



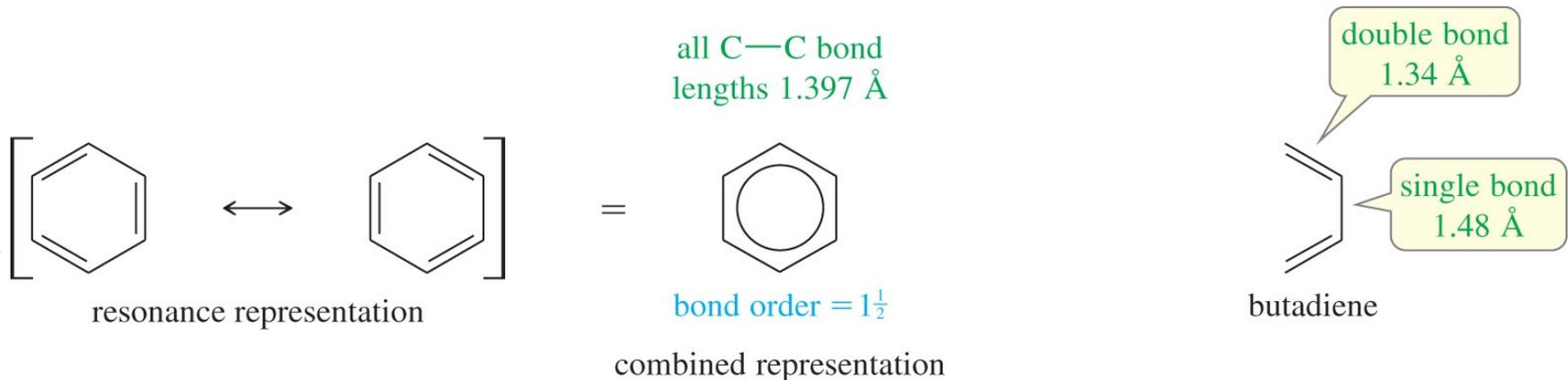
[www.esaunggul.ac.id](http://www.esaunggul.ac.id)

**Senyawa-senyawa Aromatik**  
**PERTEMUAN 10**  
**Harizal, S.Pd., M.Sc**  
**Program Studi Gizi**  
**Universitas Esa Unggul**

# KEMAMPUAN AKHIR YANG DIHARAPKAN

- Mahasiswa mampu menjelaskan fenomena aromatisasi senyawa dan menentukan nama, sifat fisik, sifat kimia, sintesis, dan reaksi yang melibatkan senyawa aromatik.

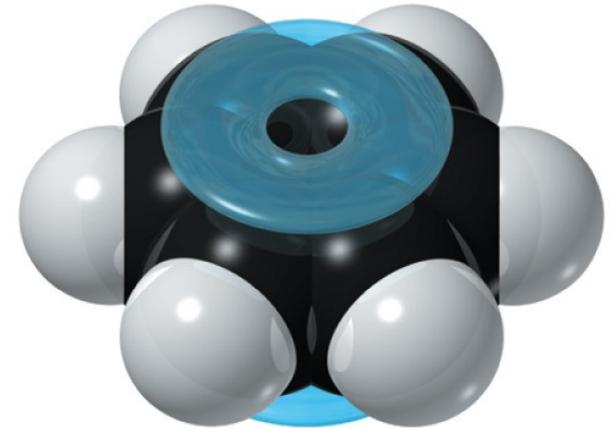
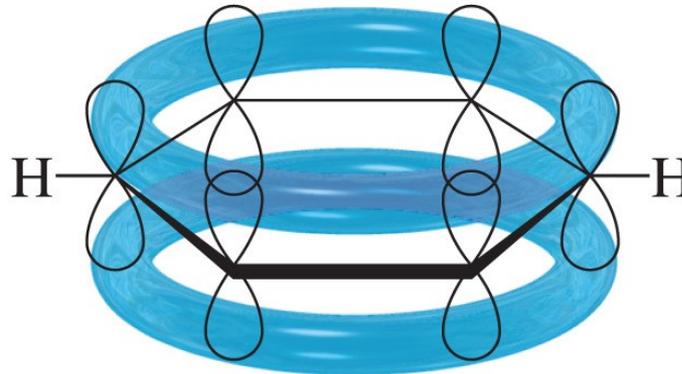
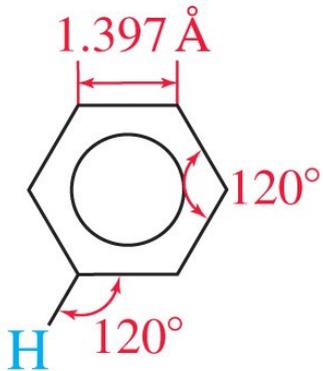
# Struktur resonansi Benzena



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Benzena merupakan suatu hibrid resonansi antara dua struktur Kekulé.
- Panjang ikatan C—C pada benzena relatif lebih pendek dibandingkan ikatan tunggal biasa, namun lebih panjang dibandingkan dengan ikatan rangkap dua (ordo ikatan 1,5)
- Resonansi benzena dapat digambarkan dengan membuat lingkaran pada bagian dalam cincin enam.

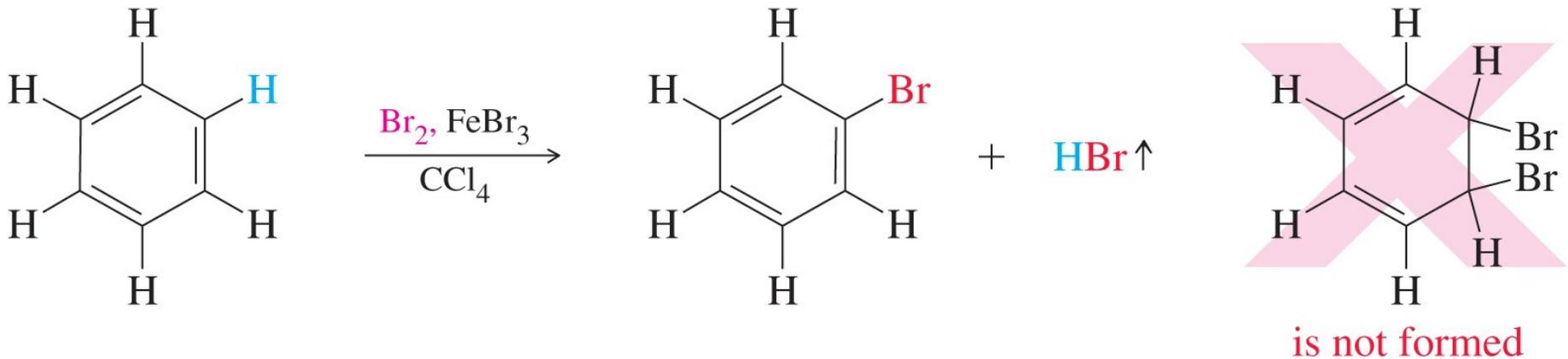
# Struktur Benzena



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Masing-masing orbital C terhibridisasi  $sp^2$  pada cincin memiliki satu orbital  $p$  yang tidak terhibridisasi. Orbital ini tegak lurus dengan cincin sehingga bertumpang tindih satu sama lain.
- Enam elektron pi terdelokalisasi pada enam karbon.

# Adisi Bromin pada benzena yang tidak biasa



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

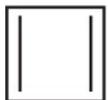
- Ketika bromin direaksikan pada benzena, dibutuhkan katalis  $\text{FeBr}_3$  agar reaksi ini dapat berlangsung.
- Reaksi terjadi adalah substitusi hidrogen oleh bromin.
- Adisi  $\text{Br}_2$  pada ikatan rangkap tidak teramati pada reaksi ini.

# Energi Resonansi

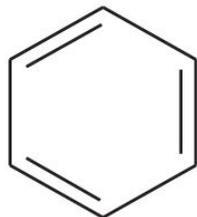
- Benzena tidak memiliki energi hidrogenasi seperti yang sudah diprediksikan sebesar  $-359$  kJ/mol.
- Energi hidrogenasi yang teramati sebesar  $-208$  kJ/mol, sehingga terdapat selisih sebanyak  $151$  kJ.
- Selisih anantara nilai hasil prediksi dan nilai yang teramati disebut energi resonansi.



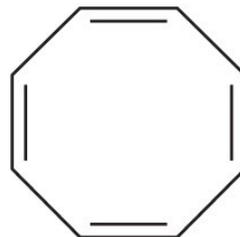
# Anulena



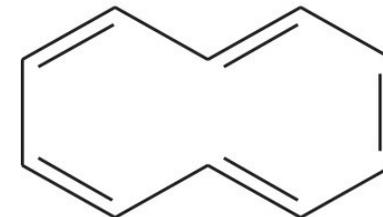
cyclobutadiene  
[4]annulene



benzene  
[6]annulene



cyclooctatetraene  
[8]annulene



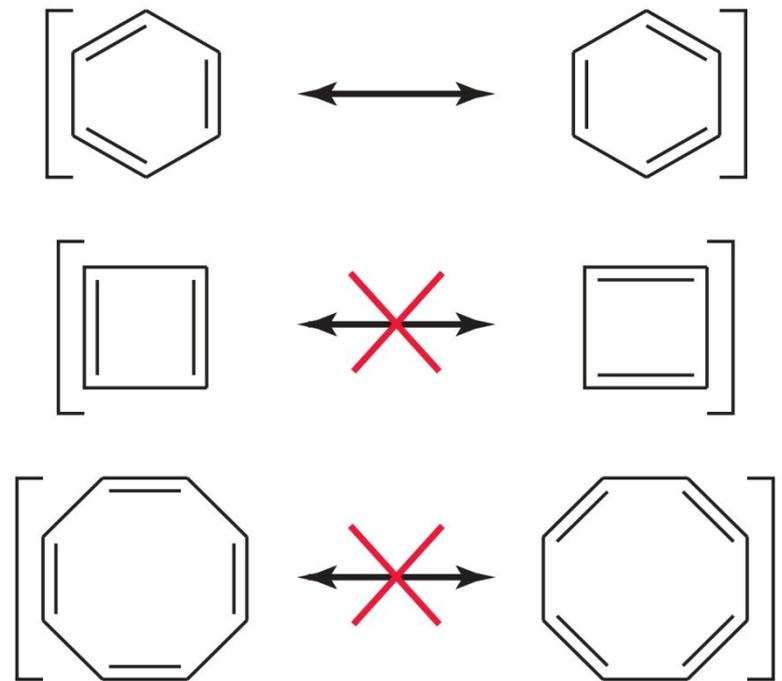
cyclodecapentaene  
[10]annulene

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Anulena merupakan hidrokarbon siklik dengan ikatan rangkap dan tunggal yang selang seling.
- Benzena merupakan anulena beranggotakan enam atom karbon sehingga dapat pula disebut [6]-anulena.
- Siklobutadiena merupakan [4]-anulena, siklooktatetraena merupakan [8]-anulena.

# Anulena

- Semua hidrokarbon siklik terkonjugasi diramalkan memiliki sifat aromatik.
- Namun, siklobutadiena relatif sangat reaktif sehingga sulit untuk diisolasi.
- Ikatan rangkap pada Siklooktatetraena dapat diadisi dengan mudah menggunakan  $\text{Br}_2$ .



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Persyaratan aromatik

- Struktur molekul harus siklik dan memiliki ikatan pi terkonjugasi.
- Tiap atom di dalam cincin harus memiliki orbital p tak terhibridisasi ( $sp^2$  atau  $sp$ ).
- Orbital p harus bertumpang tindih secara kontinyu di sekeliling cincin. Struktur cincin harus planar (atau mendekati planar agar terjadi tumpang tindih yang efektif)
- Delokalisasi elektron pi disepanjang cincin harus dapat menurunkan energi elektroniknya.

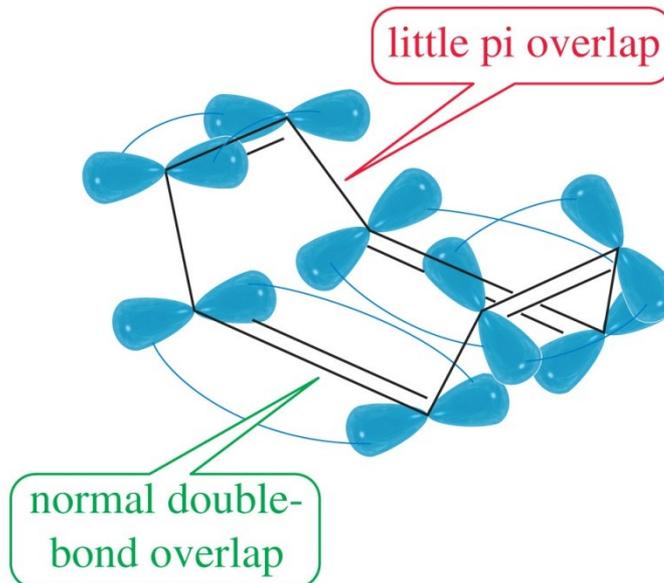
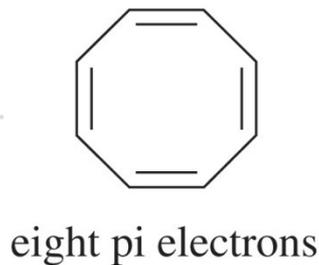
# Anti-aromatik dan non-aromatik

- Senyawa anti-aromatik merupakan senyawa siklik dengan ikatan rangkap terkonjugasi dan memiliki tumpang tindih orbital p disekeliling cincin, namun delokalisasi elektron ini meningkatkan energi elektroniknya.
- Senyawa Nonaromatik tidak memiliki tumpang tindih orbital p yang kontinyu dan kemungkinan memiliki struktur cincin yang tidak planar.

# Hückel's Rule

- Ketika telah diketahui ciri2 senyawa aromatik, aturan Huckel kemudian diformulasikan untuk memudahkan identifikasi senyawa aromatik.
- Jika jumlah elektron pi adalah  $(4N + 2)$ , maka senyawa tersebut merupakan senyawa aromatik (dimana N adalah bulat)
- Jika jumlah elektron pi adalah sebesar  $(4N)$ , maka senyawa itu merupakan senyawa antiaromatik.

# Tumpang tindih orbital siklooktatraena



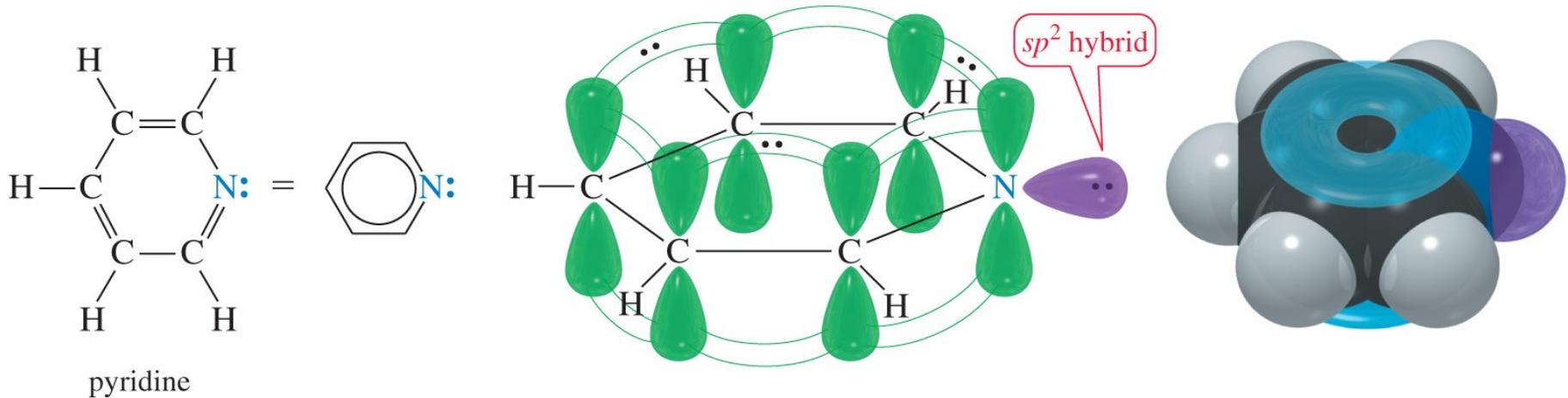
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Siklooktatraena diasumsikan memiliki bentuk nonplanar sehingga tumpang tindih orbital p tidak terjadi secara efektif. Senyawa ini juga tidak memenuhi Aturan Huckel.

# Anulena

- [4]-anulena merupakan antiaromatik.
- [8]-anulena kemungkinan merupakan antiaromatik, namun karena memiliki struktur yang tidak planar, molekul tergolong nonaromatik.
- [10]-anulena merupakan senyawa aromatik kecuali untuk isomer yang tidak planar.
- Anulena  $4N$  yang lebih besar merupakan senyawa nonaromatik karena memiliki bentuk yang fleksibel sehingga tidak planar.

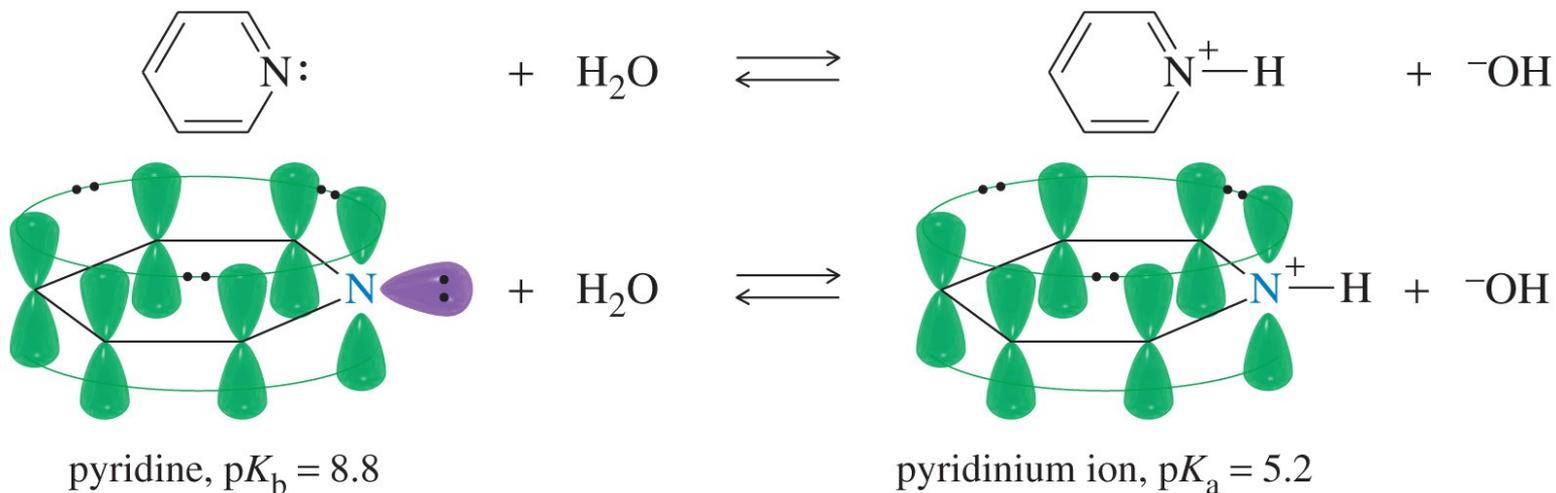
# Sistem pi piridina



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Piridina memiliki enam elektron terdelokalisasi pada sistem pi nya.
- Dua elektron non-bonding pada nitrogen merupakan bagian dari orbital terhibridisasi  $sp^2$ , dan elektron ini tidak berinteraksi dengan elektron pi yang ada pada cincin.

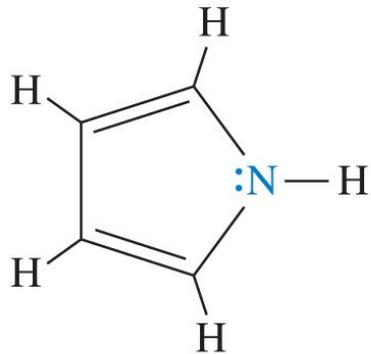
# Piridina



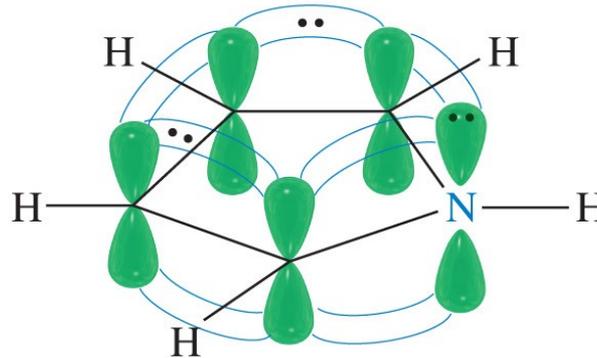
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Piridina bersifat basa dengan sepasang elektron non-bonding yang dapat digunakan untuk mengabstraksi suatu proton.
- Piridina terprotonasi (ion piridinium) masih merupakan senyawa aromatik.

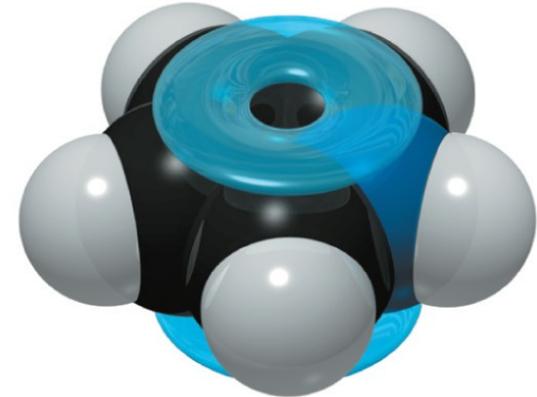
# Sistem pi pirol



pyrrole



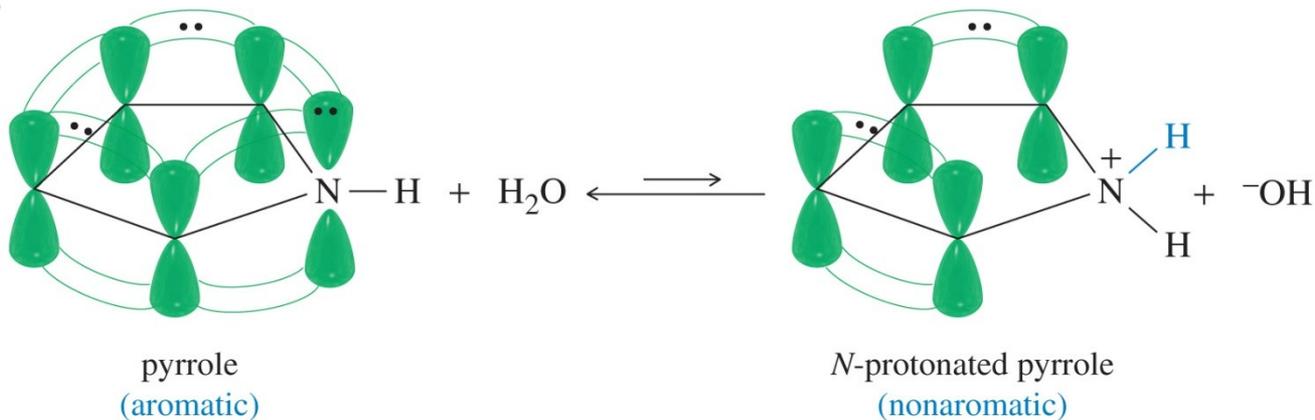
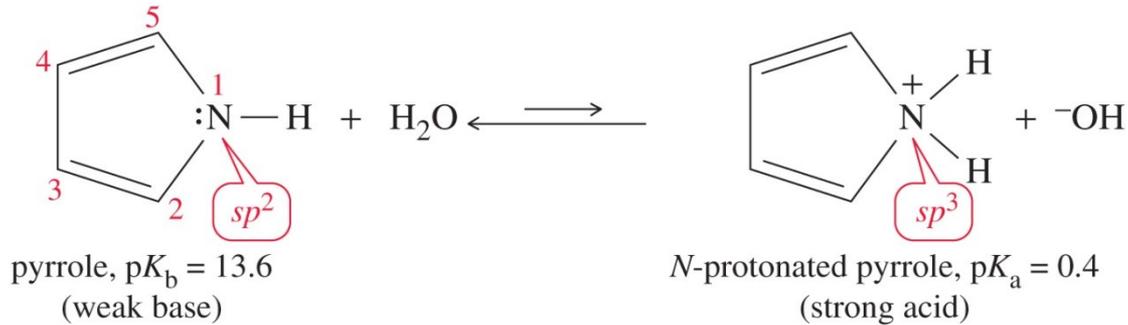
orbital structure of pyrrole  
(six pi electrons, aromatic)



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Atom nitrogen pirol merupakan atom yang terhibridisasi  $sp^2$  dengan pasangan elektron bebas berada pada orbital p. Orbital p ini bertumpang tindih dengan orbital p pada karbon sehingga membentuk delokalisasi kontinyu disepanjang cincin.
- Pirol merupakan senyawa aromatik karena memiliki 6 elektron pi ( $N = 1$ ).

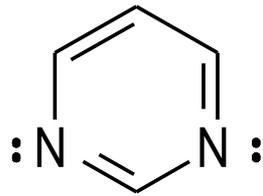
# Pirol



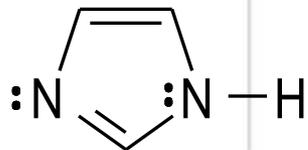
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Pirol juga merupakan aromatik, namun pasangan elektron bebas juga ikut terdelokalisasi sehingga kebiasaannya relatif kecil.

# Basa atau nonbasa?

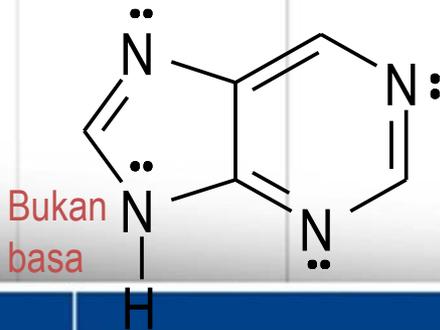


Pirimidin memiliki dua nitrogen basa.



Bukan basa

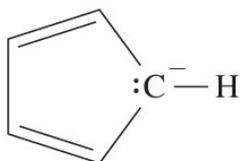
Imidazol memiliki satu nitrogen basa dan satu nitrogen nonbasa



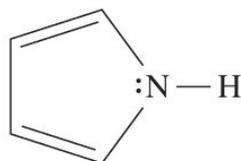
Bukan  
basa

Purin hanya memiliki satu nitrogen nonbasa

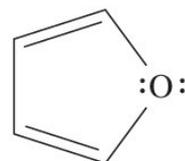
# Heterosiklik lain



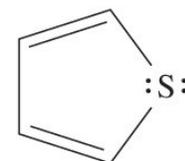
cyclopentadienyl anion



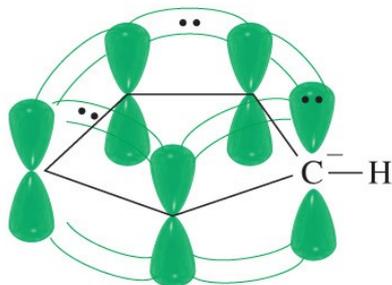
pyrrole



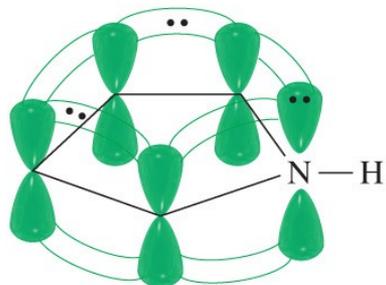
furan



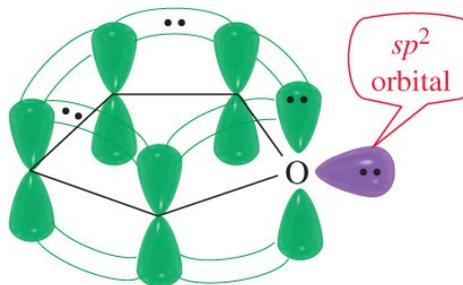
thiophene



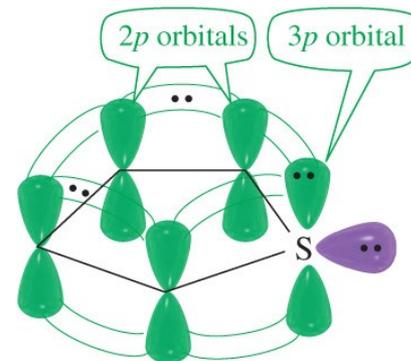
six pi electrons



six pi electrons



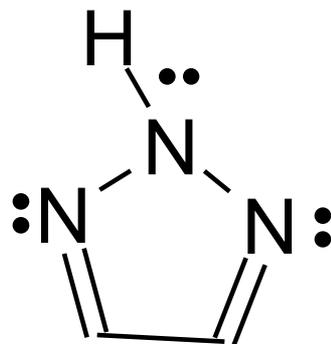
six pi electrons



six pi electrons

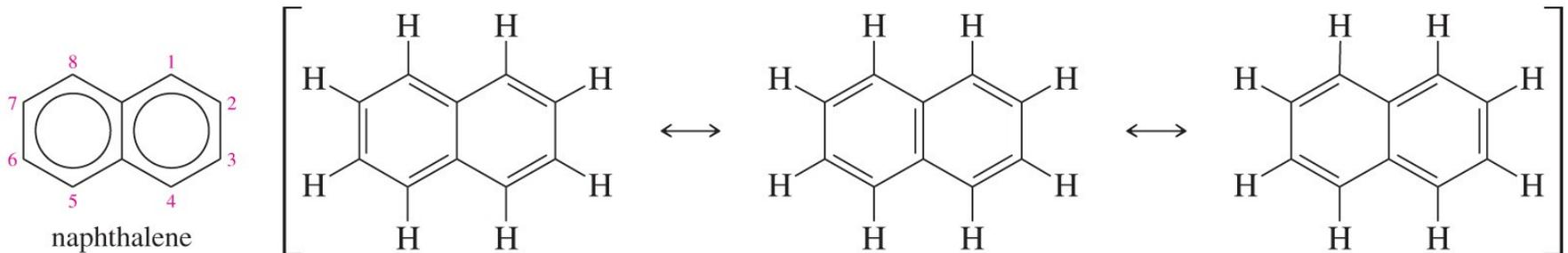
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Apakah molekul dibawah ini aromatik,  
anti-aromatik, atau non-aromatik?



Aromatik

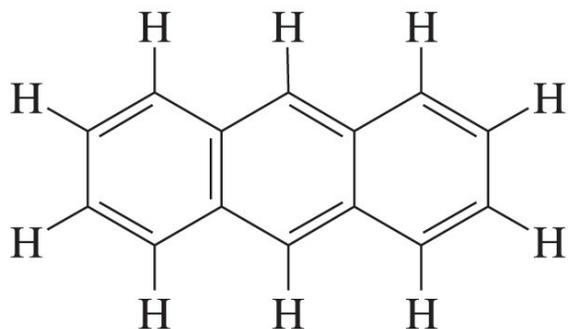
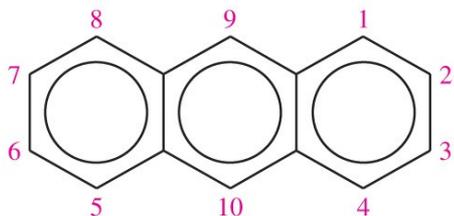
# Naftalena



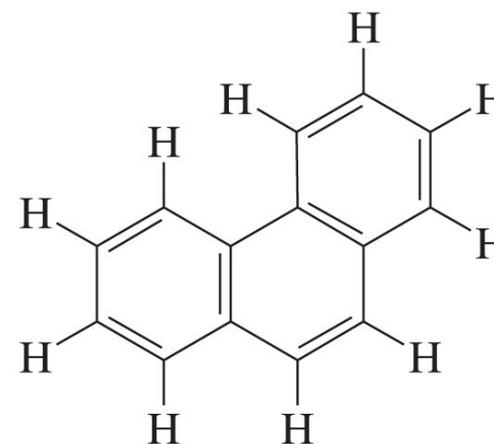
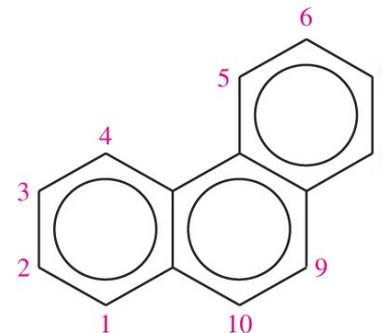
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Cincin yang terfusi berbagi dua atom dan ikatan yang menghubungkan kedua cincin.
- Naftalena merupakan hidrokarbon aromatik terfusi yang paling sederhana.

# Hidrokarbon cincin terfusi



anthracene

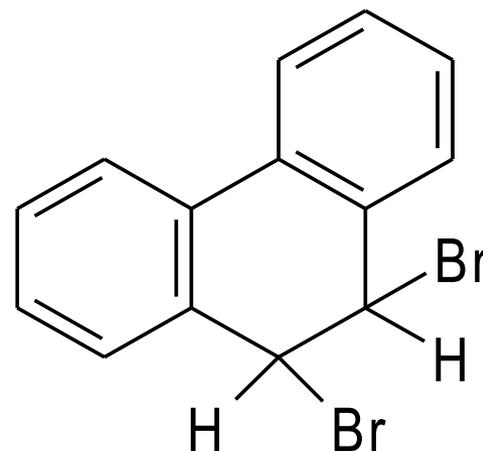
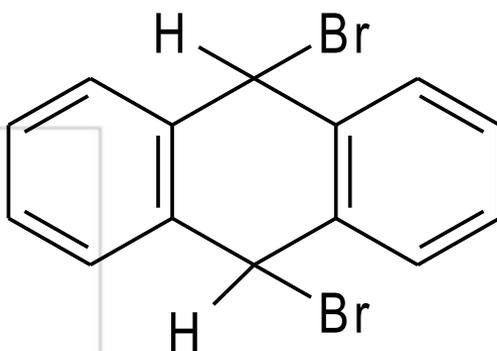


phenanthrene

(Only one Kekulé structure is shown for each compound.)

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

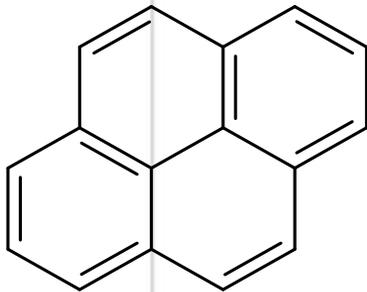
# Hidrokarbon aromatik polinuklir



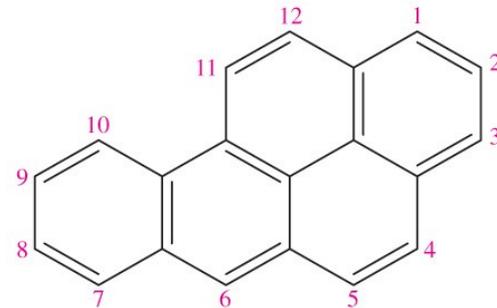
- Semakin besar jumlah cincin aromatik, semakin rendah energi resonansinya, sehingga hidrokarbon aromatik polinuklir yang besar akan lebih mudah diadisi oleh  $\text{Br}_2$ .

# Hidrokarbon aromatik polinuklir yang lebih besar

- Terbentuk selama proses pembakaran (misalnya pada asap rokok).
- Sebagian besar bersifat karsinogen.
- Dapat membentuk epoksida dan bergabung dengan basa nitrogen.

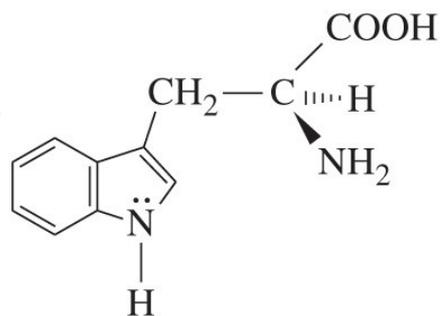


pirena

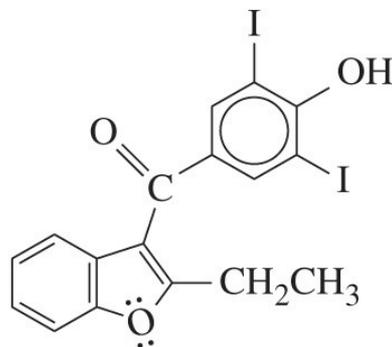


benzo[a]pyrene

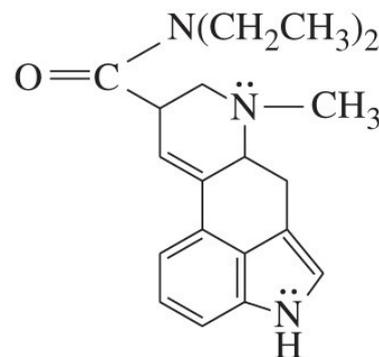
# Senyawa heterosiklik terfusi



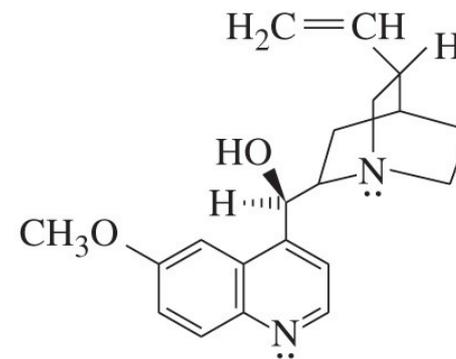
L-tryptophan, an amino acid



benziodarone, a vasodilator



LSD, a hallucinogen

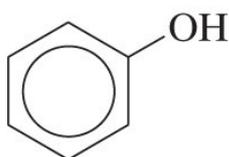


quinine, an antimalarial drug

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

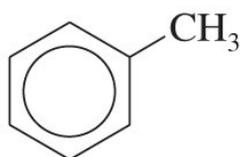
Banyak dijumpai di alam, dan sering disintesis untuk obat.

# Nama umum untuk senyawa turunan benzena

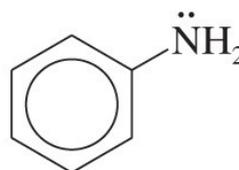


common name:

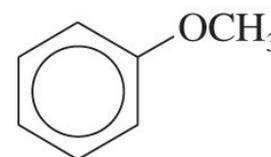
phenol  
(benzenol)



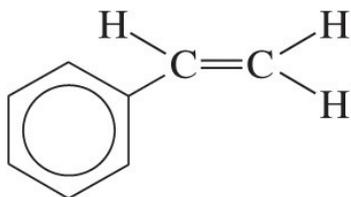
toluene  
(methylbenzene)



aniline  
(benzenamine)

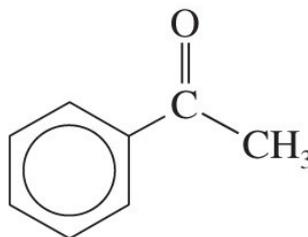


anisole  
(methoxybenzene)

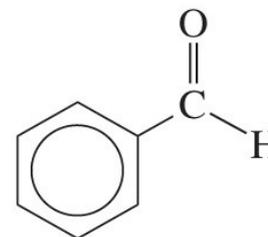


common name:

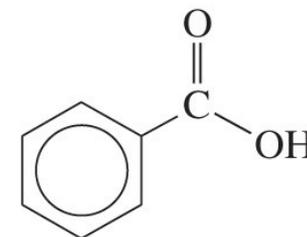
styrene  
(vinylbenzene)



acetophenone  
(methyl phenyl ketone)



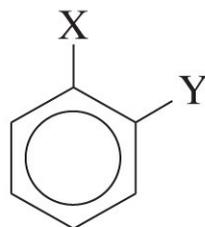
benzaldehyde



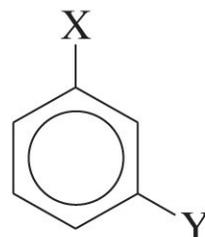
benzoic acid

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

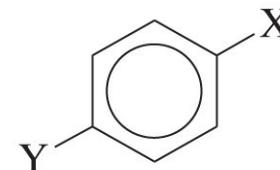
# Benzena dengan dua substituen



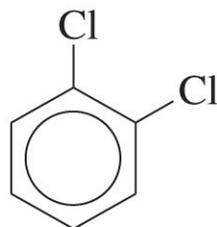
1,2 or ortho



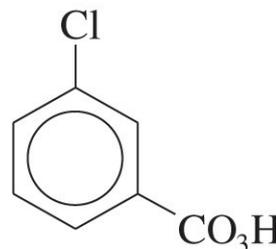
1,3 or meta



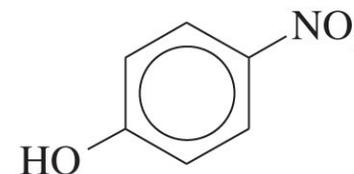
1,4 or para



common name: *o*-dichlorobenzene  
IUPAC name: 1,2-dichlorobenzene



common name: *m*-chloroperoxybenzoic acid  
IUPAC name: 3-chloroperoxybenzoic acid



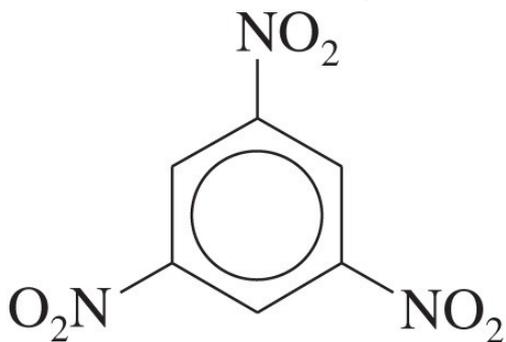
common name: *p*-nitrophenol  
IUPAC name: 4-nitrophenol

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

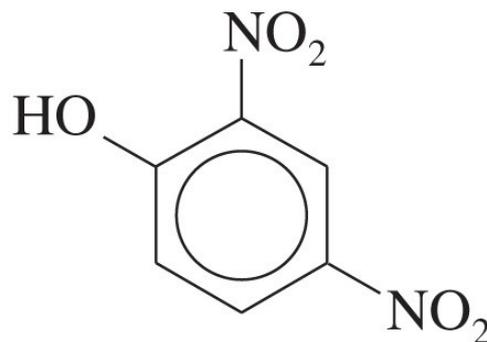
- Angka juga bisa digunakan untuk mengidentifikasi hubungan antara gugus dimana orto merupakan substituen pada posisi 1,2; meta pada posisi 1,3; dan para pada posisi 1,4.

## Benzena dengan tiga substituen atau lebih

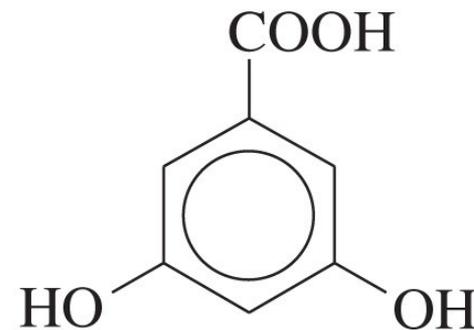
Gunakan nomor yang terkecil untuk tiap gugus. Gunakan karbon yang memiliki gugus fungsi prioritas sebagai nomor 1.



1,3,5-trinitrobenzene



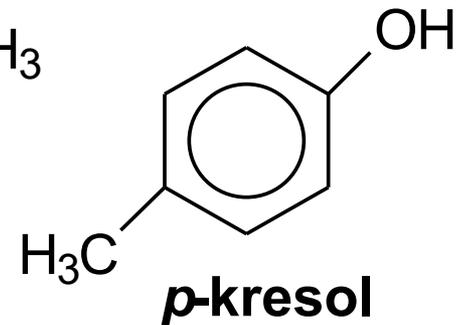
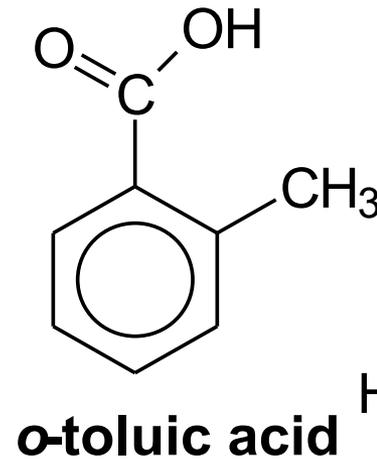
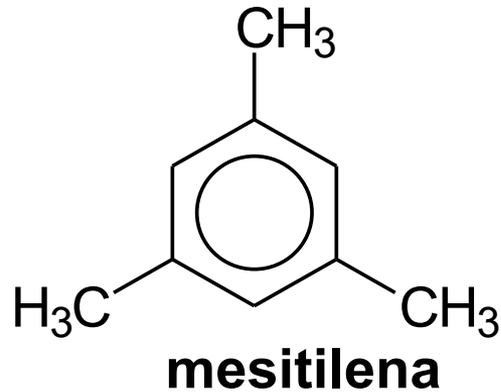
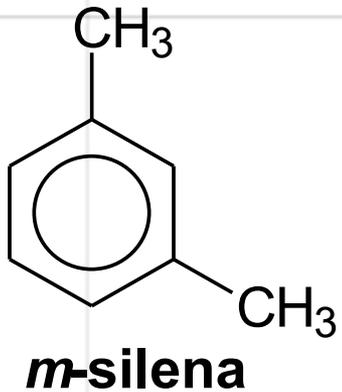
2,4-dinitrophenol



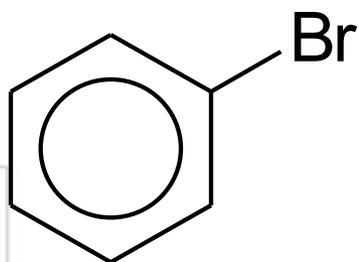
3,5-dihydroxybenzoic acid

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

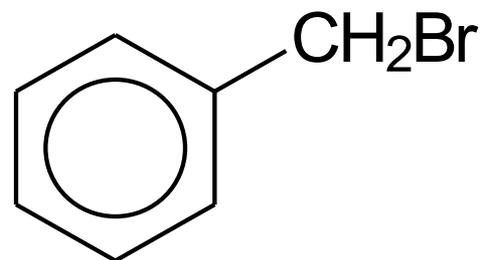
# Nama umum untuk benzena dengan dua substituen



# Fenil dan benzil



Fenil bromida



Benzil bromida

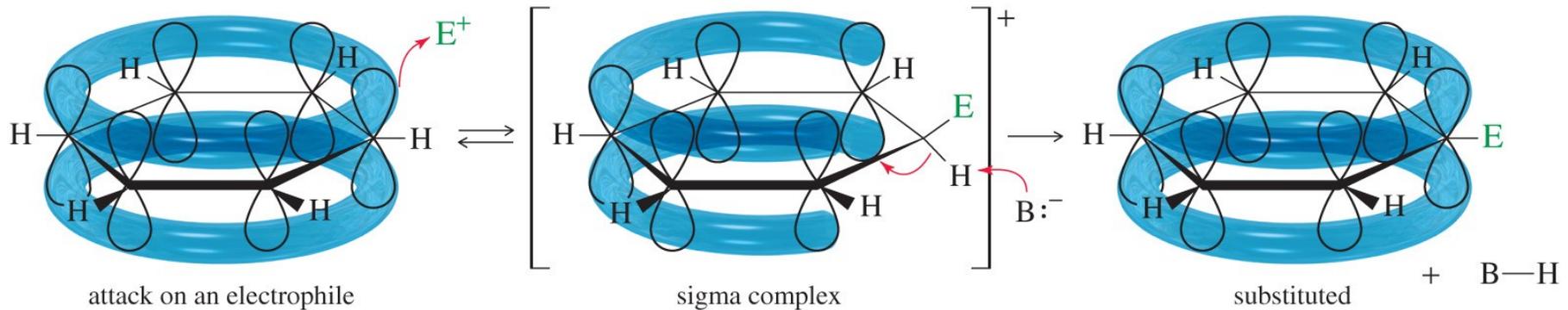
Fenil menunjukkan cincin benzen sebagai substituen. Gugus benzil memiliki tambahan satu karbon.

# Sifat fisik senyawa aromatik

- Titik leleh: memiliki titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan dengan alkana karena memiliki struktur yang lebih simetris sehingga memiliki interaksi yang lebih baik dalam membentuk kristal.
- Titik didih: tergantung pada momen dipol, sehingga *ortho* > *meta* > *para*, untuk benzena dengan dua substituen.
- kerapatan: memiliki kerapatan yang lebih besar dibandingkan nonaromatik, dan lebih besar dibandingkan air.
- Kelarutan: biasanya tidak larut di dalam air

# Reaksi-reaksi senyawa Aromatik

# Substitusi aromatik elektrofilik

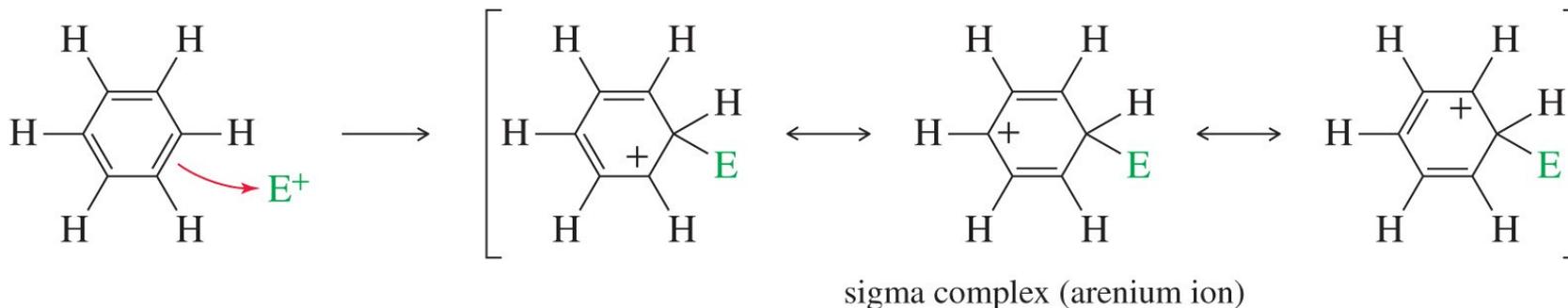


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Meskipun elektron pi benzena merupakan suatu sistem aromatik yang stabil, sistem ini dapat diserang menggunakan elektrofili kuat menghasilkan suatu intermediet karbokation.
- Karbokation terstabilisasi efek resonansi ini disebut kompleks sigma karena elektrofili berikatan dengan cincin benzena melalui suatu ikatan sigma yang baru.
- Aromatisitas dihasilkan kembali dengan melepaskan proton.

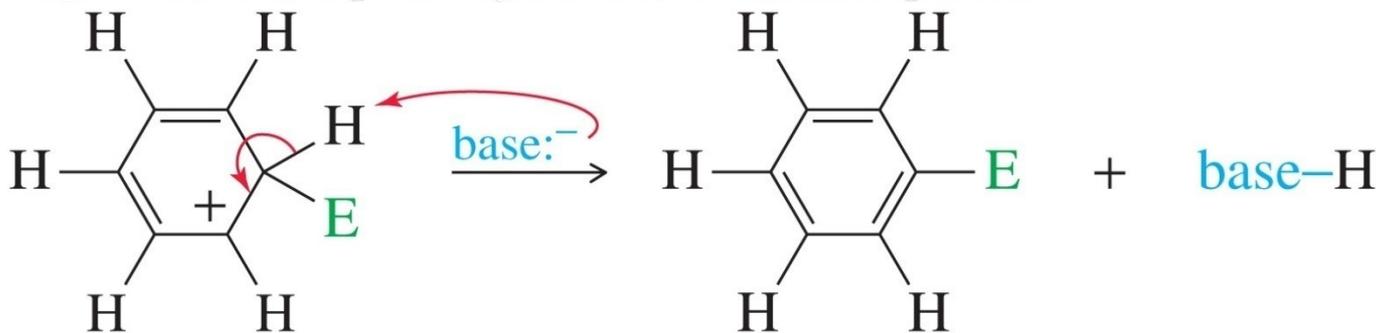
# Mekanisme substitusi aromatik elektrofilik

*Step 1: Attack on the electrophile forms the sigma complex.*



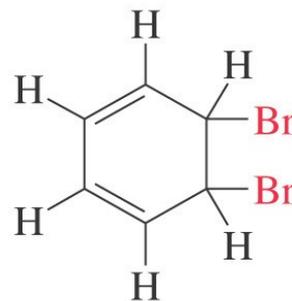
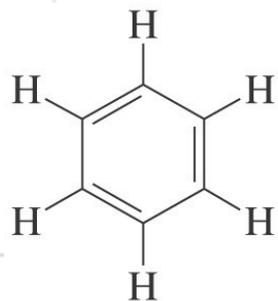
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

*Step 2: Loss of a proton gives the substitution product.*

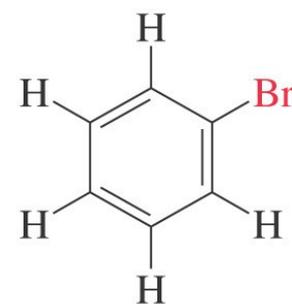
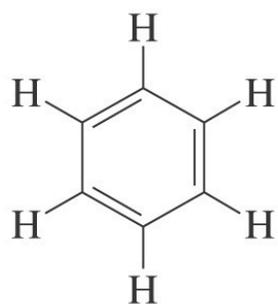


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Brominasi benzena



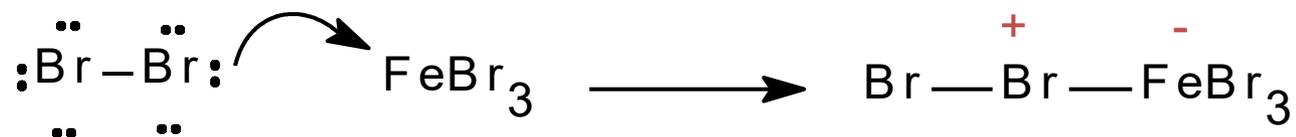
$$\Delta H^\circ = +8 \text{ kJ} \quad (+2 \text{ kcal})$$



$$\Delta H^\circ = -45 \text{ kJ} \quad (-10.8 \text{ kcal})$$

bromobenzene  
(80%)

# Mekanisme brominasi benzena: Tahap 1

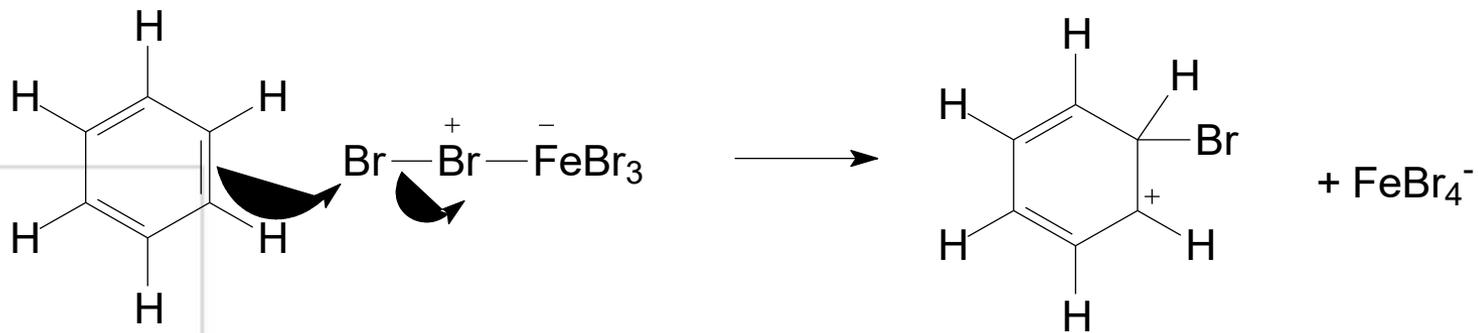


(stronger electrophile than Br<sub>2</sub>)

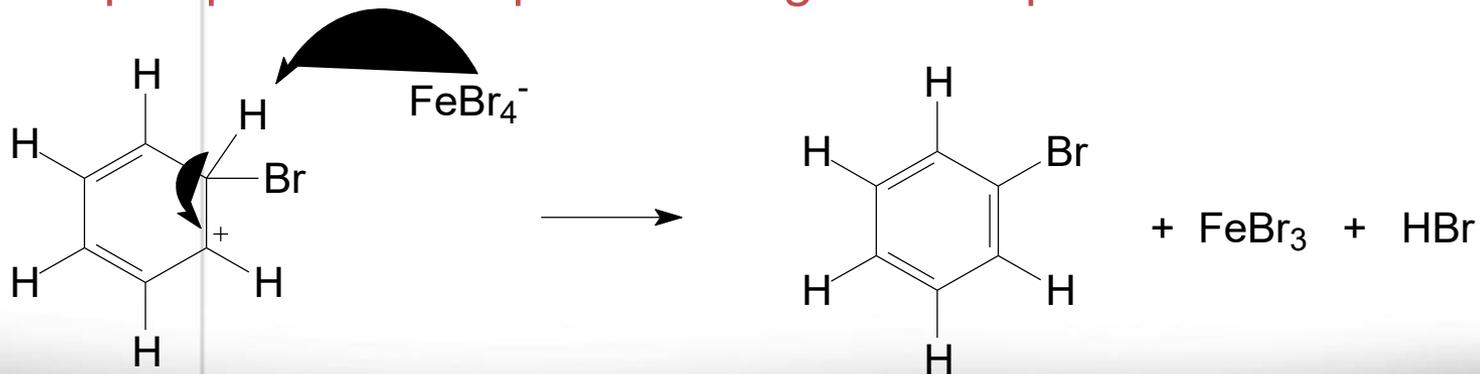
- Sebelum substitusi aromatik elektrofilik dapat terjadi, elektrofil harus diaktivasi terlebih dahulu.
- Untuk tujuan itu, dapat digunakan katalis asam Lewis kuat seperti FeBr<sub>3</sub>.

# Mekanisme brominasi benzena: Tahap 2 dan 3

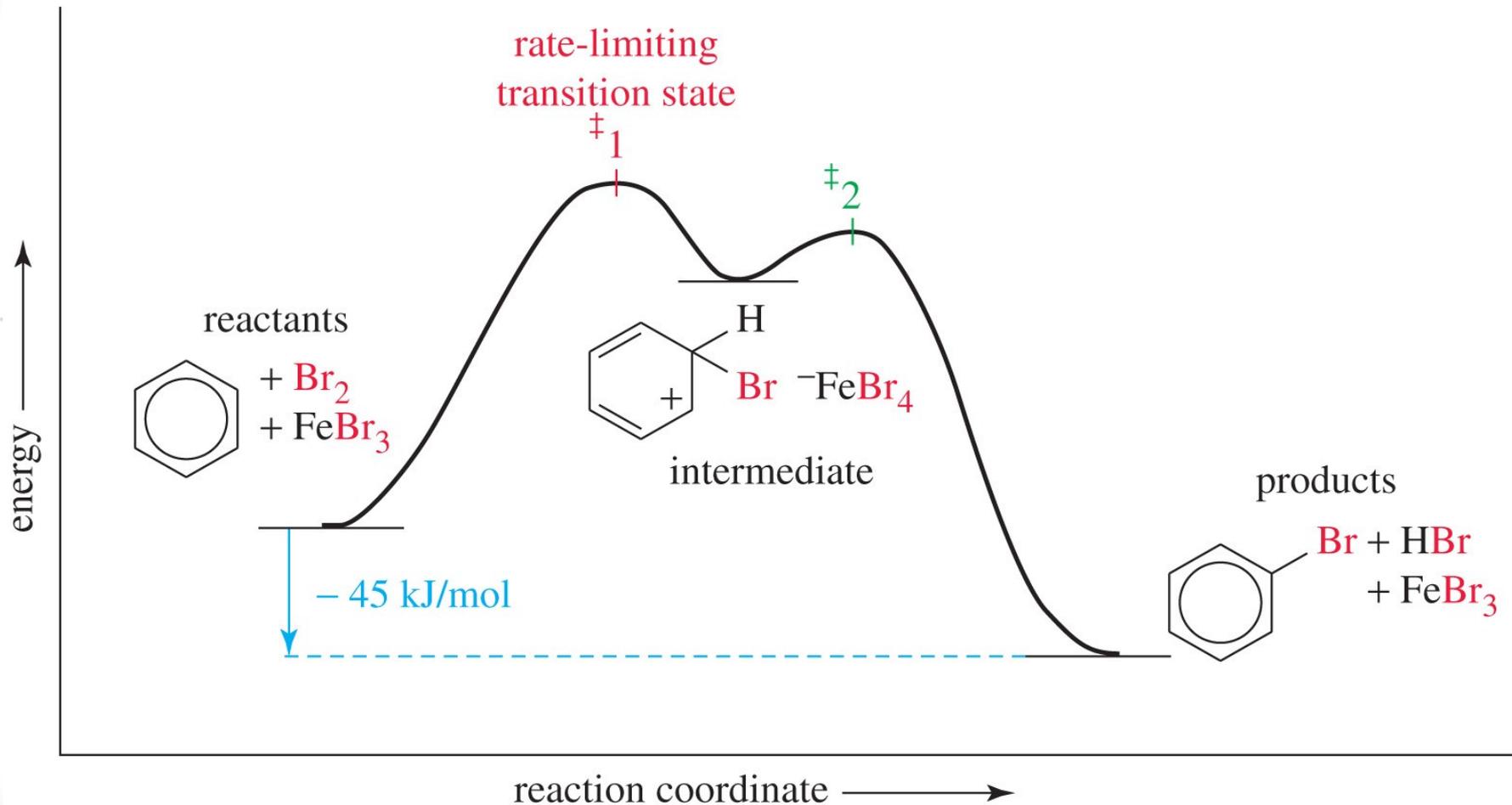
Tahap 2: serangan elektrofil dan pembentukan kompleks sigma.



Tahap 3: pelepasan suatu proton menghasilkan produk.



# Diagram energi brominasi



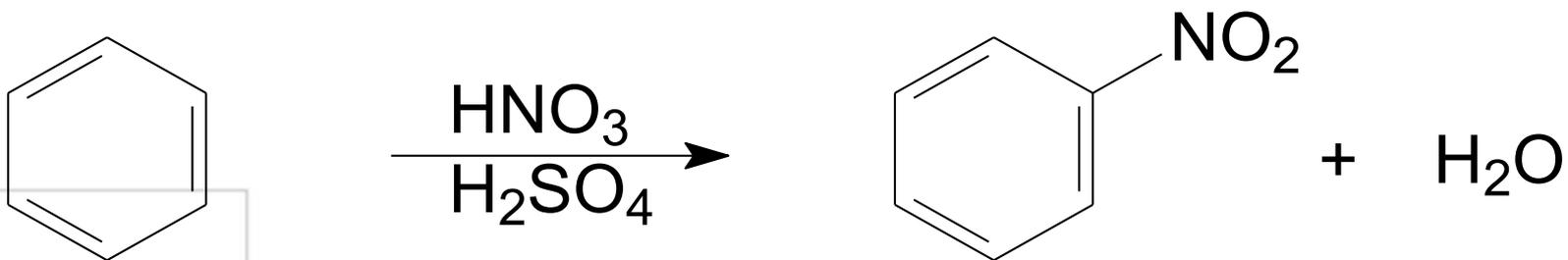
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Klorinasi dan iodinasi

- Klorinasi relatif sama dengan brominasi.  $\text{AlCl}_3$  paling sering digunakan sebagai katalis, namun  $\text{FeCl}_3$  tidak dapat digunakan dalam reaksi ini.
- Iodinasi membutuhkan reduktor asam, seperti asam nitrat, untuk menghasilkan kation iodida.

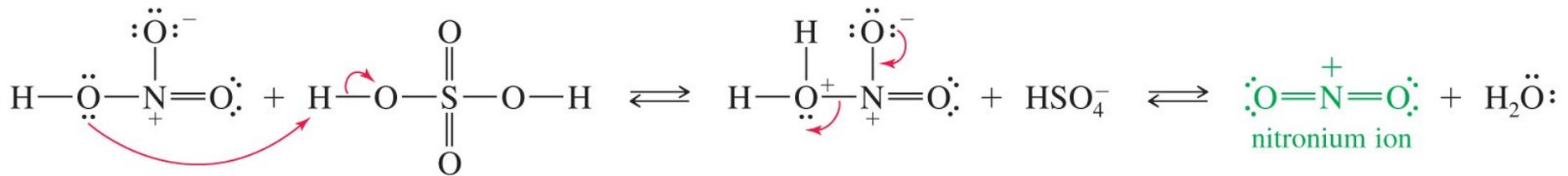


# Nitrasi benzena

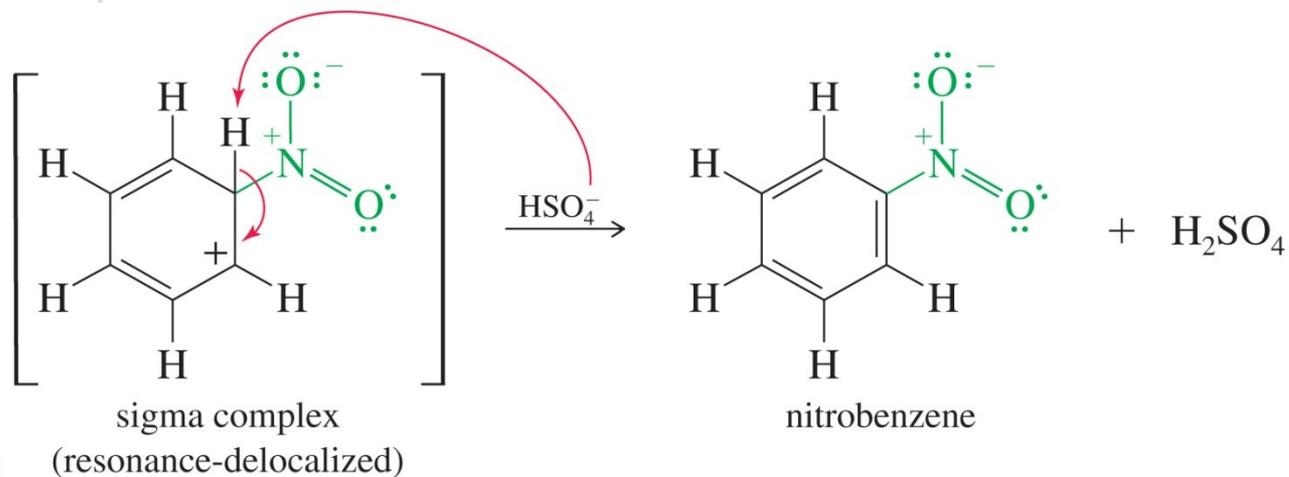


- Dalam reaksi ini, asam sulfat berperan sebagai katalis, yang memungkinkan reaksi terjadi dengan lebih cepat pada suhu yang relatif rendah.
- $\text{HNO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beraksi bersama membentuk elektrofil dalam reaksi ini: ion nitronium ( $\text{NO}_2^+$ ).

# Mekanisme nitrasi benzena

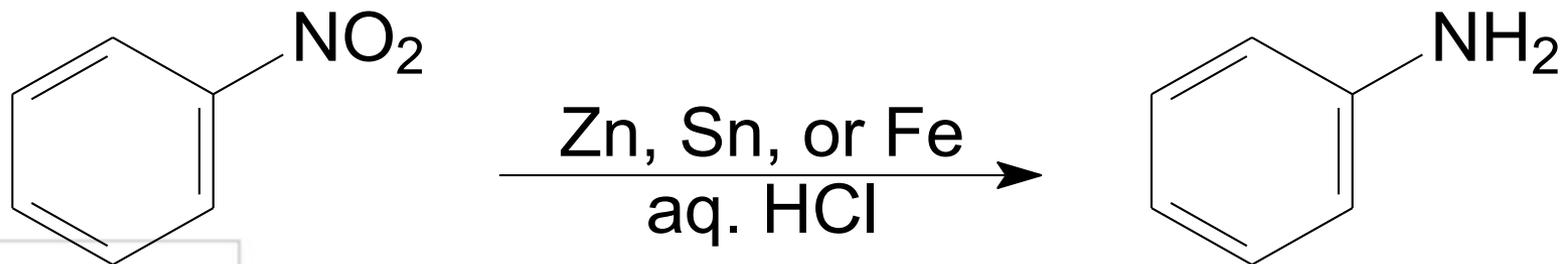


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.



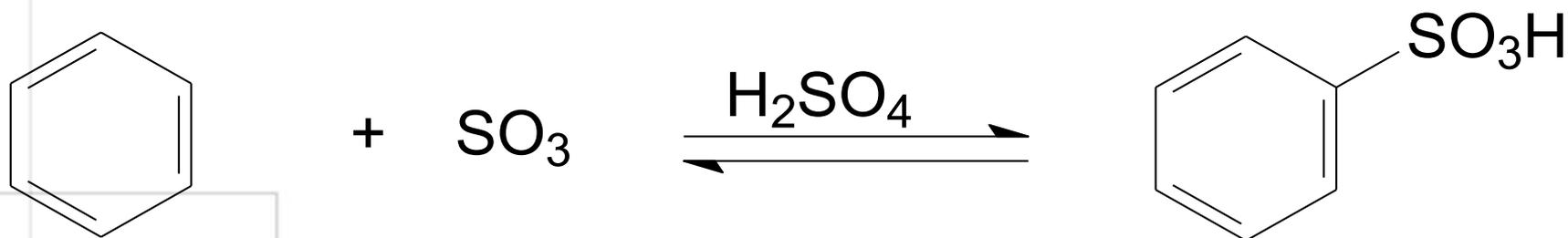
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Reduksi gugus nitro



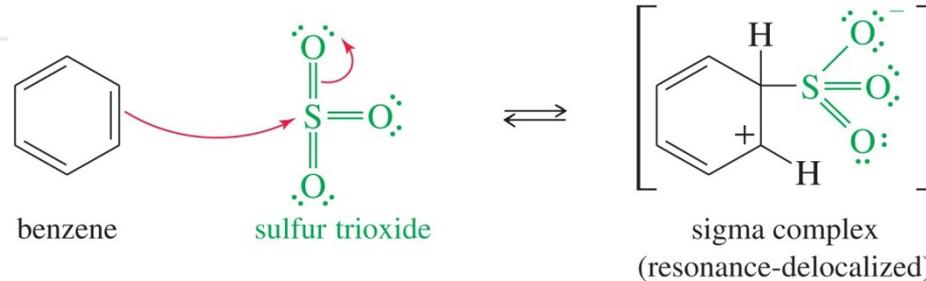
- Reaksi nitrobenzena dengan zink, timah, atau besi dalam asam encer akan mereduksi gugus nitro menjadi amina.
- Metode ini merupakan metode penambahan gugus amina pada cincin benzena yang paling sering digunakan.

# Sulfonasi benzena

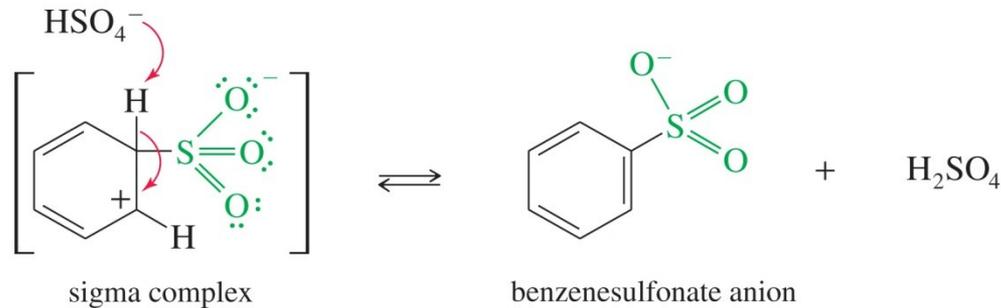


- Sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ) digunakan sebagai elektrofil dalam reaksi ini.
- campuran 7%  $\text{SO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  biasanya digunakan dan sering disebut sebagai asam sulfat beruap.
- gugus  $-\text{SO}_3\text{H}$  yang ditambahkan disebut gugus sulfonat.

# Mekanisme sulfonasi



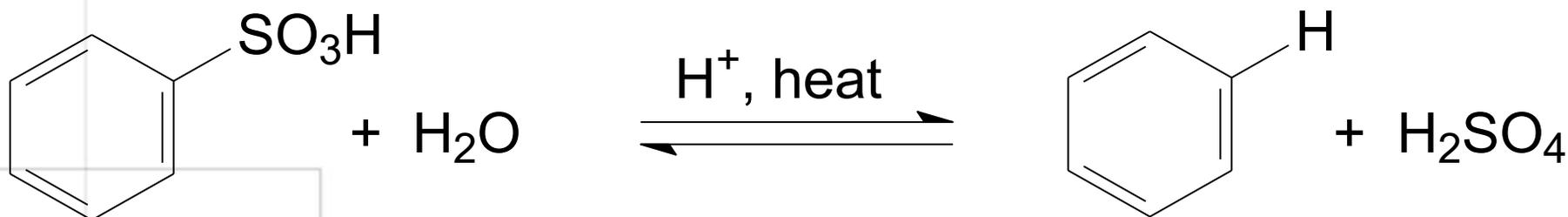
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

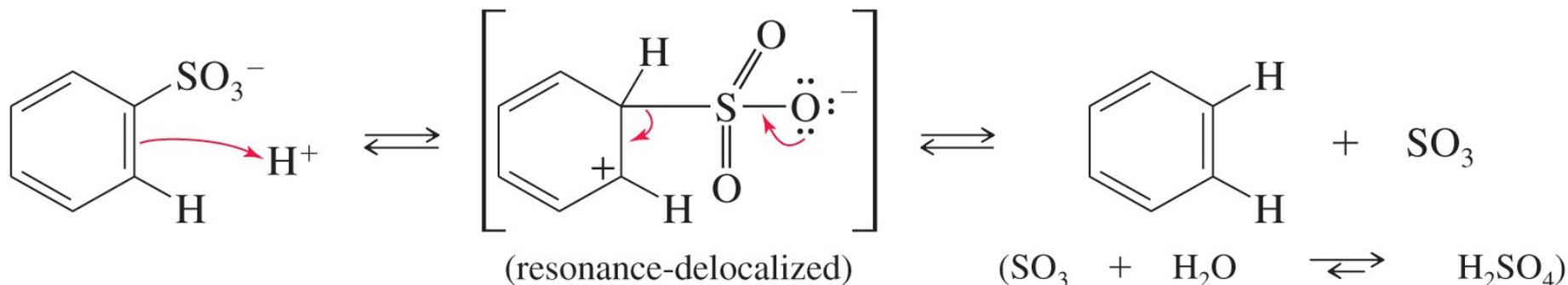
- Benzena menyerang sulfur trioksida membentuk kompleks sigma.
- Pelepasan proton pada karbon tetrahedral dan protonasi kembali oksigen menghasilkan asam benzenesulfonat.

# Reaksi desulfonasi



- Reaksi sulfonasi merupakan reaksi yang reversibel.
- Gugus asam sulfonat dapat dilepaskan dari cincin aromatik dengan memanaskan senyawa ini dalam suatu asam sulfat encer.

# Mekanisme desulfonasi



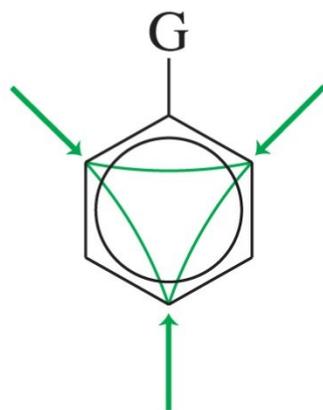
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Dalam reaksi desulfonasi, satu proton (elektrofil) mengadisi cincin a proton adds to the ring, dan melepaskan sulfor trioksida menghasilkan benzena.

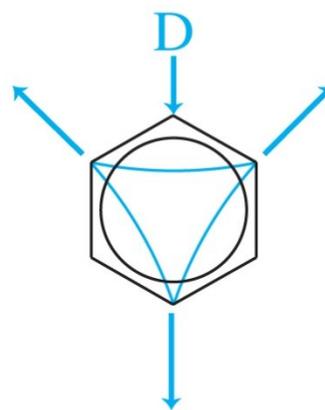
# Gugus Aktivator dan deaktivator

electron-donating

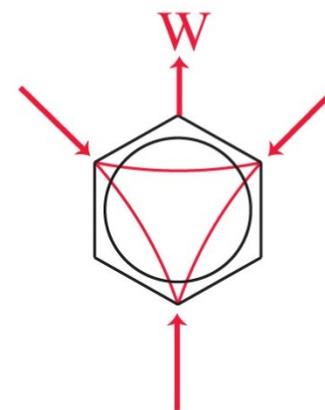
electron-withdrawing



ortho and para most strongly affected



activated



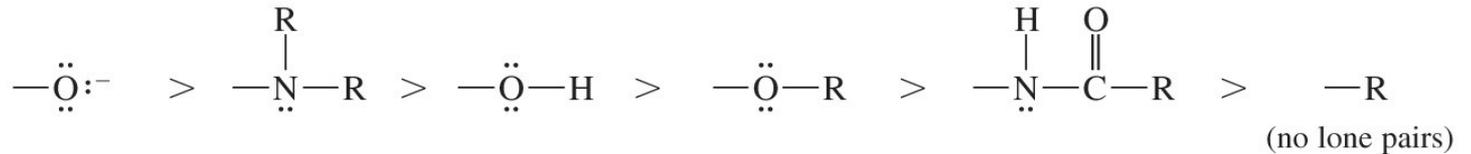
deactivated

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

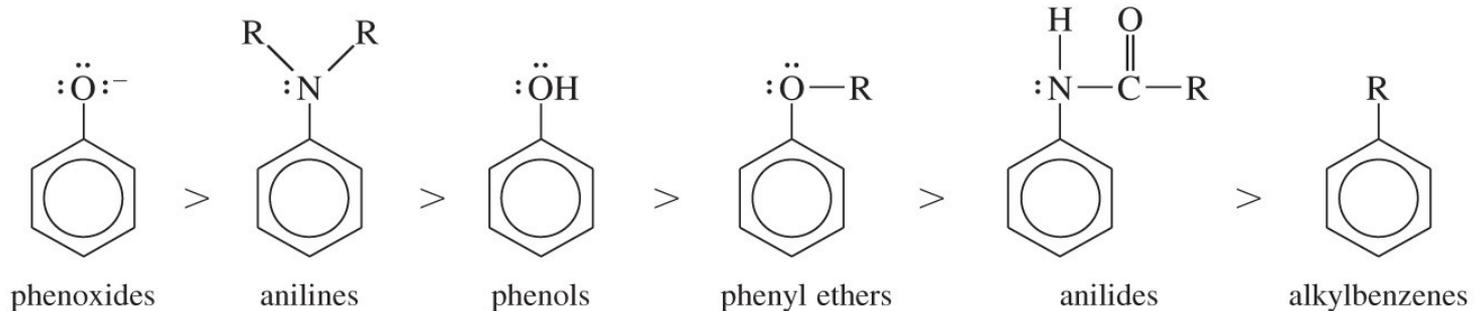
- Jika substituen pada cincin merupakan gugus pendonor elektron, posisi orto dan para dari cincin benzena akan teraktivasi.
- Jika substituen tsb merupakan gugus penarik elektron, maka posisi orto dan para akan di deaktivasi.

# Beberapa contoh gugus aktivator

Groups

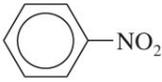
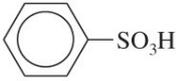
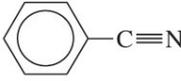
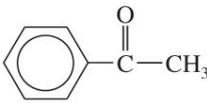
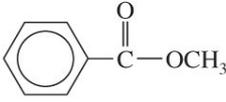
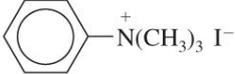


Compounds

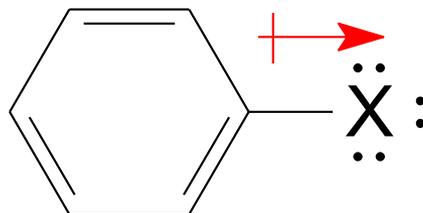


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Beberapa contoh gugus deaktivator

Group	Resonance Forms	Example
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{+} \\ \text{N} \\ \text{O}^- \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{+} \\ \text{N} \\ \text{O}^- \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array} \right]$	 nitrobenzene
$-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonic acid	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{S} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{O}^- \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{+} \\ \text{S} \\ \text{O}^- \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{S} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{O}^- \\ \text{H} \end{array} \right]$	 benzenesulfonic acid
$-\text{C}\equiv\text{N}$ : cyano	$\left[ \text{C}\equiv\text{N} \longleftrightarrow \text{C}=\text{N}^+ \right]$	 benzonitrile
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R} \end{array}$ ketone or aldehyde	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{+} \\ \text{C}-\text{R} \end{array} \right]$	 acetophenone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ ester	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{+} \\ \text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array} \right]$	 methyl benzoate
$-\text{NR}_3^+$ quaternary ammonium	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{+} \\ \text{N} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{array}$	 trimethylanilinium iodide

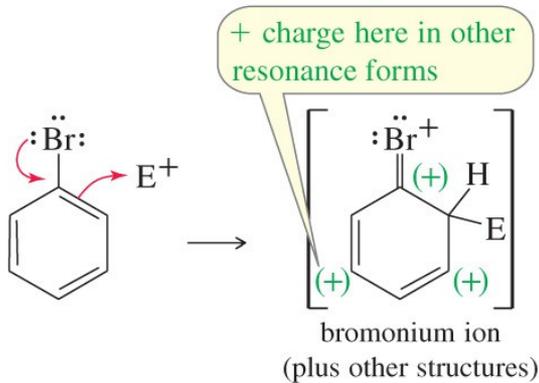
# Halogen merupakan deaktivator



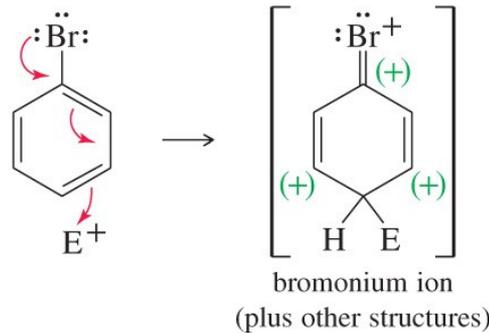
- **Efek induktif:** halogen dapat mendeaktivasi cincin benzena karena memiliki elektronegatifitas yang cukup tinggi sehingga dapat menarik kerapatan elektron dari cincin melalui ikatan sigma.

# Halogen merupakan pengarah orto dan para

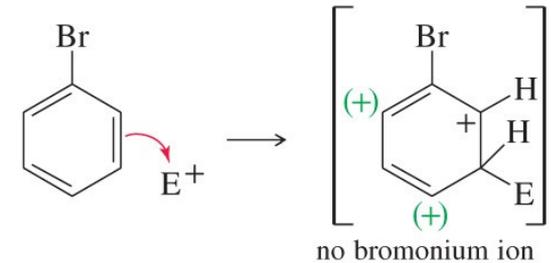
*Ortho attack*



*Para attack*



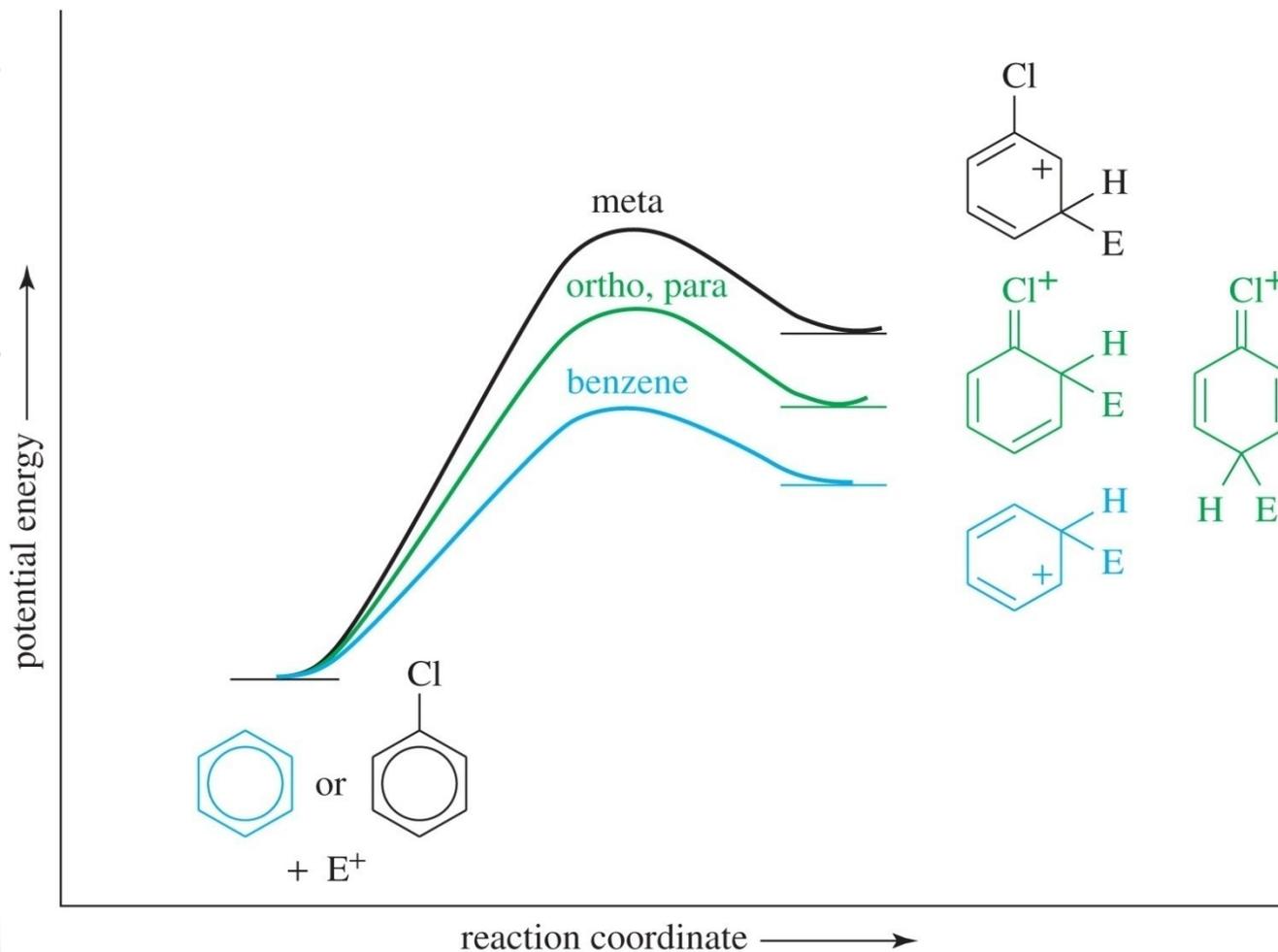
*Meta attack*



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- **Efek resonansi:** pasangan elektron bebas pada halogen dapat digunakan untuk menstabilkan kompleks sigma melalui efek resonansi.

# Diagram energi



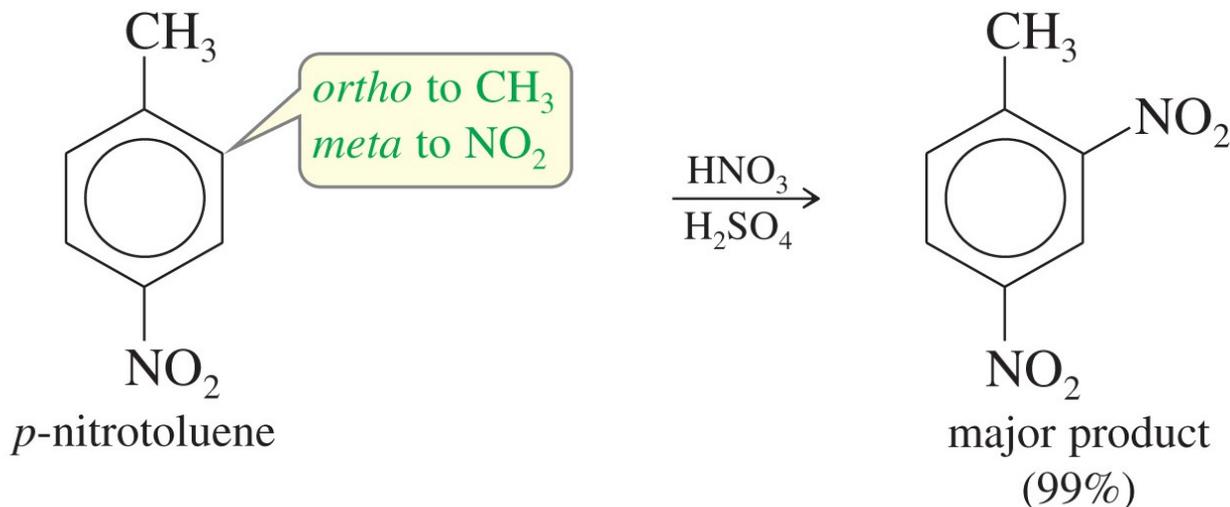
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

# Rangkuman efek gugus fungsi pada cincin benzena

$\pi$ Donors	$\sigma$ Donors	Halogens	Carbonyls	Other
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ $-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	$-\text{R}$ alkyl   aryl (weak pi donor)	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{NO}_2$ $-\text{NR}_3^+$
ortho, para-directing		meta-directing		
← ACTIVATING		DEACTIVATING →		

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

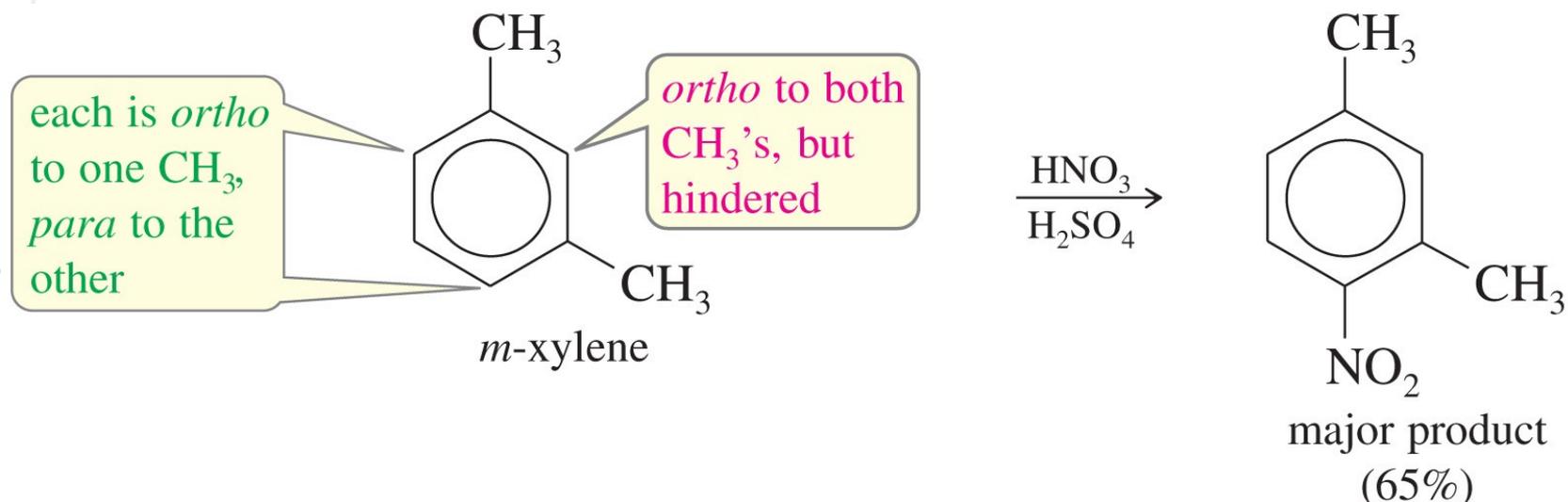
# Efek substituen ganda



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

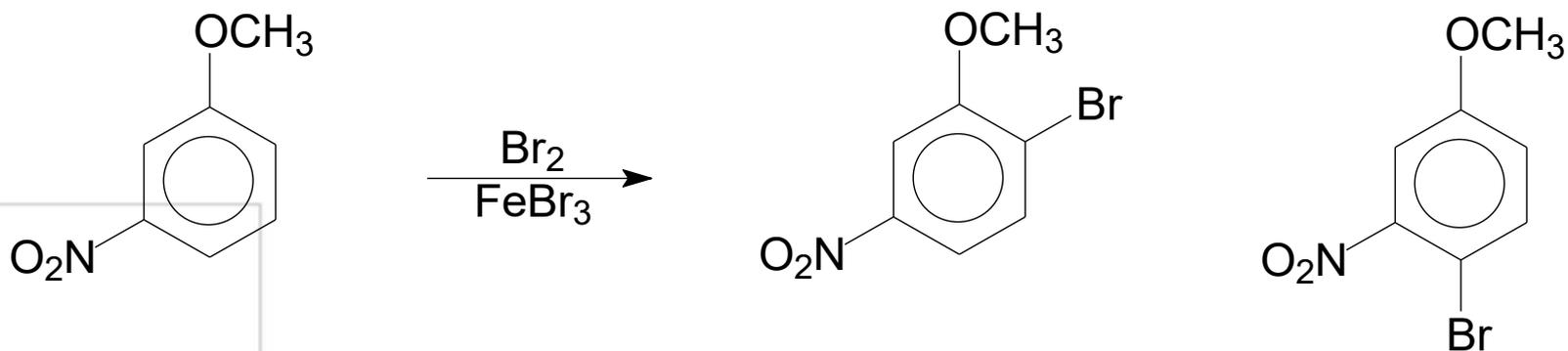
- Efek pengarah dari dua atau lebih gugus dapat memperkuat efek satu sama lain.

# Efek substituen ganda (Lanjutan)



- Posisi antara dua gugus di posisi 1 dan 3 biasanya kurang reaktif karena terhalangi oleh gugus lain.

# Efek substituen ganda (Lanjutan)

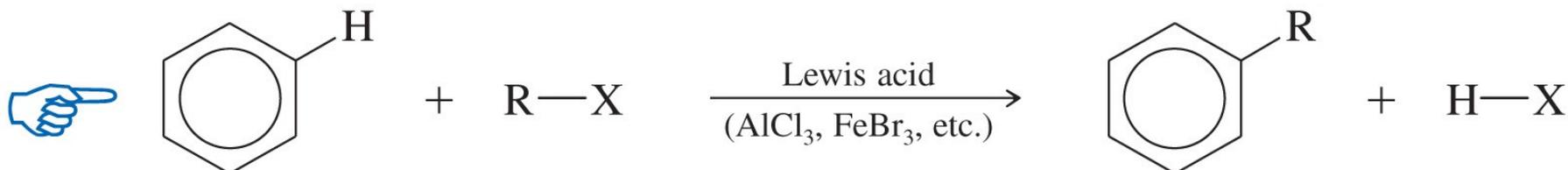


**Produk mayor yang diperoleh**

- Jika efek pengarah berlawanan satu sama lain, maka gugus pengaktivasi memiliki efek yang lebih dominan.

# Asilasi Friedel–Crafts

## *Friedel–Crafts alkylation*



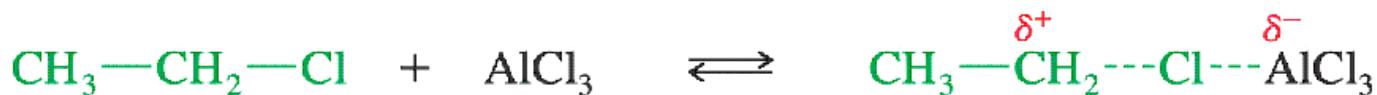
(X = Cl, Br, I)

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

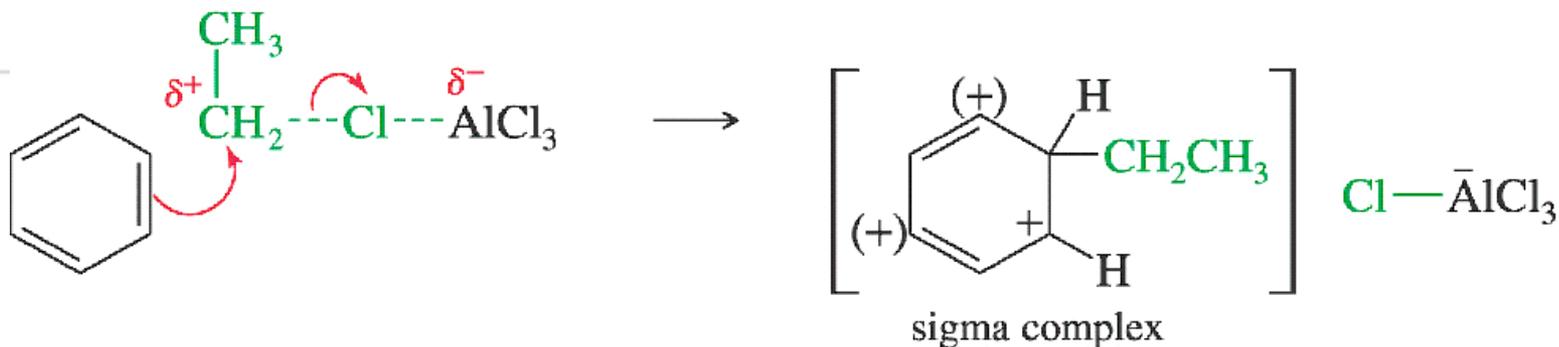
- Sintesis alkil benzena dari alkil halida dan asam lewis (biasanya  $\text{AlCl}_3$ )
- Reaksi alkil halida dan asam Lewis menghasilkan intermediet karbokation yang merupakan elektrofil.

# Mekanisme reaksi Friedel–Crafts

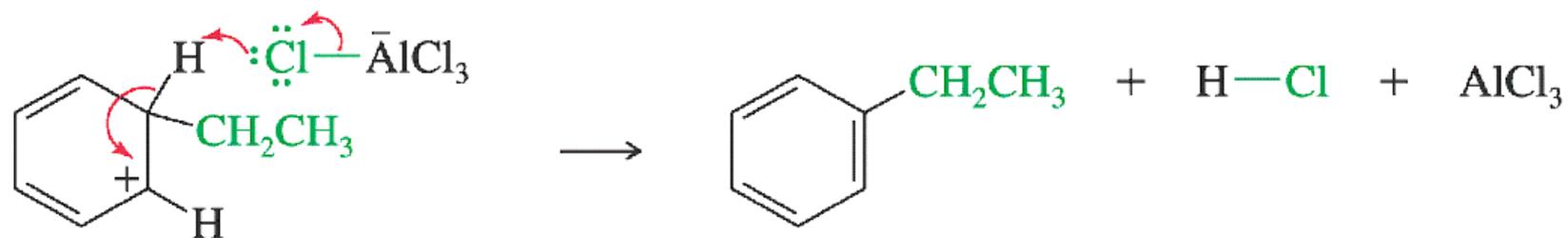
Tahap 1



Tahap 2

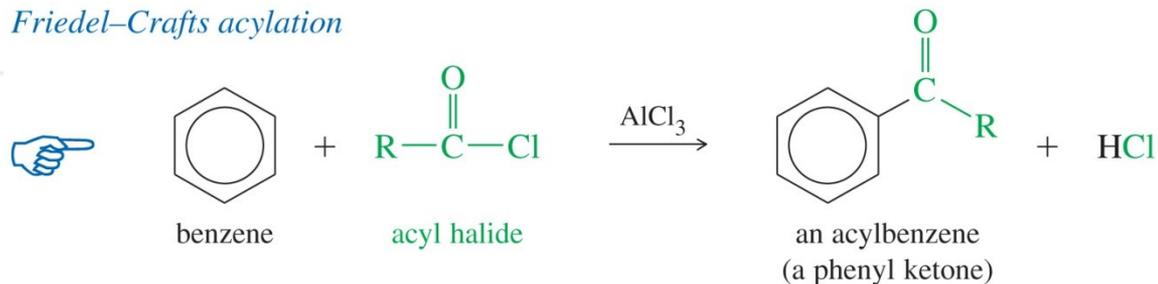


Tahap 3

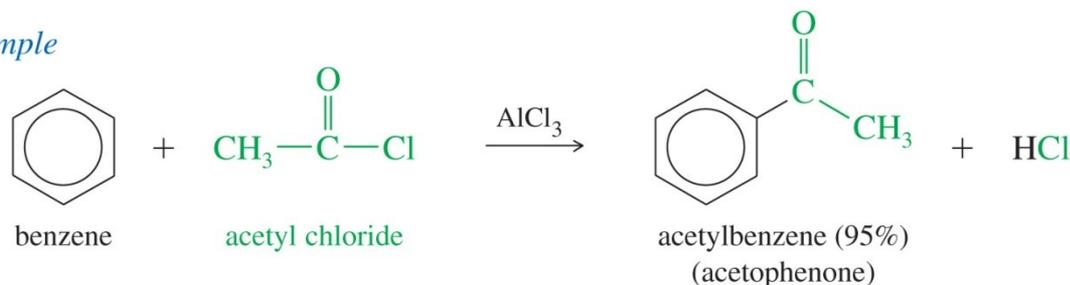


# Asilasi Friedel–Crafts

*Friedel–Crafts acylation*



*Example*

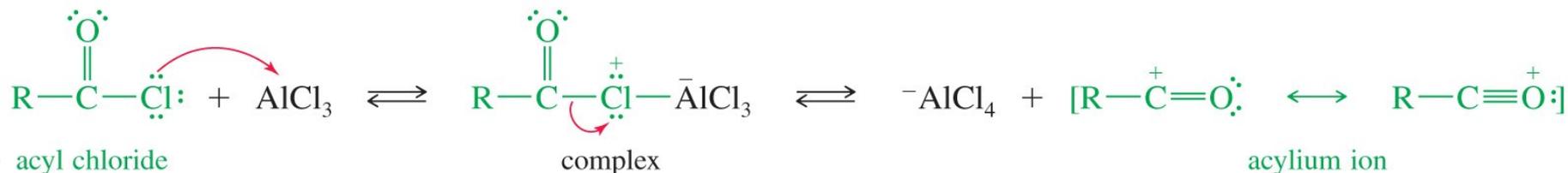


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Asil klorida dapat digunakan dalam reaksi asilasi cincin benzena.
- Produk yang dihasilkan berupa fenil keton biasanya kurang reaktif dibandingkan benzena.

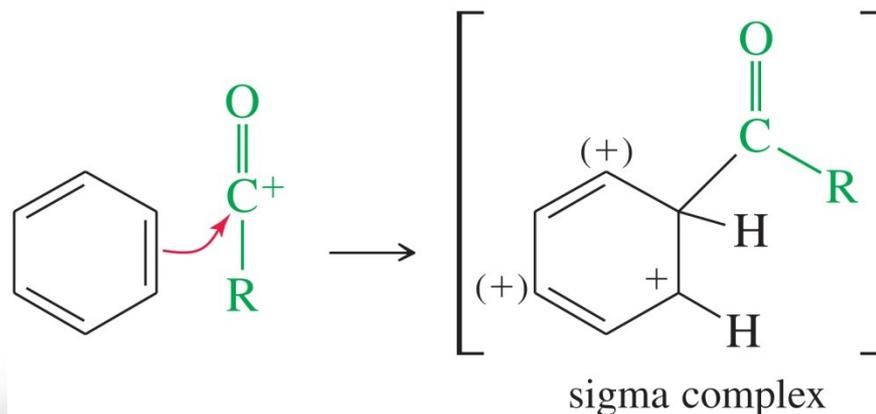
# Mekanisme Asilasi

Tahap 1: pembentukan ion asilium.



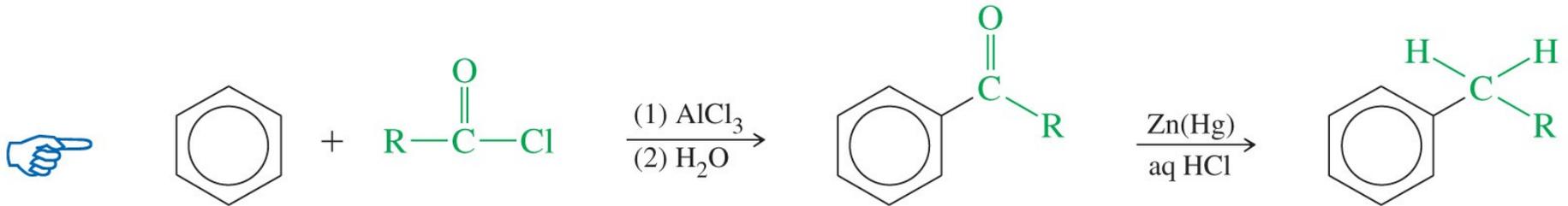
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 2: serangan elektrofil membentuk kompleks sigma.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

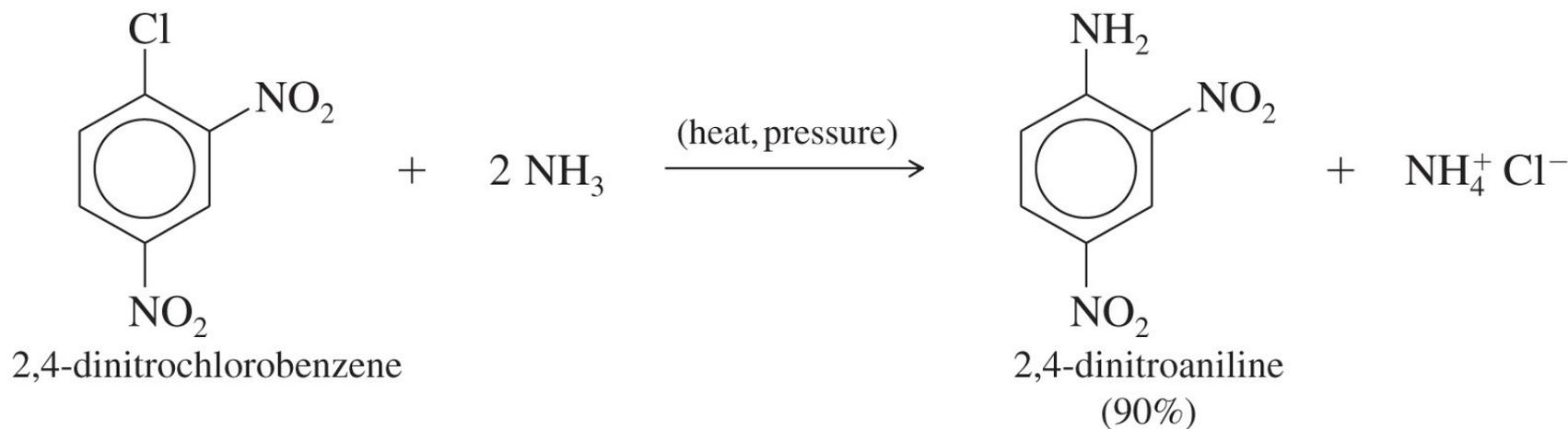
# Reduksi Clemmensen



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Reduksi **Clemmensen** merupakan suatu cara untuk mengubah asil benzena menjadi alkil benzena dengan mereaksikannya dengan larutan HCl dan amalgam Zink.

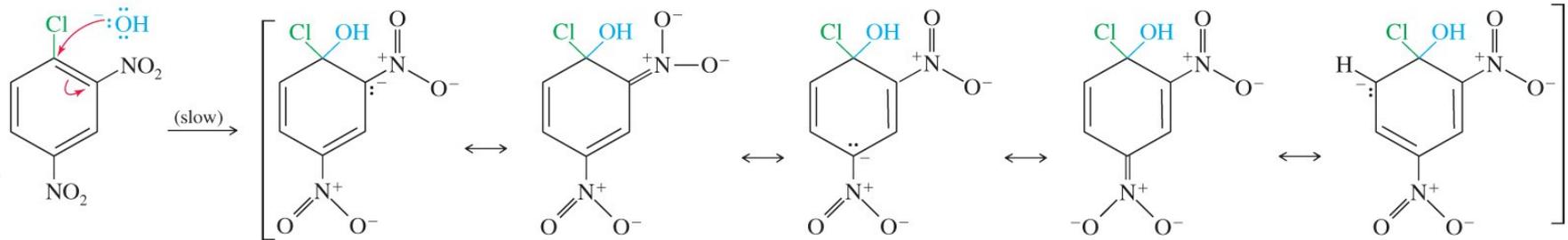
# Substitusi aromatik nukleofilik



- Suatu nukleofilik mensubstitusi suatu gugus pergi pada cincin benzena.
- Reaksi ini merupakan reaksi adisi-eliminasi.
- Substituen penarik elektron mengaktifkan cincin terhadap serangan nukleofil.

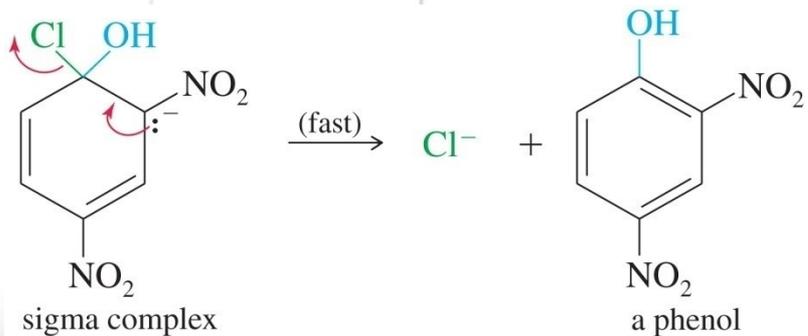
# Mekasime susbtitusi aromatik nukleofilik

**Tahap 1: serangan oleh hidroksida menghasilkan suatu kompleks terstabilisasi efek resonansi**



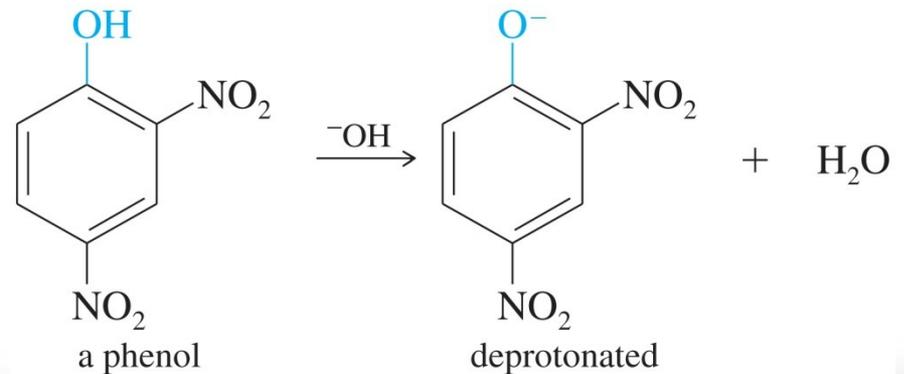
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

**Tahap 2: pelepasan klorida menghasilkan produk.**



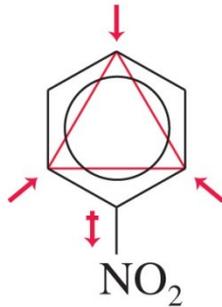
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

**Tahap 3: kelebihan basa mende protonasi produk.**

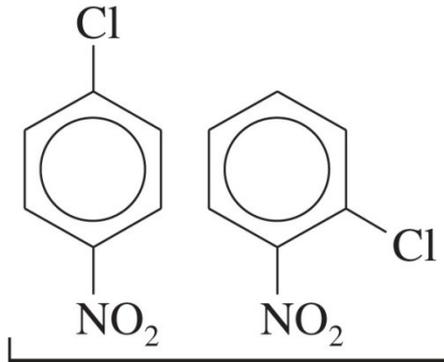


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

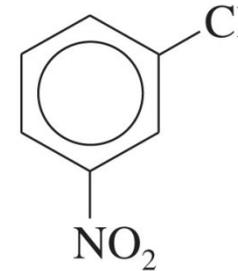
# Posisi teraktivasi



activates positions  
ortho and para



activated



not activated

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- Gugus nitro pada posisi orto dan para terhadap halogen menstabilkan intermediet (dan keadaan transisi mengarahkan ke produk)
- Gugus penarik elektron merupakan syarat penting agar reaksi ini dapat terjadi.

Sekian