu zat warna yang banyak digunakan secara komersial dan dikenal dengan nama *martius yellow* (Gambar). **Cobalah untuk menjelaskan mengapa posisi substitusi ketiga pada reaksi dinitrasi α -naftol terletak pada posisi *ortho* dari gugus hidroksil.**

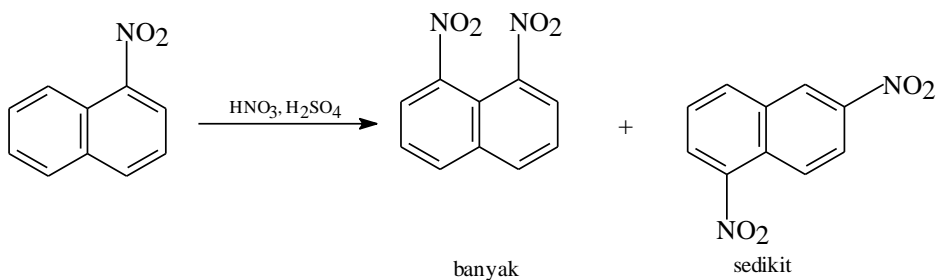


Gambar. Dinitrasi α -naftol

Hal menarik terjadi bila gugus hidroksil terdapat pada posisi 2 (β), serangan elektrofil pada cincin naftalena sebagian besar berlangsung pada posisi 1, sehingga dihasilkan 1-bromo-2-hidroksinaftalena dalam persentase paling besar. Substitusi pada posisi 6 dan 3 juga berlangsung sehingga masing-masing menghasilkan 6-bromo-2-hidroksinaftalena dan 3-bromo-2-hidroksinaftalena. **Dapatkan anda menjelaskan mengapa substitusi kedua pada β -naftol paling banyak berlangsung pada posisi 1?**



Bagaimanakah bila salah satu cincin dalam naftalena disubstitusi oleh suatu gugus pendeaktivasi ? Serangan elektrofil akan berlangsung pada bagian cincin yang lebih kaya elektron, yaitu cincin yang tidak mengikat gugus pendeaktivasi tersebut. Sebagai contoh, 1-nitronaftalena yang mempunyai gugus pendeaktivasi cincin, bila dinitrasi akan menghasilkan 1,8-dinitronaftalena dan 1,5-dinitronaftalena, dengan 1,8-dinitronaftalena yang paling mendominasi.

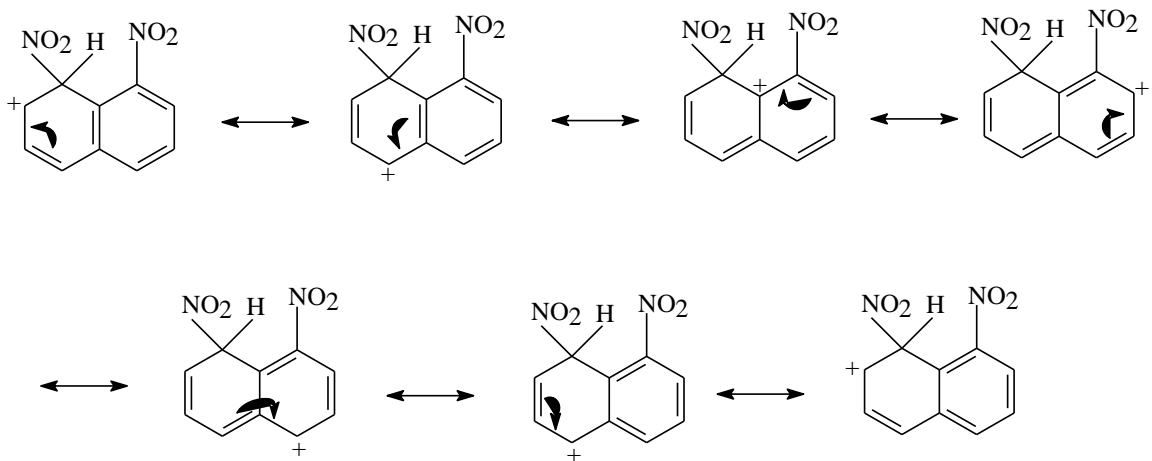


Sebagai gugus pendeaktivasi cincin, gugus nitro mendeaktifkan cincin tempat terikatnya gugus nitro tersebut. Akibatnya cincin dengan gugus nitro menjadi lebih miskin elektron dari cincin di sebelahnya dan substitusi berlangsung pada cincin yang lebih kaya elektron. Sebagai gugus pengarah *meta*, maka substitusi berlangsung paling banyak pada posisi 8. Hal ini disebabkan posisi 8 dan posisi 1 mempunyai hubungan jarak 1,3 (seperti hubungan *meta*). Selain pada posisi 8, substitusi juga berlangsung pada posisi 5, masih pada cincin di sebelah cincin gugus pendeaktif. Akan tetapi, substitusi pada posisi 5 tidak banyak berlangsung, hal ini disebabkan posisi 5 dan posisi 1 mempunyai hubungan jarak 1,4 (seperti hubungan *para*).

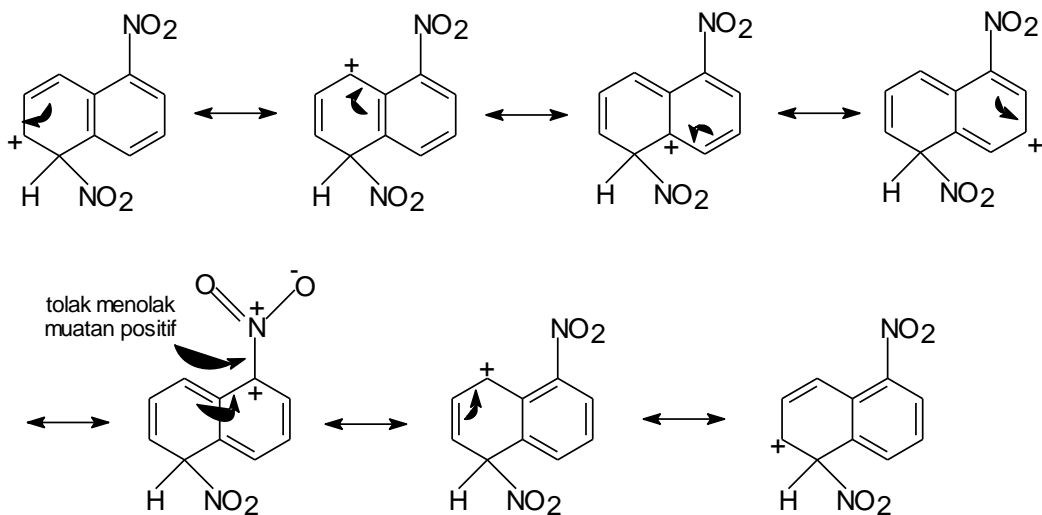
Substitusi kedua pada 1-nitronaftalena yang lebih banyak terjadi pada posisi 8 tersebut juga dapat dijelaskan melalui struktur-struktur resonansi zat antaranya (Gambar). Bila substitusi berlangsung pada posisi 5, tampak terdapat struktur resonansi dengan muatan positif terletak pada atom karbon yang mengikat gugus nitro yang juga bermuatan positif pada N. Dua muatan positif yang terletak

pada posisi berdekatan tersebut tentu tidak disukai karena dapat saling tolak menolak. Struktur tersebut merupakan penyumbang utama ketidakstabilan struktur zat antara bila substitusi berlangsung pada posisi 5. Posisi muatan positif di dekat gugus penarik elektron NO₂ seperti itu, tidak terdapat pada struktur-struktur resonansi bila substitusi berlangsung pada posisi 8, sehingga serangan elektrofil lebih menyukai posisi 8.

Struktur-struktur resonansi zat antara substitusi 8:

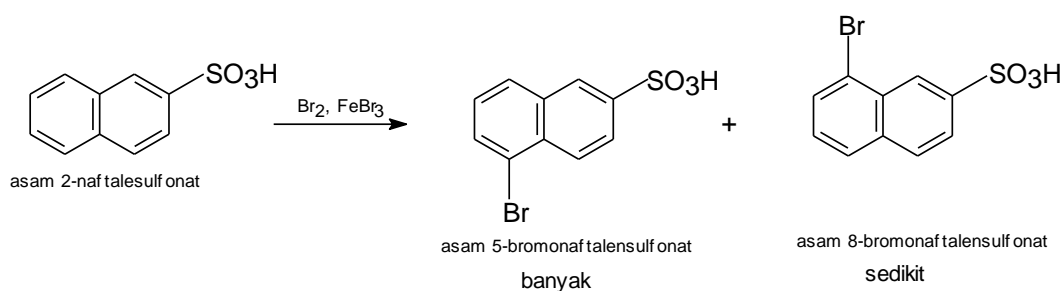


Struktur-struktur resonansi zat antara substitusi 5:

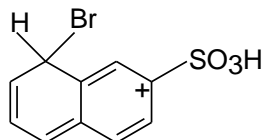


Mengapa substitusi pada 1-nitronaftalena tidak banyak berlangsung pada posisi 6 atau 7? Cobalah untuk mengetahui penyebabnya dengan menggambarkan struktur-struktur resonansi zat antara yang dilalui bila substitusi berlangsung pada posisi 6 atau 7.

Bagaimanakah substitusi elektrofilik akan berlangsung bila suatu gugus pendeaktivasi terletak pada posisi 2 ? Bila anda menduga bahwa substitusi pada posisi 5 paling banyak berlangsung, maka dugaan anda tersebut benar dan memang sesuai dengan faktanya. Sebagai contoh, brominasi asam 2-naftalensulfonat sebagian besar berlangsung pada posisi 5 sehingga dihasilkan asam 5-bromo-2-naftalensulfonat, sedangkan brominasi pada posisi 8 tidak banyak berlangsung.



Alasan substitusi pada posisi 5 yang lebih banyak berlangsung, kembali dapat dijelaskan melalui struktur-struktur resonansi zat antaranya. **Cobalah untuk menggambarkan struktur-struktur resonansi zat antara substitusi 5 dan substitusi 8 pada asam 2-naftalensulfonat, dapatkah Anda menemukan jawabannya ?** Dari beberapa struktur resonansi zat antara jika brominasi berlangsung pada posisi 8, terdapat satu struktur zat antara yang mempunyai muatan positif pada posisi 2, persis bersebelahan dengan gugus penarik elektron SO_3H (Gambar). Sebagai gugus penarik elektron, keberadaan muatan positif di C yang mengikatnya tentu tidak disukai.



Gambar. Salah satu struktur resonansi zat antara brominasi asam 2-naftalensulfonat.

Dengan demikian secara umum dapat diringkaskan beberapa hal terkait dengan substitusi kedua pada naftalena. Bila naftalena telah mengikat suatu gugus pendorong elektron pada posisi 1, maka sebagian besar substitusi berlangsung

pada posisi 8, tetapi bila gugus pendorong elektron tersebut berada pada posisi 2, maka sebagian besar substitusi berlangsung pada posisi 1. Pada kondisi naftalena telah mengikat suatu gugus penarik elektron pada posisi 1, maka substitusi berlangsung pada posisi 8, sedangkan bila gugus penarik elektron tersebut terikat pada posisi 2, maka substitusi sebagian besar berlangsung pada posisi 5.

Untuk mengingat kembali gugus-gugus yang bersifat sebagai gugus penarik elektron, dan gugus-gugus yang bersifat sebagai pendorong elektron maka daftar gugus tersebut ditampilkan pada Gambar .

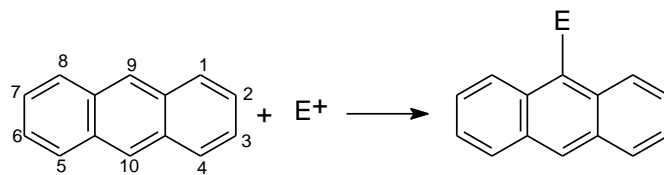
Jenis gugus	O ⁻	NH ₂ , NHR, NR ₂ , OH, OR	NHCOR, OCOR,	Ph, R	F, Cl, Br, I	CO ₂ R, CO ₂ H, CHO, COR, C≡N	NO ₂ , SO ₃ H,	NH ₃ , NR ₃ ⁺
Jenis pengaruh substitusi	<i>o, p</i>	<i>o, p</i>	<i>o, p</i>	<i>o, p</i>	<i>o, p</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>

o, p = pengaruh *ortho para*
m = pengaruh *meta*

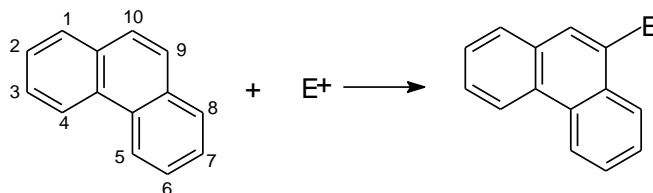
. Daftar gugus pengaktivasi dan pendeaktivasi

Bagaimanakah substitusi elektrofilik berlangsung pada antrasena? Antrasena lebih reaktif terhadap substitusi elektrofilik daripada benzena dan substitusi berlangsung paling banyak pada posisi 9. Alasan substitusi lebih banyak berlangsung pada posisi 9 adalah karena elektron-elektron π pada struktur zat antaranya lebih terdelokalisasi daripada yang berlangsung pada posisi lainnya,

misalnya posisi 1 atau 2. Delokalisasi yang lebih luas ditandai dengan makin banyaknya struktur-struktur resonansi yang terbentuk.

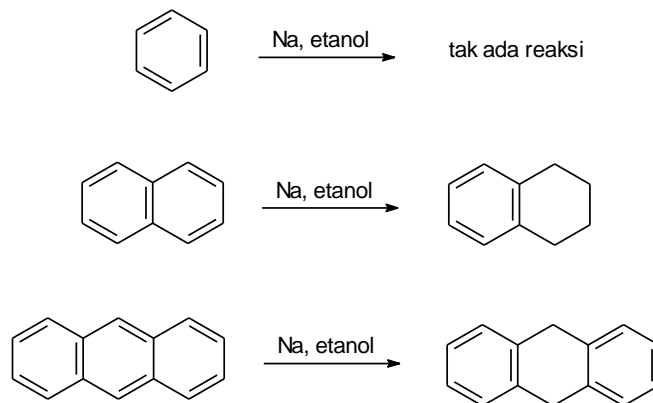


Substitusi elektrofilik pada fenantrena juga paling banyak berlangsung pada posisi 9. Kembali hal tersebut disebabkan jumlah struktur resonansi yang terbentuk lebih banyak daripada bila substitusi berlangsung pada posisi-posisi lainnya. **Cobalah untuk membuktikan hal tersebut dengan menggambarkan struktur-struktur resonansi zat antara yang menghasilkan substitusi pada posisi 9 terhadap antrasena dan fenantrena, lakukan pula hal serupa bila substitusi terjadi pada posisi 1.**

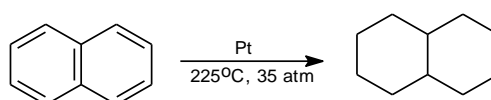


3.2. Reaksi adisi senyawa polisiklis aromatis

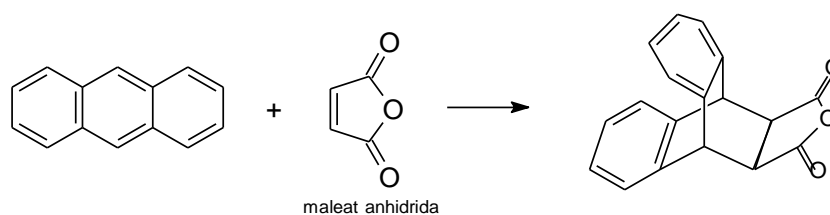
Reaksi adisi pada senyawa polisiklis aromatis berlangsung jauh lebih mudah daripada reaksi adisi pada benzena. Reaksi adisi oleh hidrogen (hidrogenasi) dikenal juga dengan nama reaksi reduksi. Sebagaimana telah diketahui sebelumnya, reduksi pada benzena tidak dapat berlangsung pada kondisi biasa, seperti menggunakan logam Na dalam etanol, hanya dapat berlangsung pada kondisi suhu dan tekanan tinggi. Hal tersebut berbeda dengan naftalena atau antrasena yang dapat direduksi hanya dengan menggunakan logam Na dan etanol.



Reduksi pada naftalena atau senyawa polisiklis aromatis lainnya lebih mudah berlangsung karena pada produk reduksinya masih mengandung setidaknya satu cincin aromatis (yaitu cincin benzena). Sebagian karakter aromatis sistem cincin masih dipertahankan dalam produk-produk reduksi yang berlangsung secara parsial tersebut. Hal berbeda terjadi bila reduksi berlangsung secara total (lengkap) dimana seluruh ikatan rangkap pada senyawa polisiklis aromatis tersebut tereduksi. Untuk dapat berlangsungnya reduksi total tentu diperlukan kalor dan tekanan yang tinggi, seperti halnya pada benzena. Kondisi reaksi yang berat tersebut diperlukan untuk mengatasi kehilangan sifat aromatis pada produk reduksi.



Fakta-fakta percobaan menunjukkan bahwa reaksi adisi pada antrasena seringkali ditemukan berlangsung pada posisi 9 dan 10. Sebagai contoh, antrasena mengalami reaksi hidrogenasi (reduksi) dan juga reaksi Diels-Alder dengan maleat anhidrida pada posisi 9 dan 10.



Gambar Reaksi Diels Alder pada posisi 9,10 antrasena

Reaktivitas antrasena yang tinggi pada posisi 9 dan 10 dapat dipelajari penyebabnya melalui penggambaran strukturnya dalam bentuk Kekule. Antrasena mempunyai empat bentuk Kekule, produk reaksi adisinya baik hidrogenasi maupun Diels-Alder juga mempunyai empat bentuk Kekule. **Cobalah gambarkan keempat struktur resonansi antrasena dan keempat struktur resonansi dari 9,10-dihidroantrasena (produk hidrogenasi antrasena).** Hal tersebut menunjukkan bahwa perbedaan tingkat kestabilan di antara antrasena dan produk reaksi adisinya sangat kecil. Tidak banyak energi resonansi yang hilang, khususnya jika dibandingkan dengan benzena. Oleh karena itu, reaksi adisi antrasena pada posisi 9 dan 10 cukup mudah untuk berlangsung.

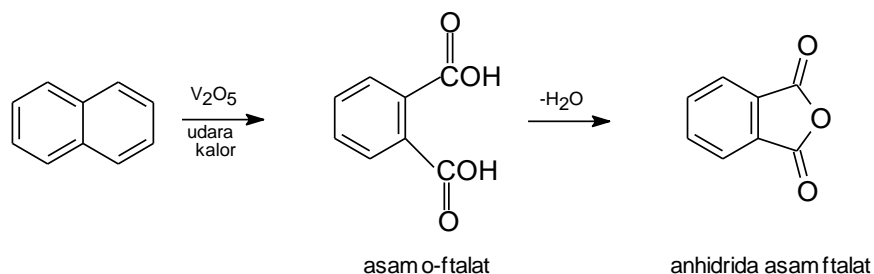
Posisi 9 dan 10 dalam fenantrena juga cukup mudah mengalami reaksi adisi. Fenantrena mempunyai lima bentuk Kekule, dan empat di antaranya mempunyai ikatan rangkap di antara posisi 9 dan 10. Hal ini menunjukkan posisi 9-10 lebih mempunyai karakter ikatan rangkap. Bila pada posisi 9 dan 10 terjadi reaksi adisi, maka pada produk adisinya masih mempunyai empat bentuk Kekule. Tentu saja perubahan jumlah bentuk Kekule antara sebelum dan sesudah reaksi relatif kecil, menunjukkan tingkat kestabilan akibat terjadinya reaksi tidak jauh berbeda sehingga reaksi dapat berlangsung dengan cukup mudah. Hal tersebut dibuktikan pada reaksi brominasi yang berlangsung pada posisi 9,10 menghasilkan 9,10-dibromofenantrena (Gambar). Reaksi ini analogi dengan adisi bromin pada suatu alkena sederhana, menunjukkan karakter ikatan rangkap yang kuat pada posisi 9, 10.

3.3. Reaksi Oksidasi Senyawa Polisiklis Aromatis

Seperti halnya reaksi substitusi elektrofilik, atau reaksi adisi, reaksi oksidasi pada senyawa aromatis polisiklis lebih mudah berlangsung daripada benzena. Reaktivitas yang lebih besar tersebut disebabkan oleh senyawa polisiklis aromatis dapat bereaksi hanya pada salah satu cincin, sehingga masih mempunyai

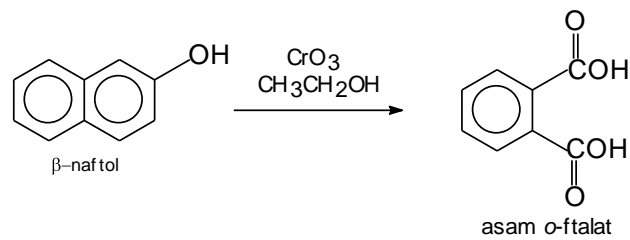
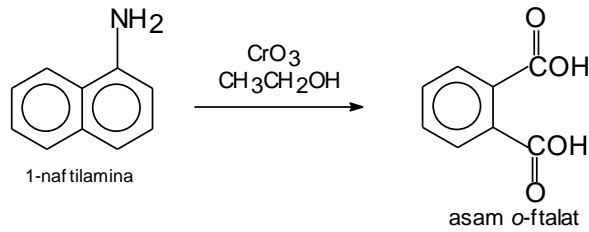
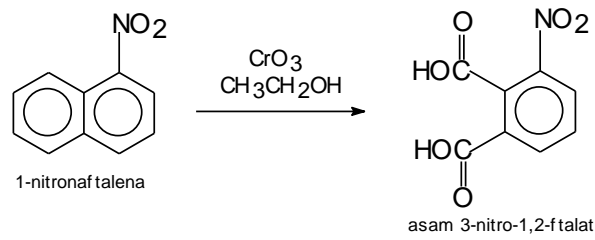
setidaknya satu cincin benzena yang masih utuh, baik dalam struktur zat antara maupun produknya. Dengan demikian untuk mengatasi karakter aromatis salah satu cincin pada senyawa polisiklis aromatis diperlukan energi lebih kecil daripada energi yang diperlukan untuk mengatasi karakter aromatis benzena.

Sebagaimana telah diketahui sebelumnya, benzena sangat sulit dioksidasi. Walaupun demikian, gugus alkil yang terikat pada suatu cincin benzena bersifat khusus, yaitu karbon di dekat cincin benzena bersifat karbon benzilik. Kation benzilik, anion benzilik, dan radikal bebas benzilik semuanya terstabilkan secara resonansi dengan cincin benzena. Akibatnya posisi benzilik merupakan letak kereaktifan dalam berbagai reaksi, termasuk oksidasi. Semua alkilbenzena, apapun jenis alkilnya, dapat dioksidasi pada posisi benzilik menghasilkan gugus karboksil. Hal tersebut terjadi pula pada senyawa polisiklis aromatis. Seperti naftalena dapat dioksidasi menjadi asam *o*-ftalat yang kemudian langsung berubah menjadi anhidrida asam ftalat (Gambar).

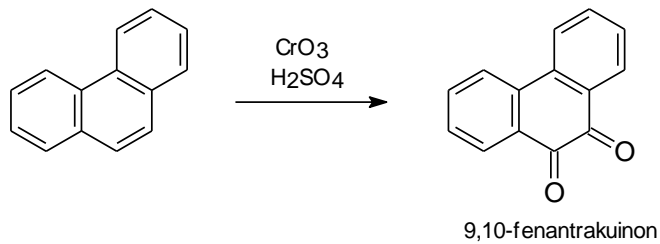
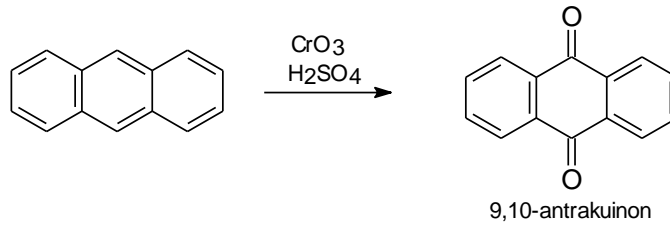
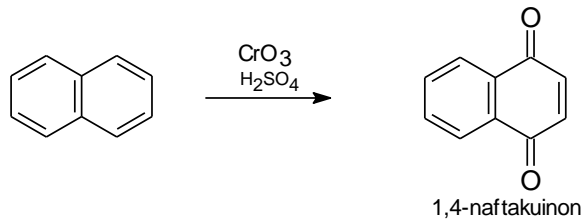


Gambar. Oksidasi naftalena

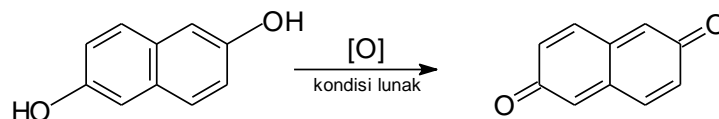
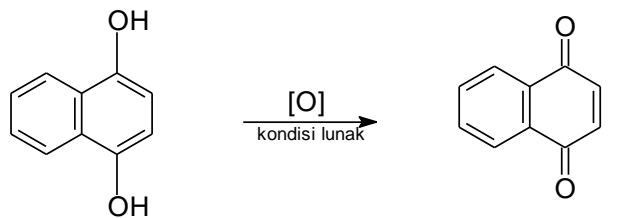
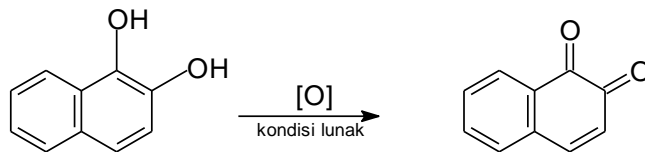
Naftalena tersubstitusi dapat dioksidasi pada bagian cincin yang lebih aktif. Seperti 1-nitronaftalena dapat dioksidasi menjadi asam 3-nitro-1,2-ftalat, sedangkan 1-naftilamina atau β -naftol, keduanya dapat dioksidasi menjadi asam *o*-ftalat.



Walaupun oksidasi pada umumnya berlangsung hingga tingkat oksidasi tertingginya (menjadi gugus $-\text{COOH}$), tetapi bila kondisi reaksi dikendalikan (suhu dan tekanan diperendah), maka oksidasi dapat berlangsung hingga pembentukan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Misalnya, naftalena dapat diubah menjadi 1,4-naftokuinon. Perhatikan bahwa posisi aktif reaksi tetap pada posisi karbon benzenik.

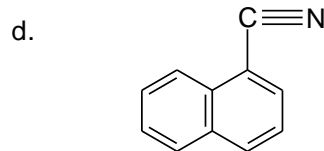
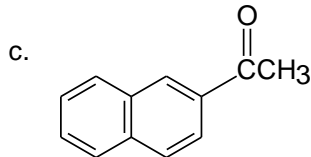
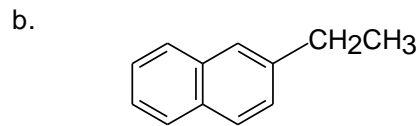
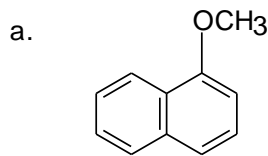


Pengendalian kondisi reaksi hingga tercapai kondisi yang lunak, juga dapat mengoksidasi gugus hidroksi yang terikat pada senyawa polisiklis aromatis menjadi gugus karbonil, sehingga dihasilkan suatu kuinon.

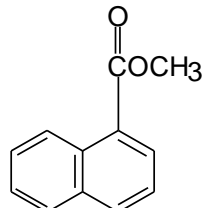
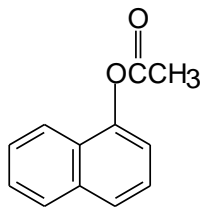


3.4 Latihan

1. Ramalkan produk organik utama dari brominasi senyawa berikut :

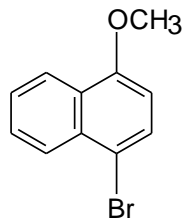


2. Tunjukkan perbedaan dan persamaan dari hasil yang diperoleh jika oksidasi dilakukan pada :

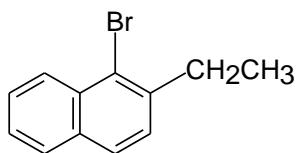


3.4 Rambu-rambu Jawaban Latihan

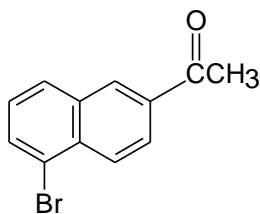
- a. Brominasi adalah suatu reaksi substitusi elektrofilik aromatis dengan elektrofil Br^+ yang diperoleh dari pereaksi Br_2 dan FeBr_3 . Senyawa 1-metoksinaftalena adalah senyawa polisiklis aromatis yang mengikat gugus metoksi pada posisi 1. Gugus metoksi adalah suatu gugus yang bersifat mengaktivasi cincin (lihat Gambar), oleh karena itu gugus metoksi dapat mengaktifkan cincin terhadap substitusi elektrofilik terutama pada bagian cincin yang mengikat gugus metoksi. Sebagai suatu gugus pengarah *ortho para*, gugus metoksi tersebut akan mengarahkan brominasi berlangsung pada posisi 2 atau 4. Akan tetapi mengingat kondisi yang lebih sesak pada posisi 2 (*ortho*), maka brominasi paling banyak terjadi pada posisi 4 (*para*). Dengan demikian produk utama yang dihasilkan adalah 4-bromo-1-metoksinaftalena atau



- b. Gugus etil adalah suatu gugus pengaktivasi cincin dan pengarah ortho-para, oleh karena itu bagian cincin yang lebih aktif terhadap brominasi adalah bagian cincin yang mengikat gugus etil. Terdapat dua posisi ortho yang memungkinkan untuk terjadinya substitusi, tetapi tidak terdapat posisi para yang memungkinkan untuk disubstitusi. Di antara dua posisi ortho tersebut, posisi 1 lebih disukai karena mempunyai struktur zat antara yang lebih stabil. Dengan demikian, substitusi akan berlangsung terutama pada posisi 1, dan produknya adalah 1-bromo-2-etilnaftalena atau

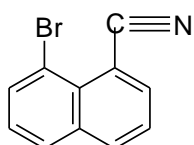


- c. Gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) adalah gugus yang bersifat mendeaktivasi cincin, oleh karena itu cincin yang lebih aktif terhadap substitusi elektrofilik adalah bagian cincin yang tidak mengikat gugus asetil. Karena gugus asetil terletak pada posisi 2, maka posisi paling disukai untuk terjadinya brominasi adalah posisi 8. Hal tersebut disebabkan struktur zat antara yang menghasilkan substitusi pada posisi 8 paling stabil. Dengan demikian produk organik utamanya adalah 8-bromo-2-metilkarbonilnaftalena, atau

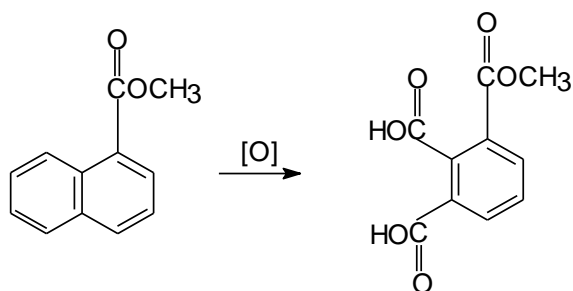
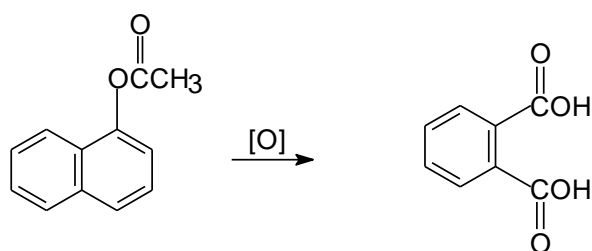


- d. Gugus siano ($\text{C}\equiv\text{N}$) merupakan gugus pendeaktivasi cincin yang mendeaktifkan cincin yang mengikatnya, dan bagian cincin yang lebih

aktif terhadap serangan elektrofil adalah cincin di sebelahnya. Gugus siano juga merupakan gugus pengarah *meta*, sehingga posisi 5 yang berhubungan dengan posisi 1 sebagai '*meta-like*' (atau berhubungan 1,3) menjadi posisi substitusi yang paling disukai. Dengan demikian produk organik utama reaksi brominasinya 5-bromo-1-sianonaftalena atau



2. Gugus-gugus yang terikat pada senyawa tersebut berbeda dalam hal jenis sifatnya sebagai pengaktif atau pendeaktif cincin. Gugus $-\text{OCOCH}_3$ bersifat sebagai pengaktivasi cincin, sedangkan gugus $-\text{COOCH}_3$ bersifat sebaliknya sebagai pendeaktivasi cincin. Gugus pengaktivasi mengaktifkan bagian cincin yang mengikatnya, sehingga reaksi berlangsung pada cincin tersebut. Hal ini berbeda dengan gugus pendeaktivasi yang mendeaktifkan cincin yang mengikatnya, sehingga cincin yang lebih aktif bereaksi adalah cincin di sebelahnya. Walaupun oksidasi keduanya sama-sama menghasilkan gugus karboksil pada posisi karbon benzenik, tetapi letak karbon benzenik tersebut berbeda. Produk oksidasi keduanya adalah



Pada naftalena yang mengikat gugus pengaktif cincin, gugus pengaktivasi tersebut tidak terdapat lagi pada produk, karena oksidasi berlangsung pada cincin yang mengikatnya. Sebaliknya pada gugus yang mendeaktif cincin, gugus tetap bertahan pada produk reaksi, karena oksidasi berlangsung pada cincin di sebelahnya.

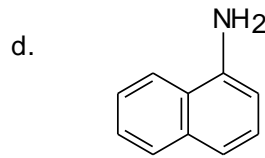
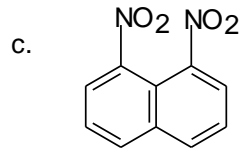
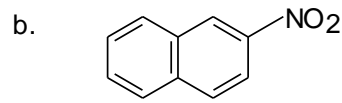
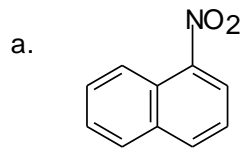
3.6 Rangkuman

Reaksi substitusi elektrofilik, adisi, dan oksidasi pada senyawa aromatis polisiklis lebih mudah berlangsung daripada benzena. Reaktivitas yang lebih besar tersebut disebabkan oleh senyawa polisiklis aromatis dapat bereaksi hanya pada salah satu cincin, sehingga masih mempunyai setidaknya satu cincin benzena yang masih utuh, baik dalam struktur zat antara maupun produknya. Substitusi elektrofilik pada naftalena umumnya berlangsung pada posisi 1 (α). Walaupun demikian substitusi pada posisi 2 (β) dapat berlangsung pada kondisi tertentu. Jenis substitusi elektrofilik yang dapat berlangsung adalah halogenasi, nitrasi, asilasi, dan sulfonasi. Posisi substitusi kedua pada naftalena tergantung pada jenis dan posisi substituen pertama. Bila naftalena telah mengikat suatu gugus pendorong elektron pada posisi 1, maka sebagian besar substitusi berlangsung pada posisi 8, tetapi bila gugus tersebut berada pada posisi 2, maka sebagian besar substitusi berlangsung pada posisi 1. Pada kondisi naftalena telah mengikat suatu gugus penarik elektron pada posisi 1, maka substitusi berlangsung pada posisi 8, sedangkan bila gugus tersebut terikat pada posisi 2, maka substitusi sebagian besar berlangsung pada posisi 5.

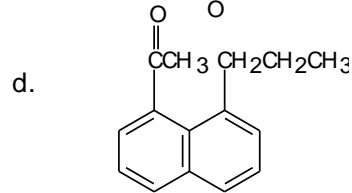
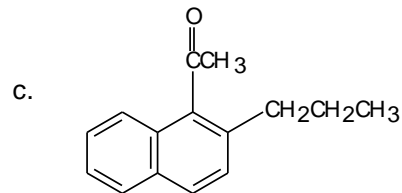
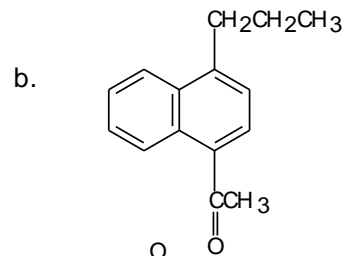
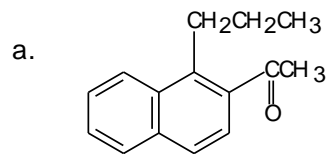
Reaksi adisi pada senyawa polisiklis aromatis paling banyak berlangsung pada posisi dengan karakter ikatan rangkap paling kuat. Adisi pada naftalena berlangsung pada posisi α , β , sedangkan pada antrasena dan fenantrena berlangsung pada posisi 9,10. Reaksi oksidasi pada umumnya berlangsung hingga mencapai tingkat oksidasi maksimum, yaitu menjadi gugus karboksil (COOH) yang terjadi pada posisi karbon benzenik. Walaupun demikian, reaksi oksidasi dapat dikendalikan hingga dihasilkan gugus karbonil (C=O).

3.7 Tes Formatif

1. Apakah produk utama yang diperoleh jika naftalena dinitrasi ?



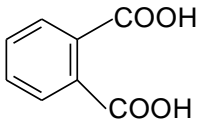
2. Asetilasi 1-propilnaftalena menghasilkan ...

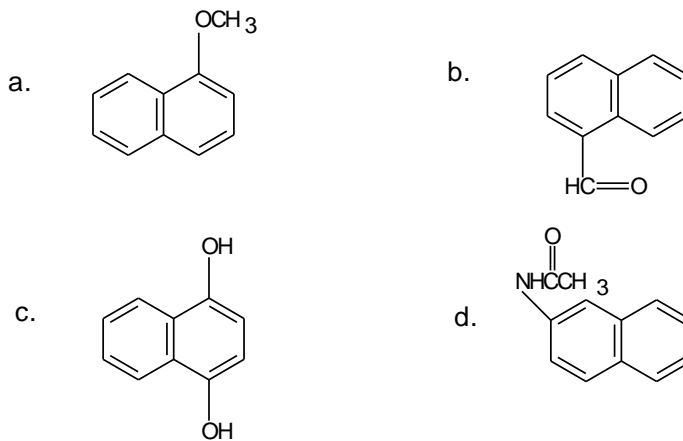


3. Rute reaksi manakah yang dapat digunakan untuk memperoleh asam 5-nitro-2-naftalensulfonat dari naftalena ?

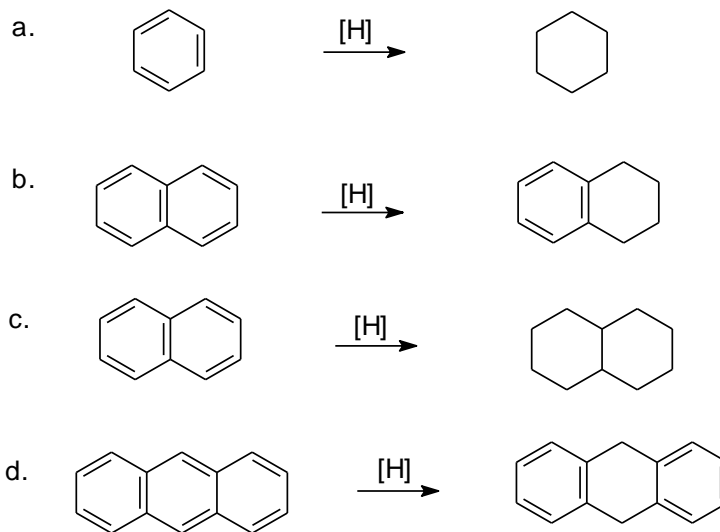
- Naftalena dinitrasi, kemudian disulfonasi pada suhu tinggi
- Naftalena dinitrasi, kemudian disulfonasi pada suhu rendah.
- Naftalena disulfonasi pada suhu rendah, kemudian dinitrasi.
- Naftalena disulfonasi pada suhu tinggi, kemudian dinitrasi.

4. Diantara senyawa-senyawa berikut yang bila dioksidasi tidak

menghasilkan asam *o*-ftalat atau , adalah



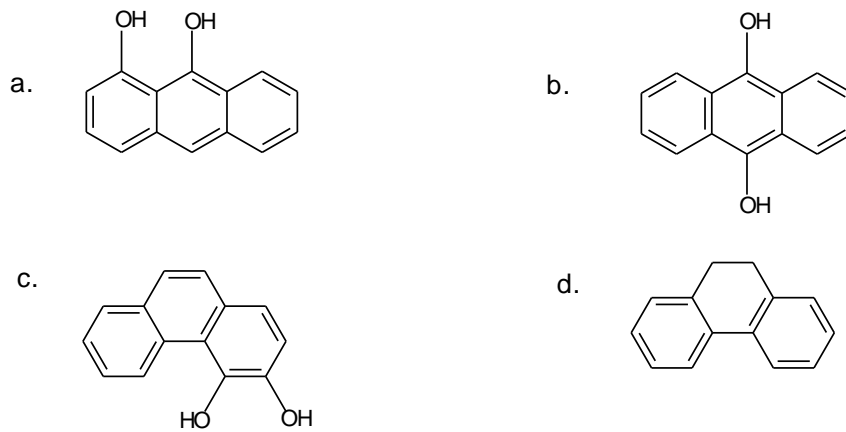
5. Reaksi reduksi (hidrogenasi) berikut yang memerlukan kondisi reaksi paling berat adalah



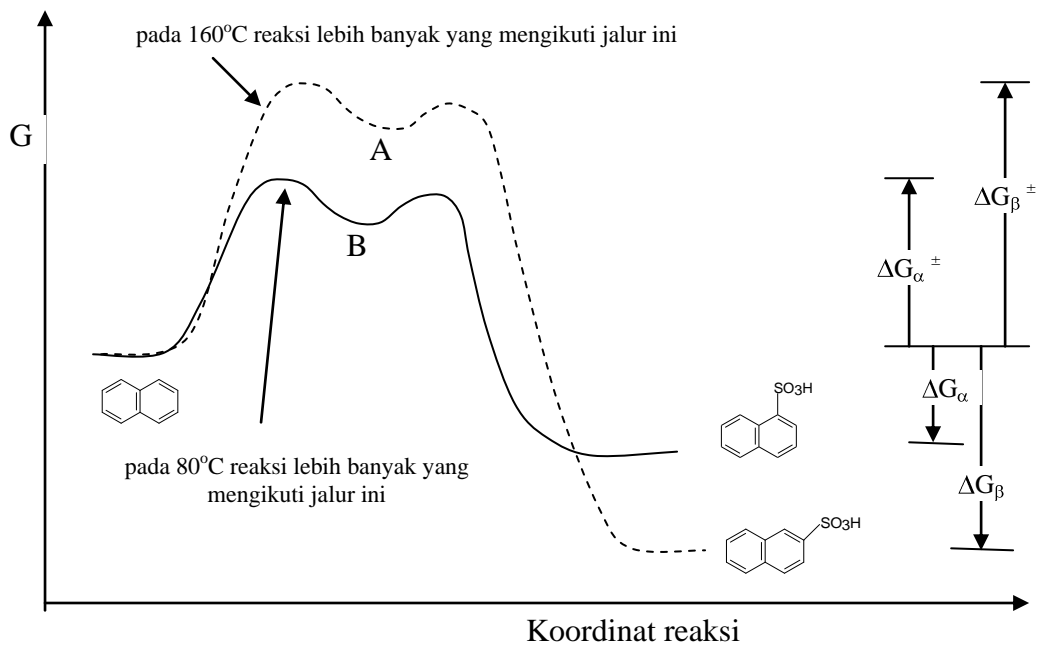
6. Reaksi nitrasi pada antrasena dan fenantrena, berturut-turut menghasilkan

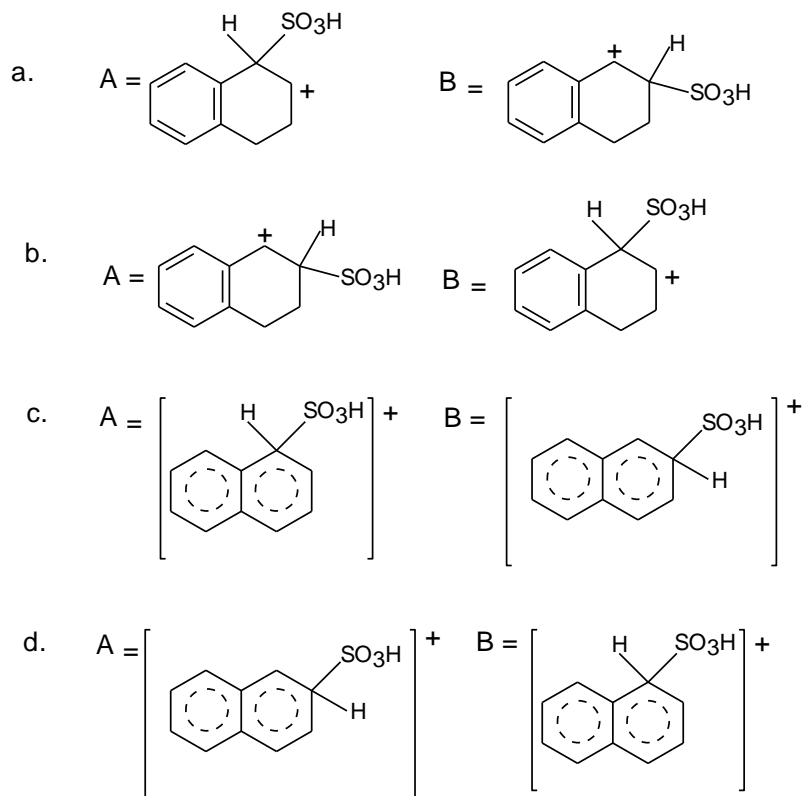
- 1-nitroantrasena dan 1-nitrofenantrena.
- 2-nitroantrasena dan 2-nitrofenantrena.
- 9-nitroantrasena dan 10-nitrofenantrena.
- 9-nitroantrasena dan 9-nitrofenantrena.

7. Senyawa polisiklis aromatis berikut yang dapat digunakan untuk memperoleh 9,10-antrakuinon adalah

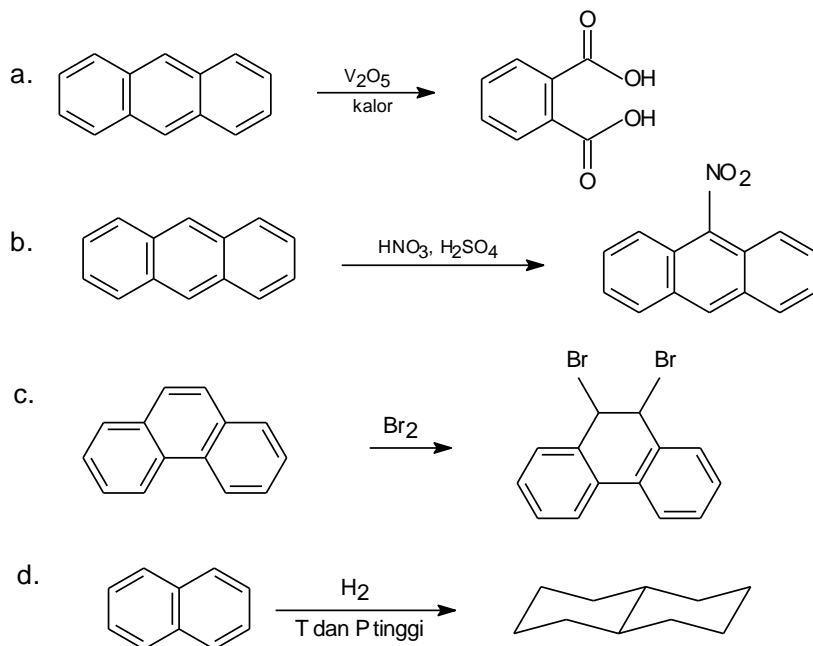


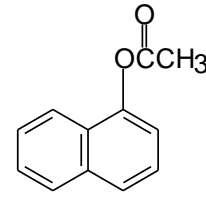
8. Berikut ini adalah diagram energi sulfonasi naftalena. Struktur yang tepat untuk A dan B adalah

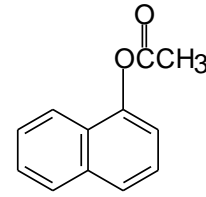




9. Di antara reaksi-reaksi di bawah ini yang tergolong reaksi reduksi adalah

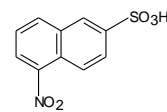


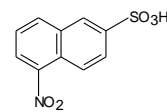


10. Untuk dapat memperoleh senyawa polisiklis  dari naftalena dapat dilakukan melalui reaksi
- asilasi naftalena.
 - sulfonasi naftalena pada suhu rendah, dilanjutkan dengan esterifikasi menggunakan asam asetat.
 - hidroksilasi naftalena, dilanjutkan dengan esterifikasi menggunakan asam asetat.
 - sulfonasi naftalena pada suhu rendah, lalu direaksikan dengan KOH, selanjutnya diesterifikasi oleh asam asetat.

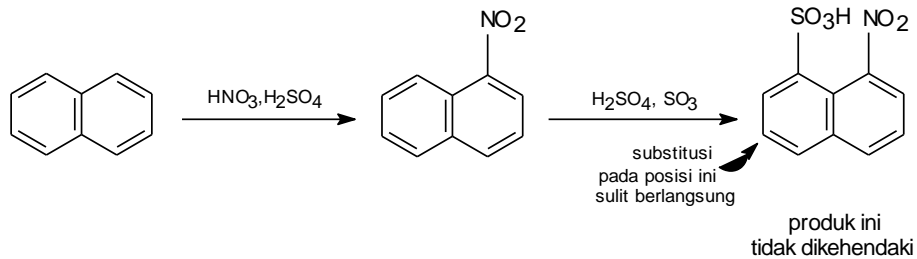
Kunci Jawaban

- a** Nitration adalah reaksi substitusi elektrofilik dengan NO_2^+ sebagai elektrofil. Pada naftalena, posisi paling aktif terhadap nitration ada pada posisi α , sehingga diperoleh 1-nitronaftalena. NO_2 adalah gugus pendeaktivasi, sehingga mempersulit terjadinya nitration kedua. Oleh karena itu pilihan **c** tidak tepat.
- b** Asetilasi adalah reaksi substitusi elektrofilik. Gugus propil pada 1-propilnaftalena merupakan gugus pendeaktivasi cincin, sehingga cincin yang aktif terhadap substitusi elektrofilik adalah cincin yang mengikat gugus propil. Karena merupakan pengaruh *ortho para*, maka substitusi paling banyak berlangsung pada posisi *para* (4), sehingga diperoleh senyawa pada pilihan **b**.

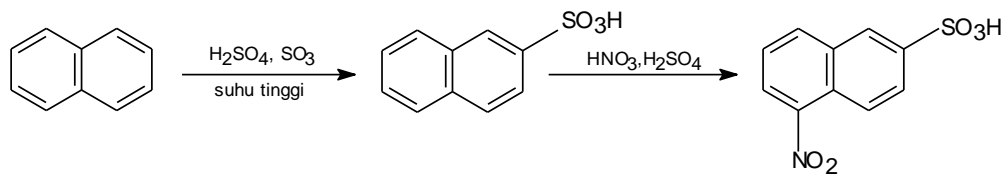


- c** Untuk memperoleh 5-nitro-2-naftalensulfonat atau , dapat diperoleh dengan terlebih dahulu melakukan sulfonasi pada naftalena,

baru kemudian dinitrasi. Pilihan ini mengingat bila dilakukan nitration terlebih dahulu, maka tidak mungkin diperoleh gugus sulfonat pada posisi yang diinginkan.



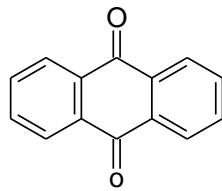
Lain halnya bila sulfonasi dilakukan pada langkah pertama, walaupun demikian untuk terjadinya substitusi pada posisi 2 (β), maka substitusi harus dilakukan pada suhu tinggi.



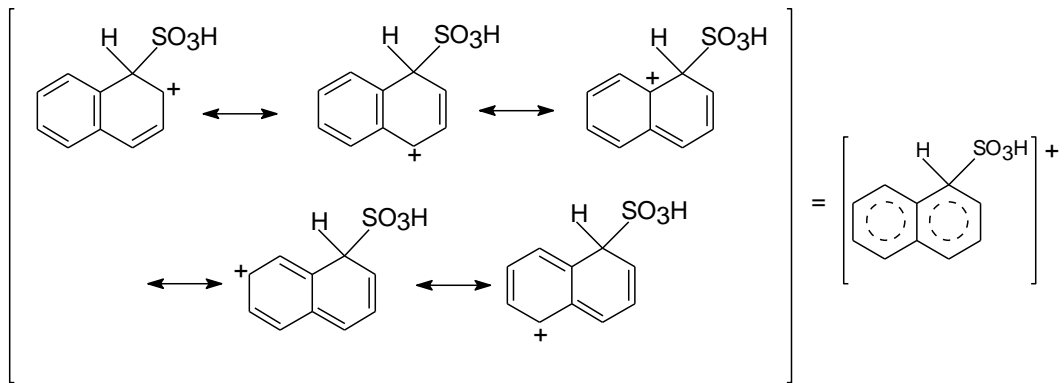
- 4.b. Oksidasi senyawa polisiklis aromatis berlangsung hingga mencapai tingkat oksidasi tertingginya, yaitu menjadi gugus karboksil (COOH), dan berlangsung pada posisi karbon benzenik. Keberadaan gugus pengaktivasi mengaktifkan cincin yang mengikat gugus tersebut, sedangkan gugus pendeaktivasi akan mengaktifkan cincin di sebelah cincin yang mengikat gugus tersebut. Gugus OCH_3 , OH , ataupun NHCOCH_3 adalah gugus-gugus pengaktivasi, sehingga bagian cincin yang mengikatnya yang teroksidasi menjadi asam *o*-ftalat. Berbeda dengan gugus CHO yang adalah gugus pendeaktivasi, sehingga oksidasi berlangsung pada cincin di sebelahnya, dan tidak menghasilkan asam *o*-ftalat.
- 5.c. Hidrogenasi (reduksi) pada naftalena dan antrasena sesuai persamaan reaksi pada pilihan **b** dan **d** lebih mudah berlangsung dibandingkan dengan benzena, karena produk reaksi masih menyisakan cincin aromatis. Akan tetapi bila reduksi dilakukan secara total sehingga tidak tersisa satupun ikatan rangkap, seperti pada pilihan **a** dan **c**, maka

kondisi reaksi yang diperlukan jauh lebih berat. Karena pada naftalena terdapat lebih banyak ikatan rangkap yang harus dihidrogenasi, dan juga mempunyai karakter aromatis yang lebih besar, maka kondisi reaksi paling berat diperlukan untuk terjadinya reaksi pada pilihan c.

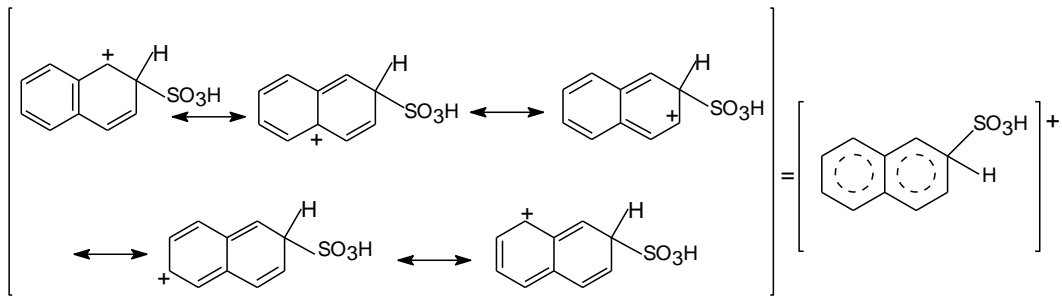
6. **d.** Reaksi nitrasi pada antrasena dan fenantrena berlangsung pada posisi 9, jadi diperoleh 9-nitronaftalena dan 9-nitrofenantrena. Sebetulnya 9-nitrofenantrena dan 10-nitrofenantrena merupakan senyawa yang sama, tetapi sistem penomoran menghendaki nomor yang digunakan adalah nomor terkecil.



7. **b.** Senyawa 9,10-antraquinon , dapat diperoleh melalui oksidasi terkendali dari antrasena atau 9,10-dihidroksiantrasena.
8. **d.** A dan B merupakan struktur zat antara untuk menghasilkan produk sulfonasi naftalena. Sesuai diagram energi yang ditampilkan, A adalah zat antara untuk memperoleh β -sulfonasi, sedangkan B adalah zat antara untuk memperoleh α -sulfonasi. Dengan demikian struktur A adalah

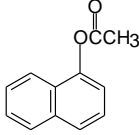


Sementara itu struktur B adalah :



Jawaban pada pilihan **b** sebetulnya benar, tetapi masih terbatas pada salah satu struktur zat antara saja.

- 9.d. Reaksi reduksi pada senyawa organik ditandai dengan penambahan jumlah atom hidrogen atau pengurangan jumlah atom oksigen. Dari empat pilihan reaksi yang tersedia, reaksi reduksi adalah pilihan d. Dalam reaksi pada pilihan d tersebut, seluruh ikatan rangkap pada naftalena teradisi oleh hidrogen, sehingga terjadi peningkatan jumlah hidrogen.

10. d. Untuk memperoleh senyawa , maka dapat diperoleh melalui rangkaian reaksi :

