



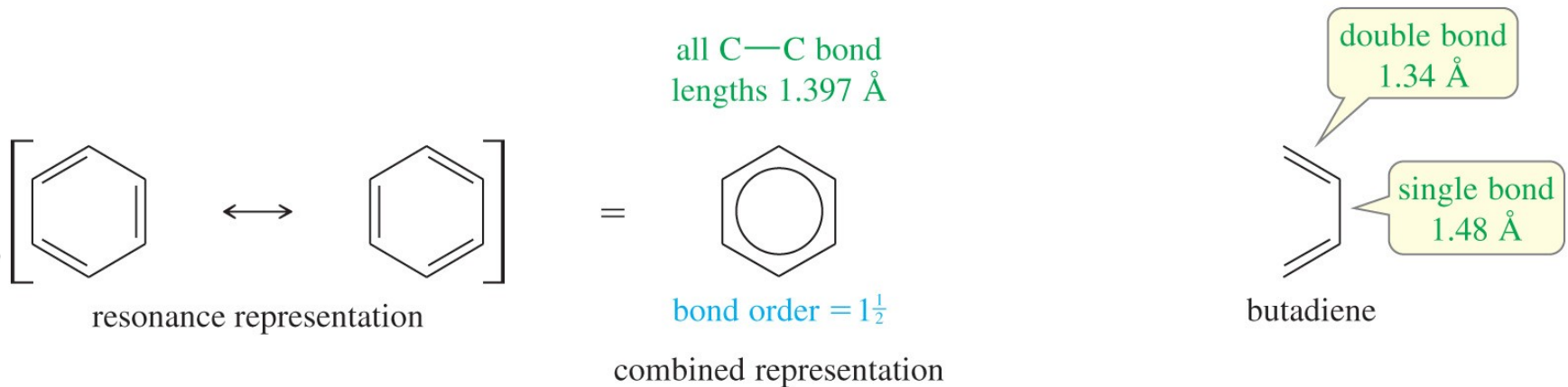
www.esaunggul.ac.id

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.

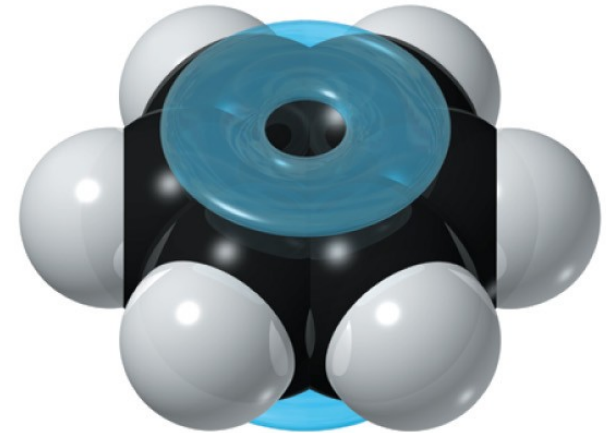
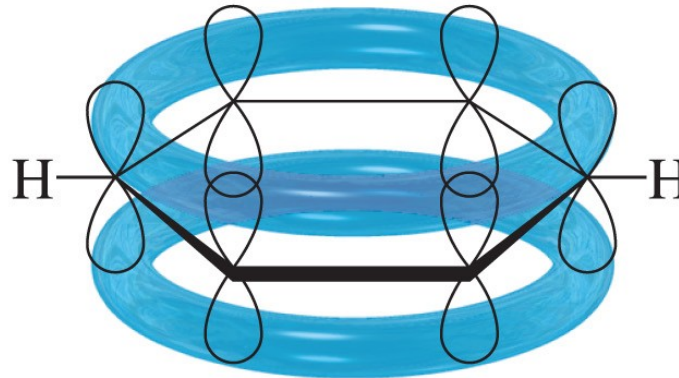
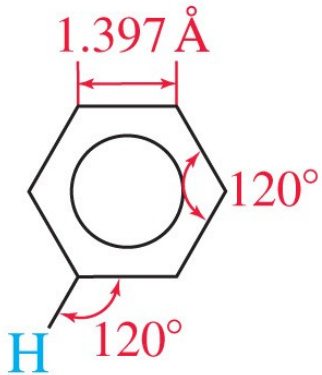
Struktur resonansi Benzena



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.

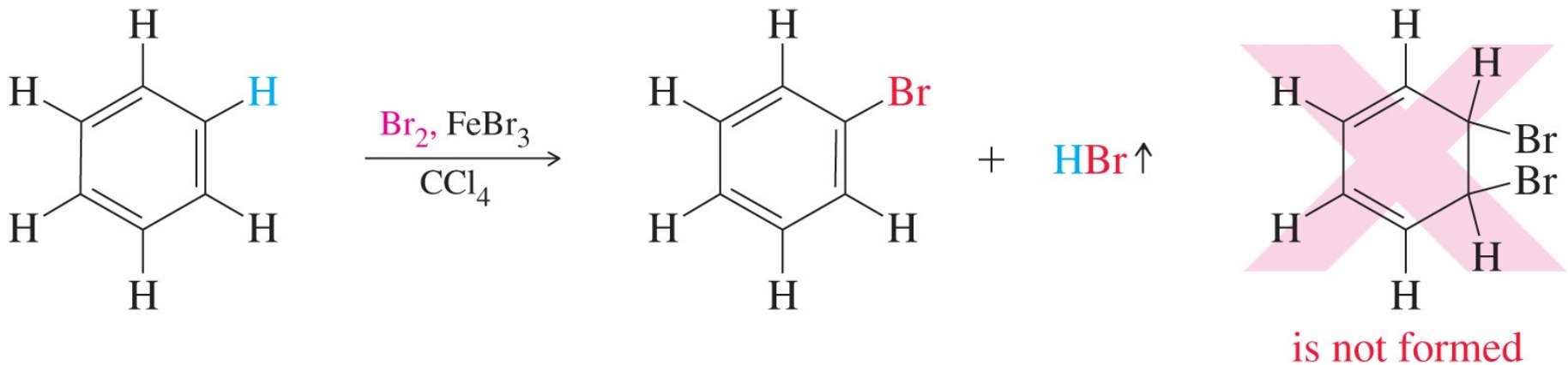
Struktur Benzena



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 FeBr_3 agar reaksi ini dapat berlangsung.
- Reaksi terjadi adalah substitusi hidrogen oleh bromin.
- Adisi Br_2 pada ikatan rangkap tidak teramati pada reaksi ini.

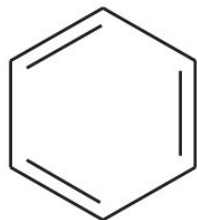
Energi Resonansi

- 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.

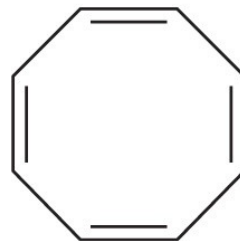
Anulena



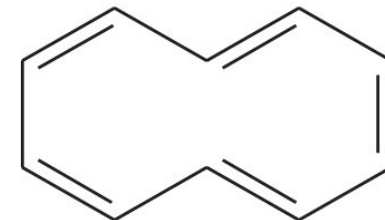
cyclobutadiene
[4]annulene



benzene
[6]annulene



cyclooctatetraene
[8]annulene



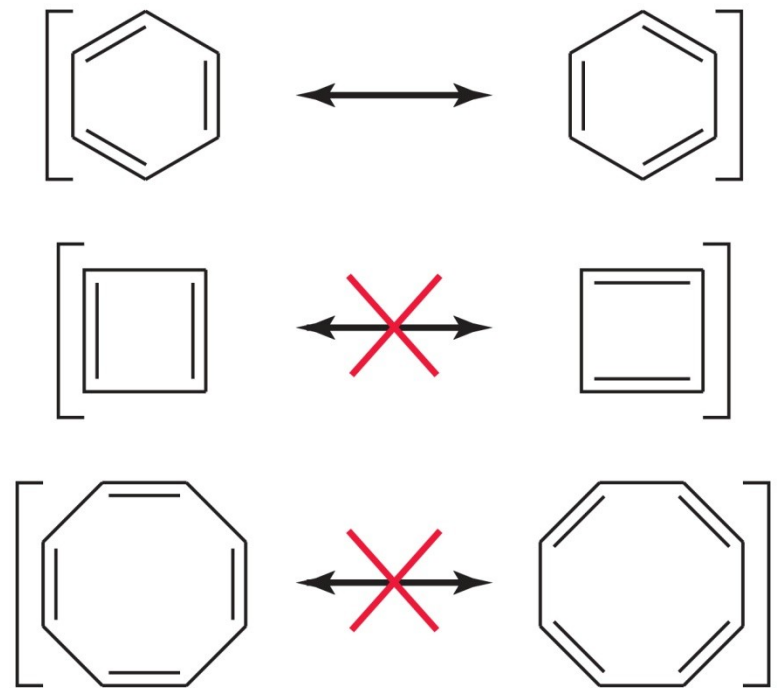
cyclodecapentaene
[10]annulene

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 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 sepanjang cincin harus dapat menurunkan energi elektroniknya.

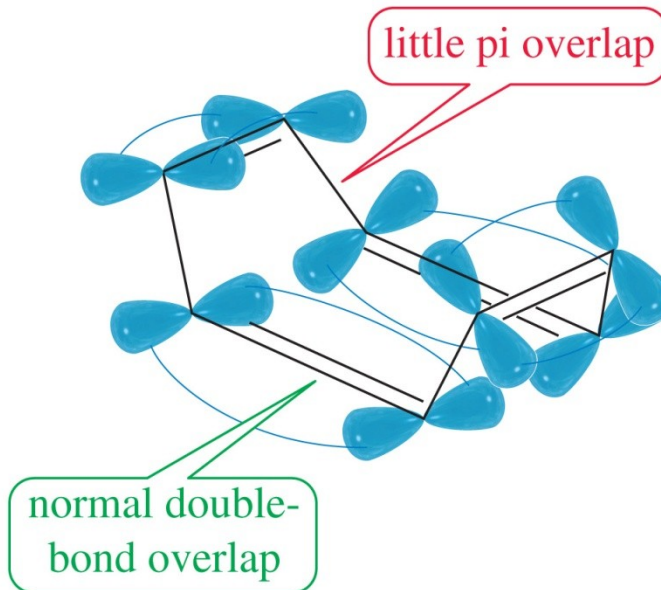
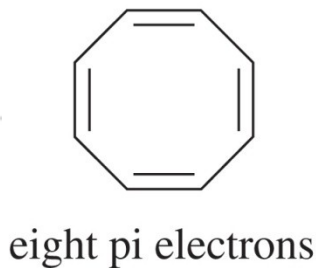
Anti-aromatik dan non-aromatik

- 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



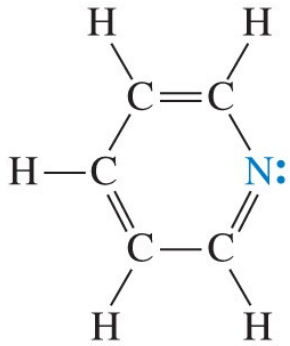
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

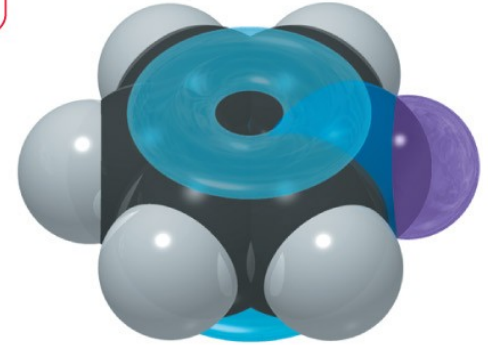
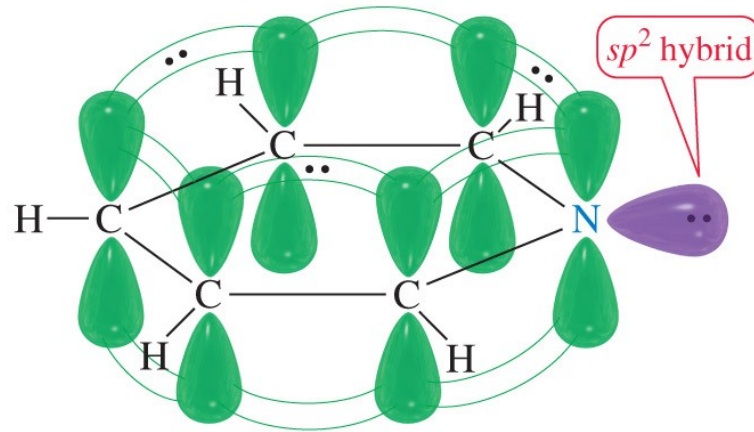
Anulena

- [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



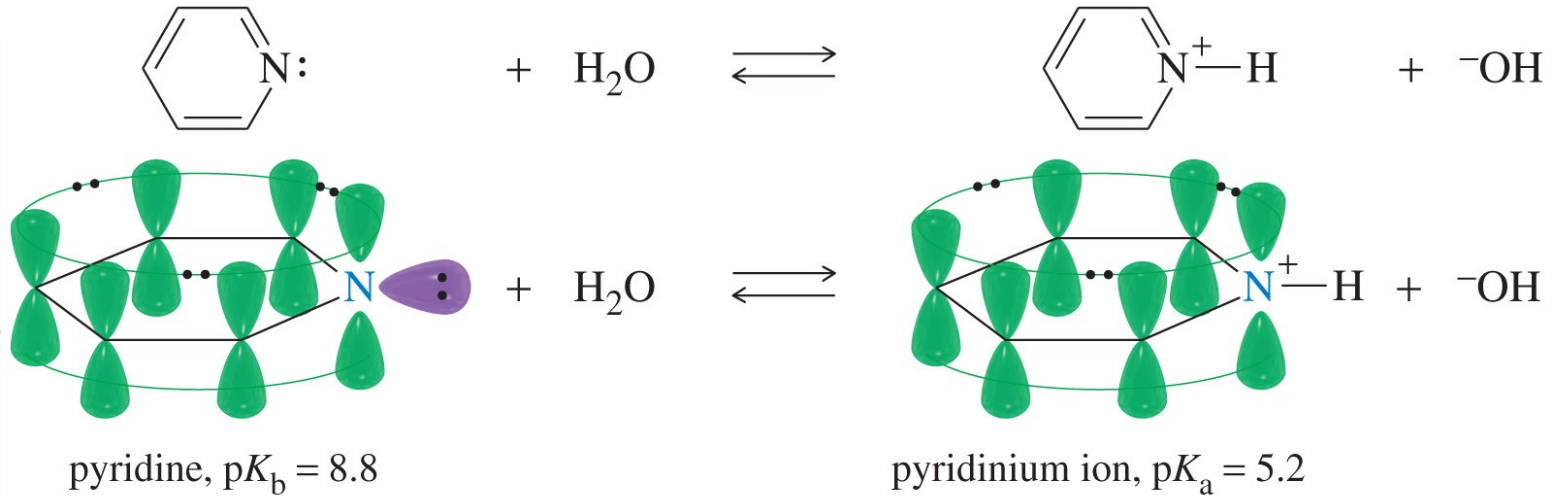
pyridine



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.

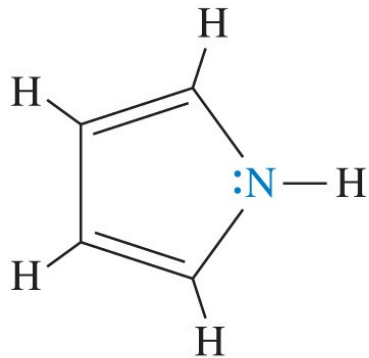
Piridina



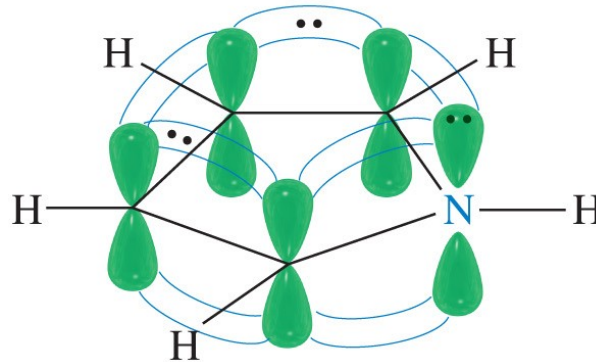
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

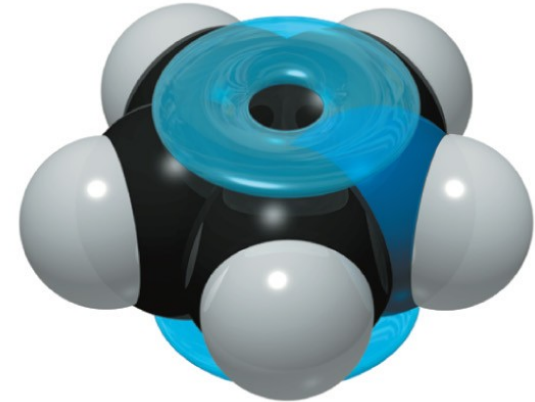
Sistem pi pirol



pyrrole



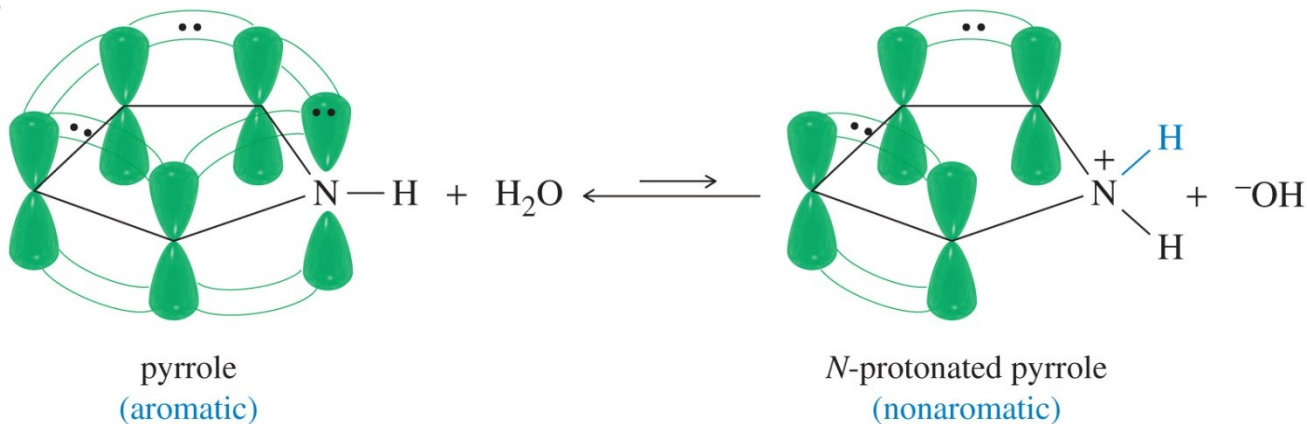
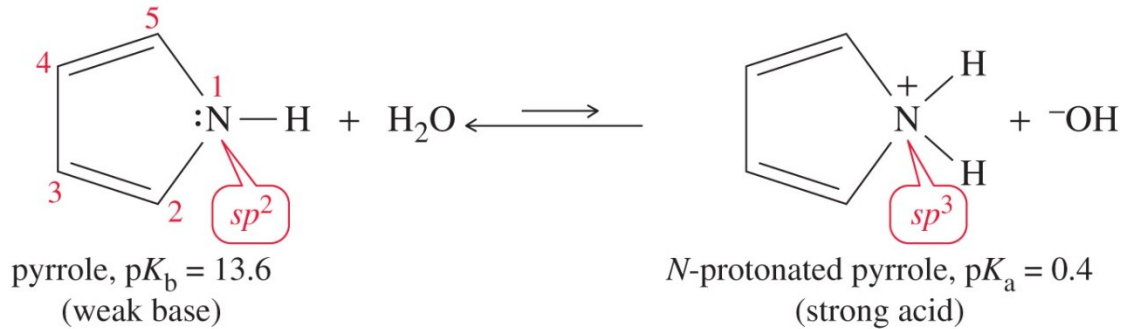
orbital structure of pyrrole
(six pi electrons, aromatic)



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 ($N = 1$).

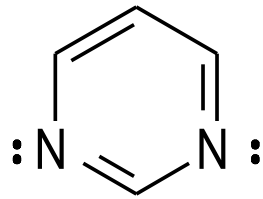
Pirol



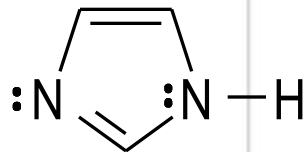
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

Basa atau nonbasa?

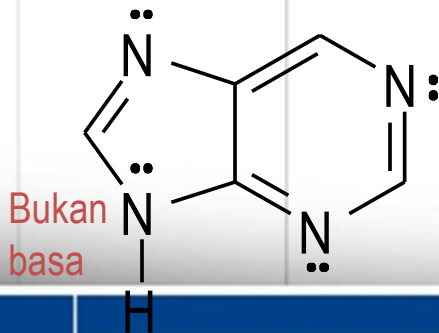


Pirimidin memiliki dua nitrogen basa.



Bukan basa

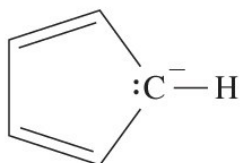
Imidazol memiliki satu nitrogen basa dan satu nitrogen nonbasa



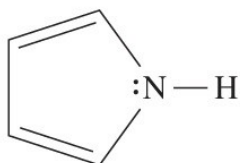
Bukan
basa

Purin hanya memiliki satu nitrogen nonbasa

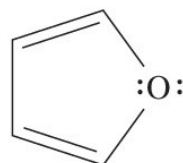
Heterosiklik lain



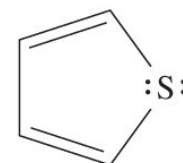
cyclopentadienyl anion



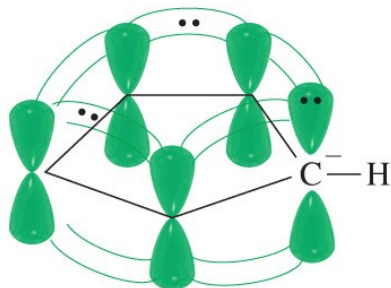
pyrrole



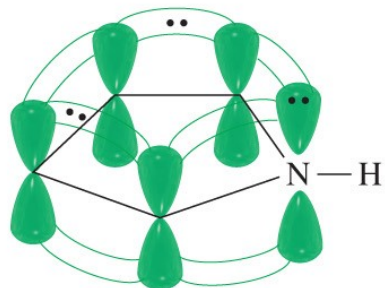
furan



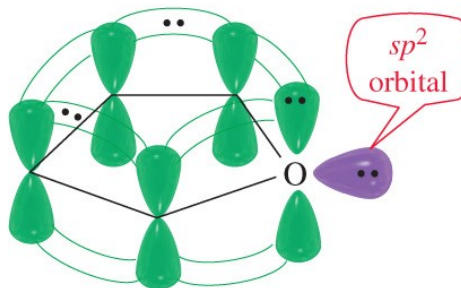
thiophene



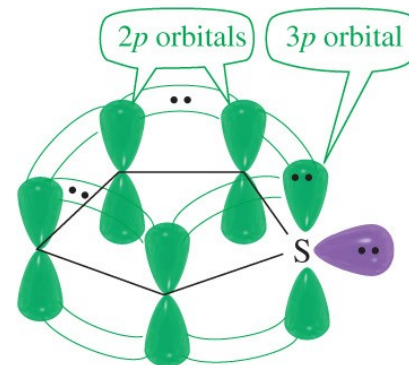
six pi electrons



six pi electrons



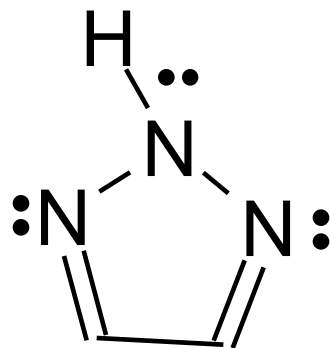
six pi electrons



six pi electrons

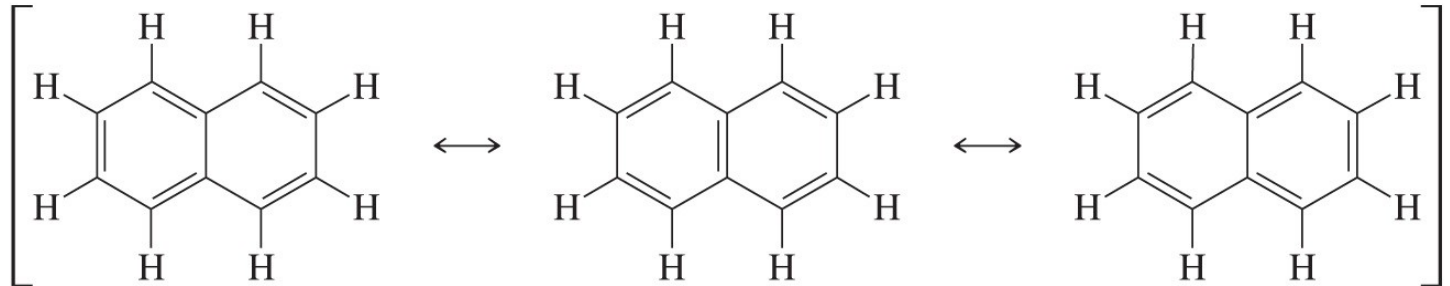
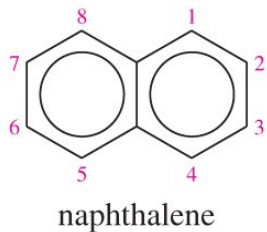
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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



Aromatik

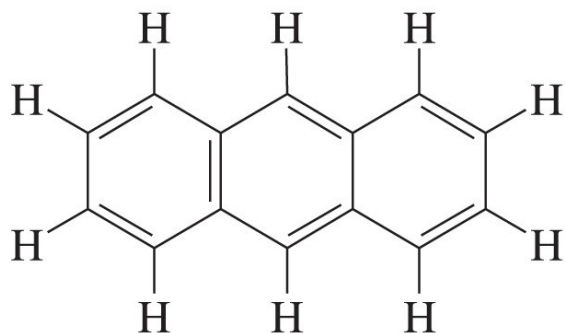
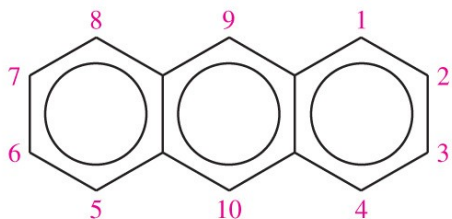
Naftalena



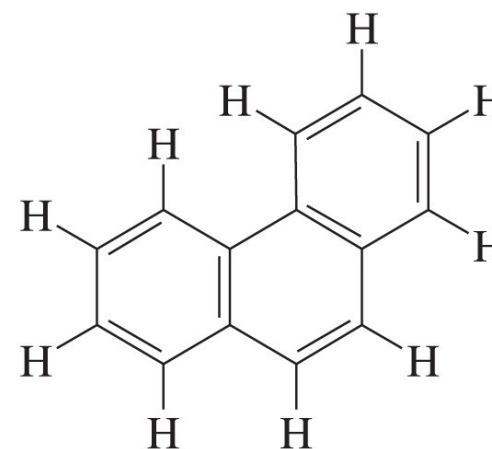
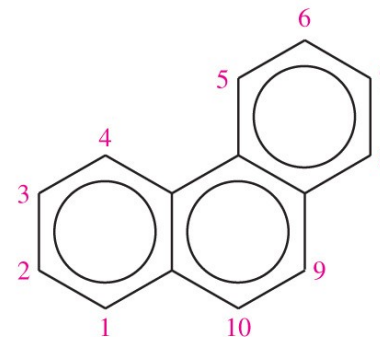
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

Hidrokarbon cincin terfusi



anthracene

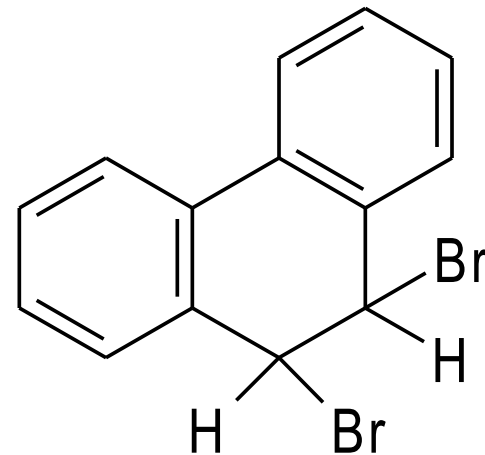
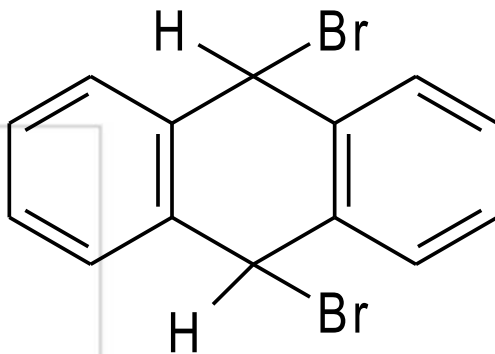


phenanthrene

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

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

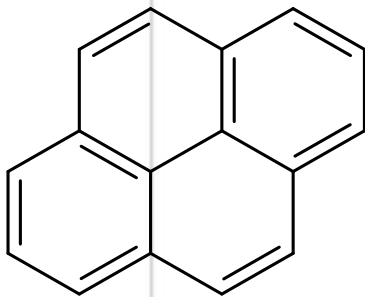
Hidrokarbon aromatik polinuklir



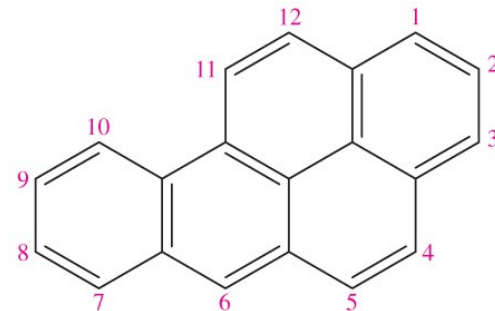
- Semakin besar jumlah cincin aromatik, semakin rendah energi resonansinya, sehingga hidrokarbon aromatik polinuklir yang besar akan lebih mudah diadisi oleh Br_2 .

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.

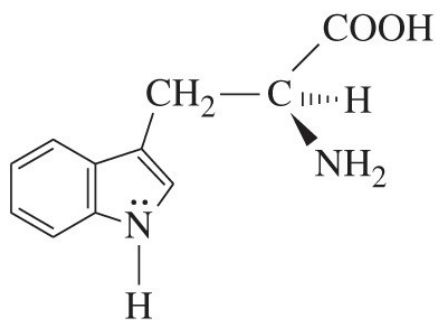


pirena

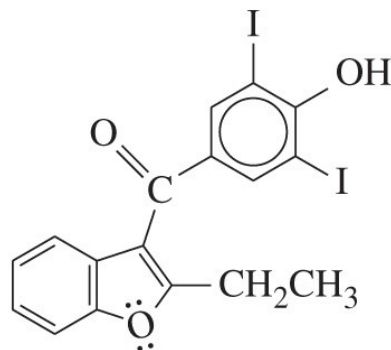


benzo[a]pyrene

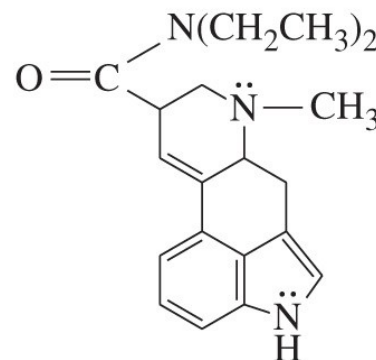
Senyawa heterosiklik terfusi



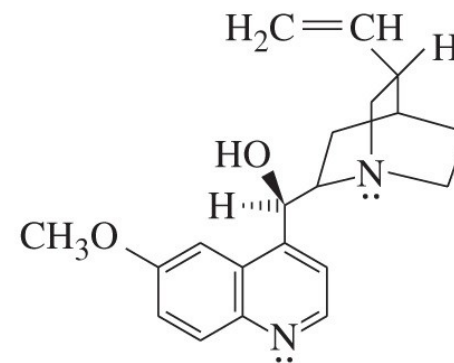
L-tryptophan, an amino acid



benziodarone, a vasodilator



LSD, a hallucinogen

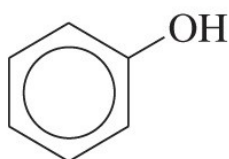


quinine, an antimalarial drug

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Banyak dijumpai di alam, dan sering disintesis untuk obat.

Nama umum untuk senyawa turunan benzena

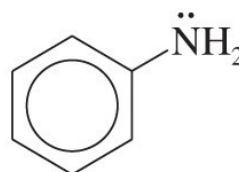


common name:

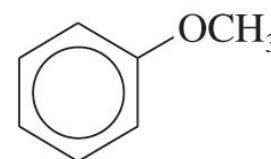
phenol
(benzenol)



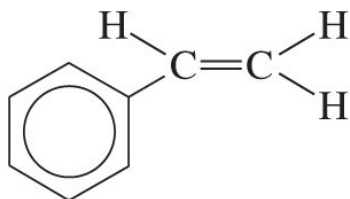
toluene
(methylbenzene)



aniline
(benzenamine)

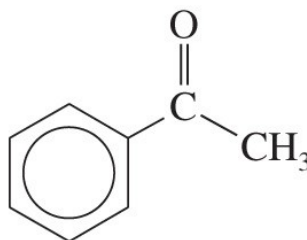


anisole
(methoxybenzene)

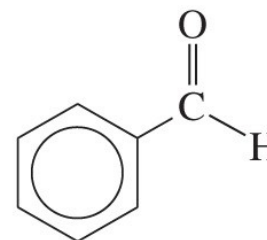


common name:

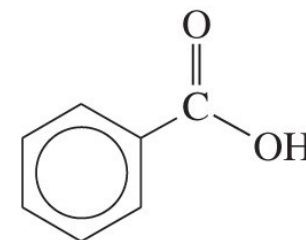
styrene
(vinylbenzene)



acetophenone
(methyl phenyl ketone)



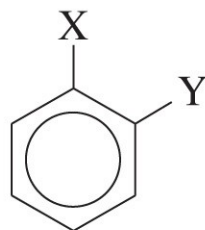
benzaldehyde



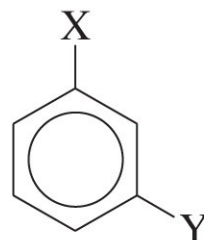
benzoic acid

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

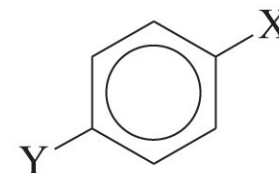
Benzena dengan dua substituen



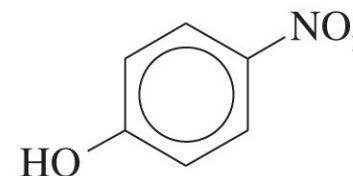
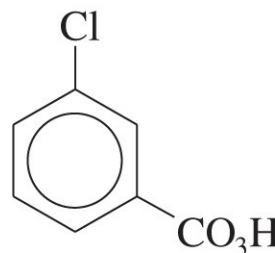
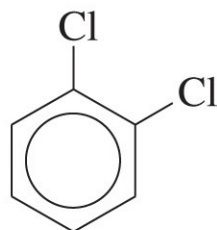
1,2 or ortho



1,3 or meta



1,4 or para



common name:

o-dichlorobenzene

m-chloroperoxybenzoic acid

p-nitrophenol

IUPAC name:

1,2-dichlorobenzene

3-chloroperoxybenzoic acid

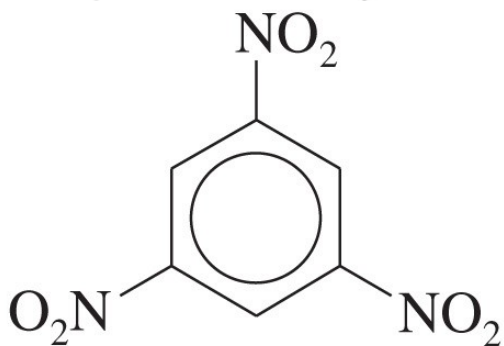
4-nitrophenol

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

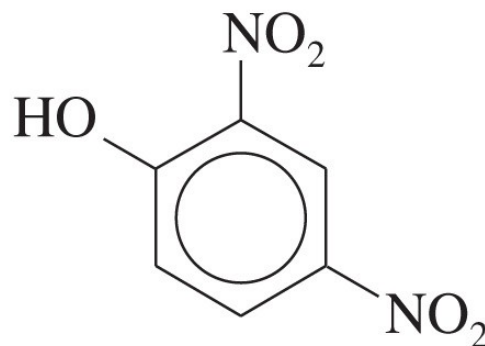
- Angka juga bisa digunakan untuk mengidentifikasi hubungan antara gugus dimana orto merupakan substituen pada posisi 1,2; meta pada posisi 1,3; dan para pada posisi 1,4.

Benzena dengan tiga substituen atau lebih

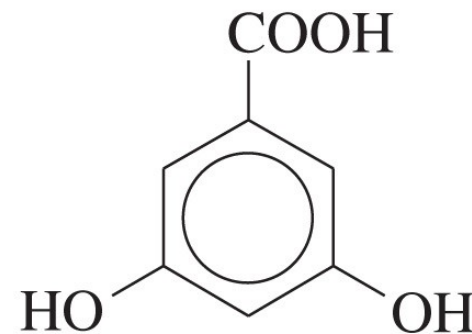
Gunakan nomor yang terkecil untuk tiap gugus. Gunakan karbon yang memiliki gugus fungsi prioritas sebagai nomor 1.



1,3,5-trinitrobenzene



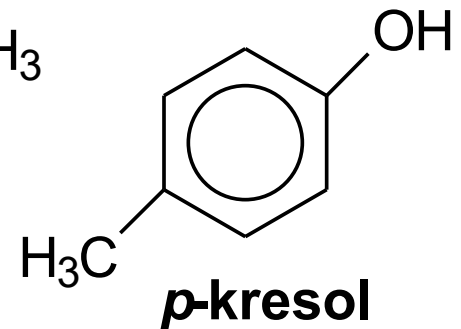
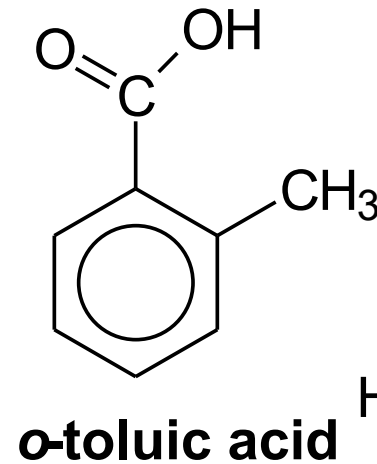
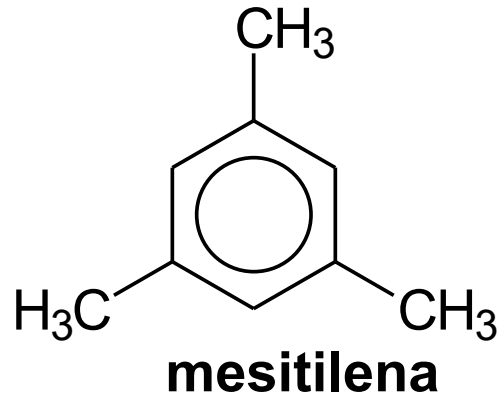
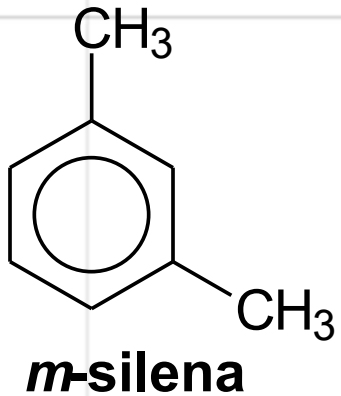
2,4-dinitrophenol



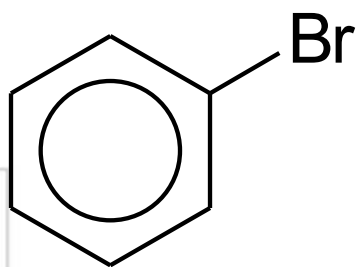
3,5-dihydroxybenzoic acid

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

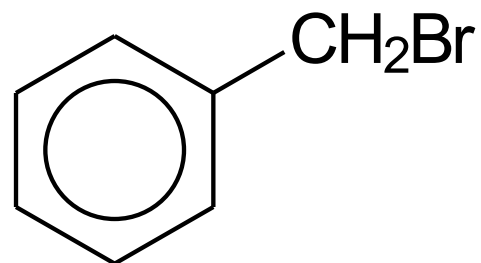
Nama umum untuk benzena dengan dua substituen



Fenil dan benzil



Fenil bromida



Benzil bromida

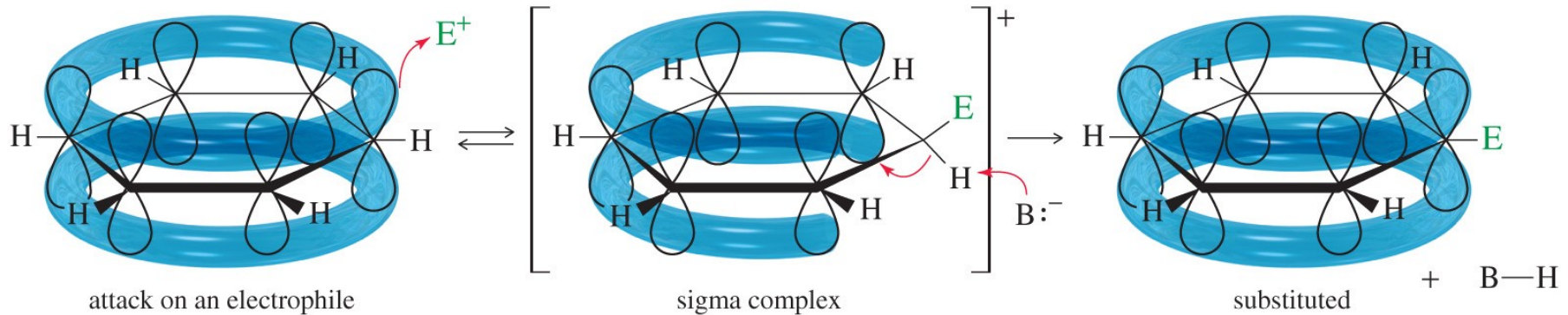
Fenil menunjukkan cincin benzen sebagai substituen. Gugus benzil memiliki tambahan satu karbon.

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

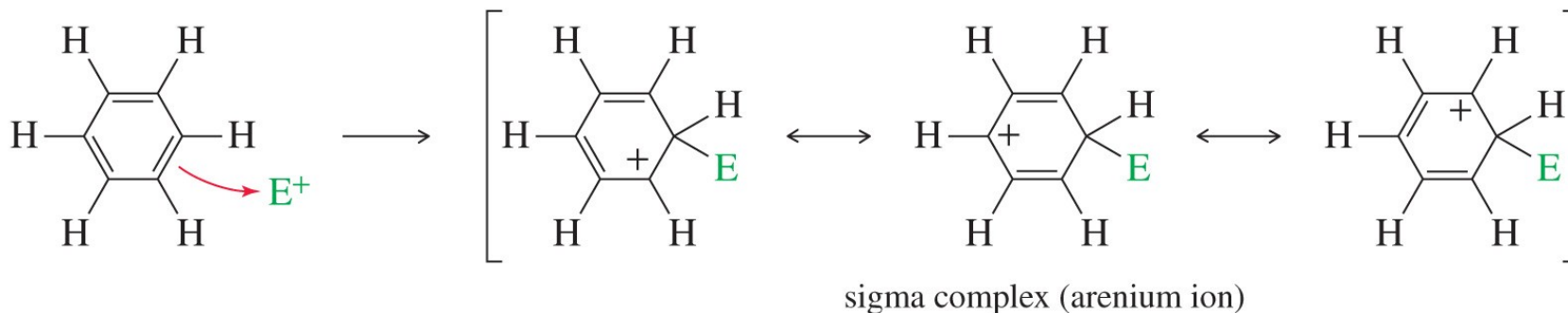


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- 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.

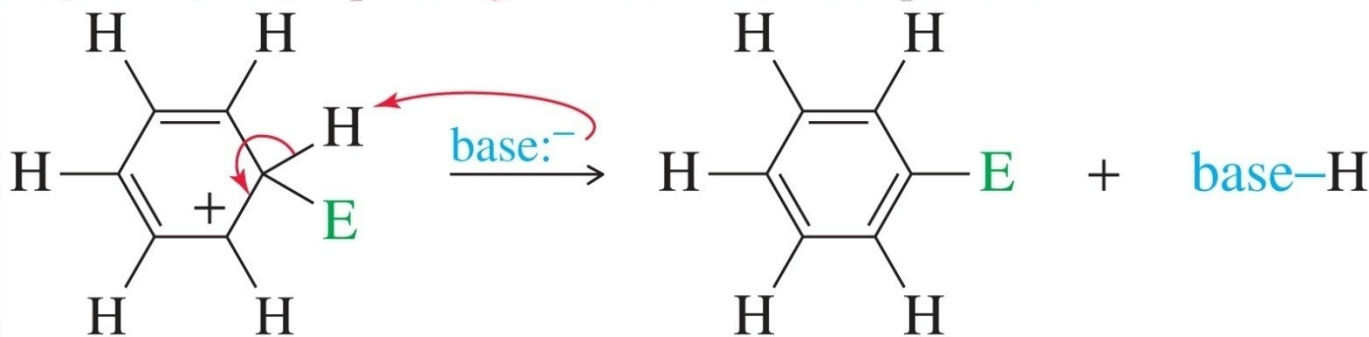
Mekanisme substitusi aromatik elektrofilik

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



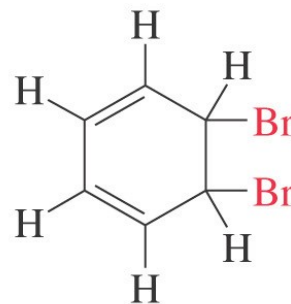
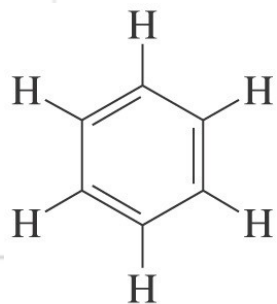
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

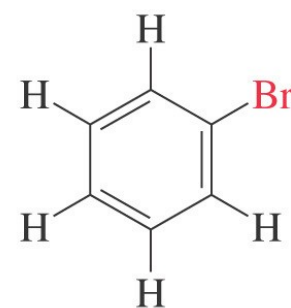
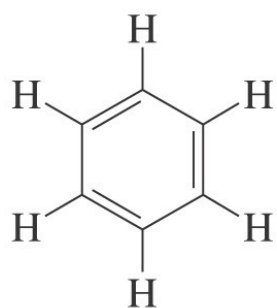


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Brominasi benzena



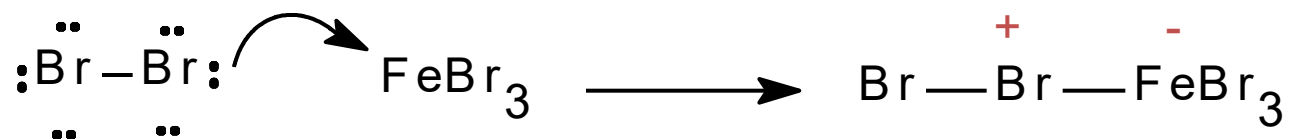
$$\Delta H^\circ = +8 \text{ kJ} \\ (+2 \text{ kcal})$$



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

bromobenzene
(80%)

Mekanisme brominasi benzena: Tahap 1

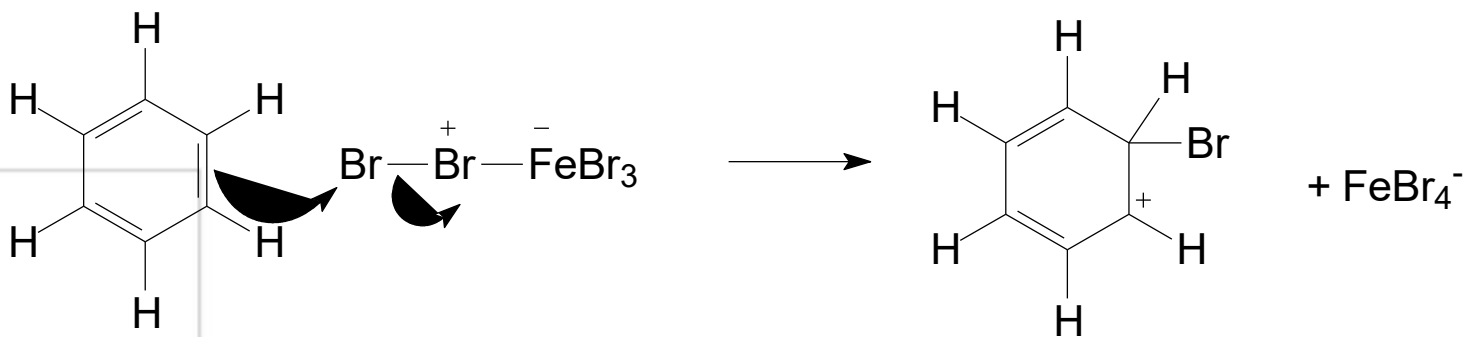


(stronger electrophile than Br₂)

- Sebelum substitusi aromatik elektrofilik dapat terjadi, elektrofil harus diaktivasi terlebih dahulu.
- Untuk tujuan itu, dapat digunakan katalis asam Lewis kuat seperti FeBr₃.

Mekanisme brominasi benzena: Tahap 2 dan 3

Tahap 2: serangan elektrofil dan pembentukan kompleks sigma.



Tahap 3: pelepasan suatu proton menghasilkan produk.

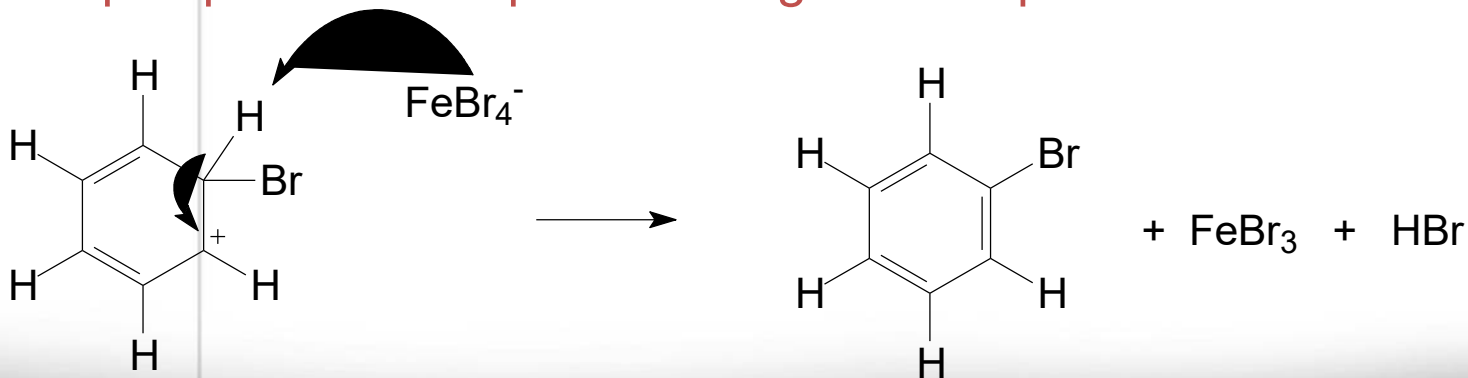
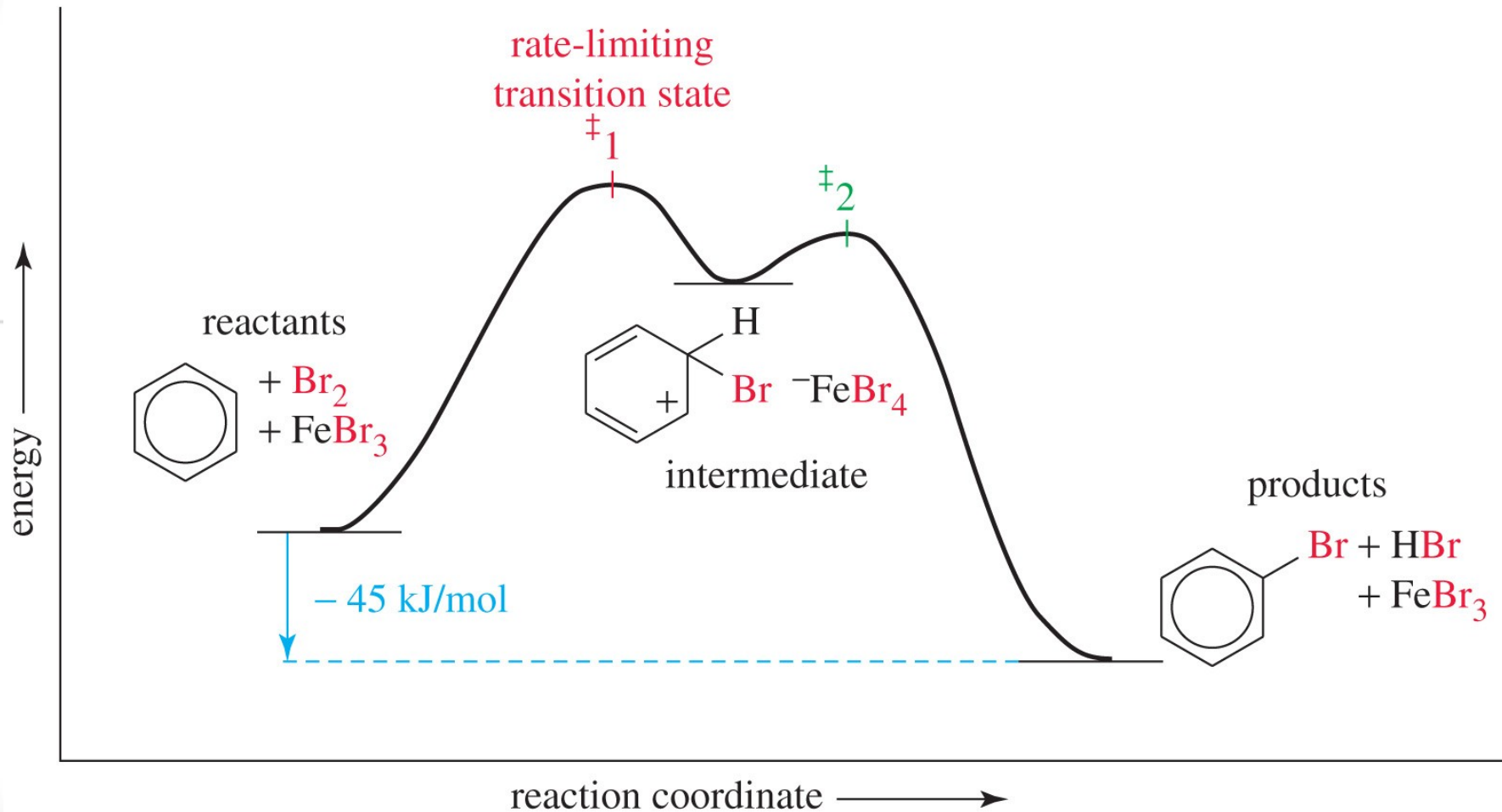


Diagram energi brominasi



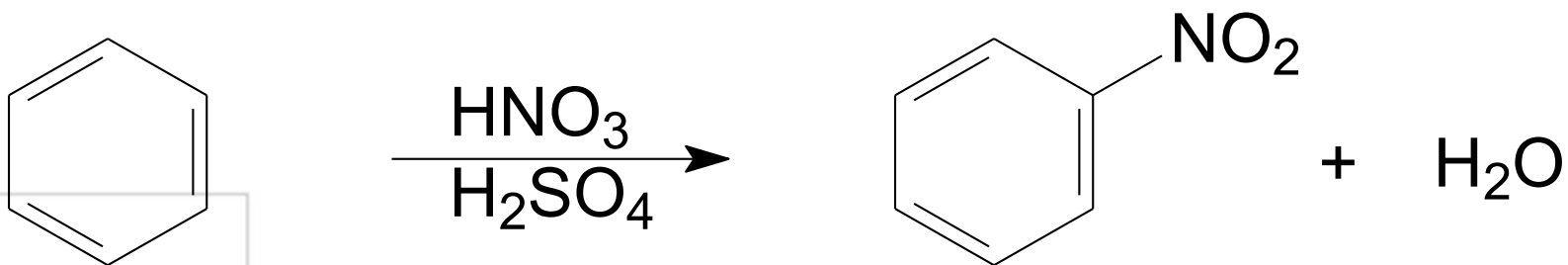
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Klorinasi dan iodinasi

- Klorinasi relatif sama dengan brominasi. AlCl_3 paling sering digunakan sebagai katalis, namun FeCl_3 tidak dapat digunakan dalam reaksi ini.
- Iodinasi membutuhkan reduktor asam, seperti asam nitrat, untuk menghasilkan kation iodida.

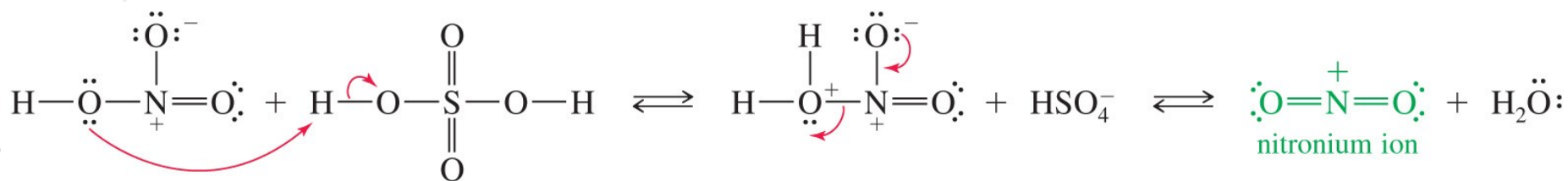


Nitrasi benzena

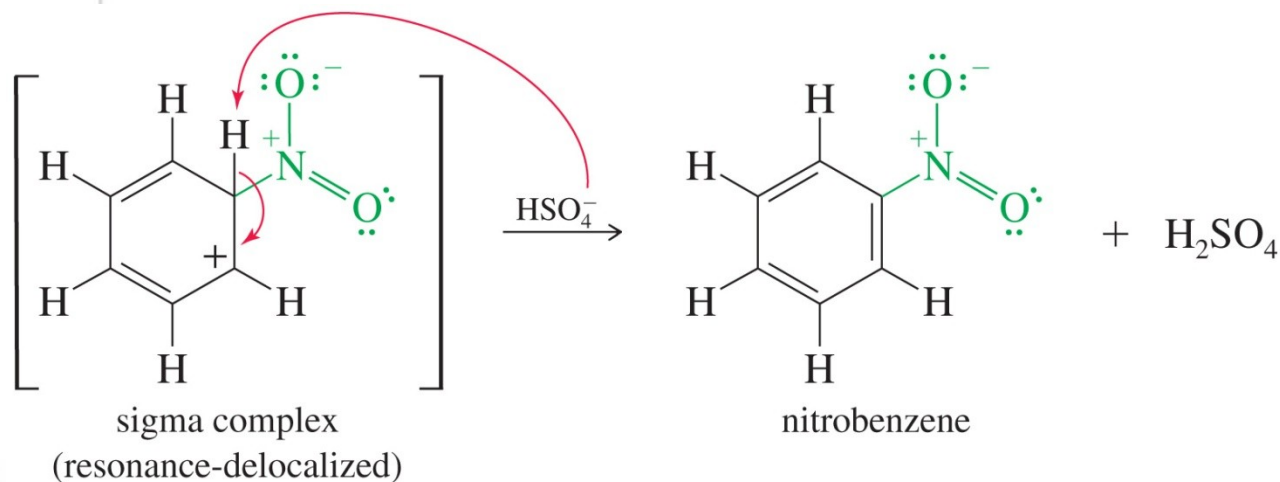


- Dalam reaksi ini, asam sulfat berperan sebagai katalis, yang memungkinkan reaksi terjadi dengan lebih cepat pada suhu yang relatif rendah.
- HNO_3 dan H_2SO_4 beraksi bersama membentuk elektrofil dalam reaksi ini: ion nitronium (NO_2^+).

Mekanisme nitrasi benzena

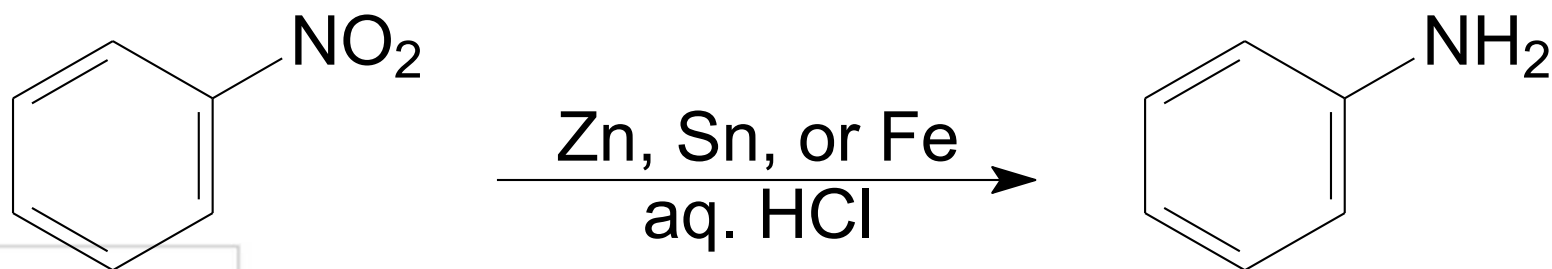


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.



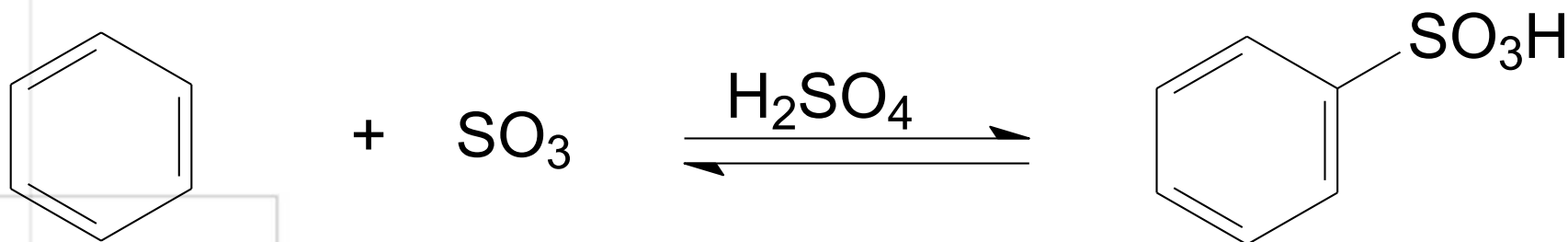
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Reduksi gugus nitro



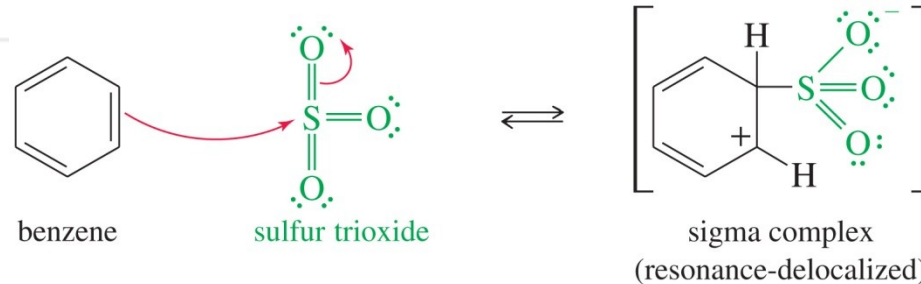
- Reaksi nitrobenzena dengan zink, timah, atau besi dalam asam encer akan mereduksi gugus nitro menjadi amina.
- Metode ini merupakan metode penambahan gugus amina pada cincin benzena yang paling sering digunakan.

Sulfonasi benzena

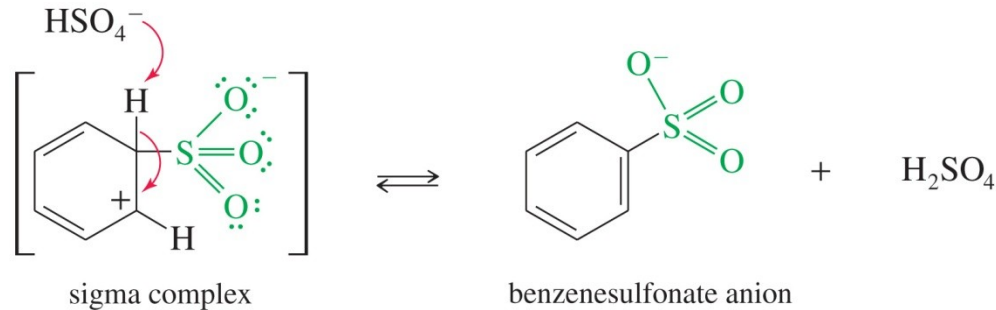


- Sulfur trioksida (SO_3) digunakan sebagai elektrofil dalam reaksi ini.
- campuran 7% SO_3 dan H_2SO_4 biasanya digunakan dan sering disebut sebagai asam sulfat beruap.
- gugus $-\text{SO}_3\text{H}$ yang ditambahkan disebut gugus sulfonat.

Mekanisme sulfonasi



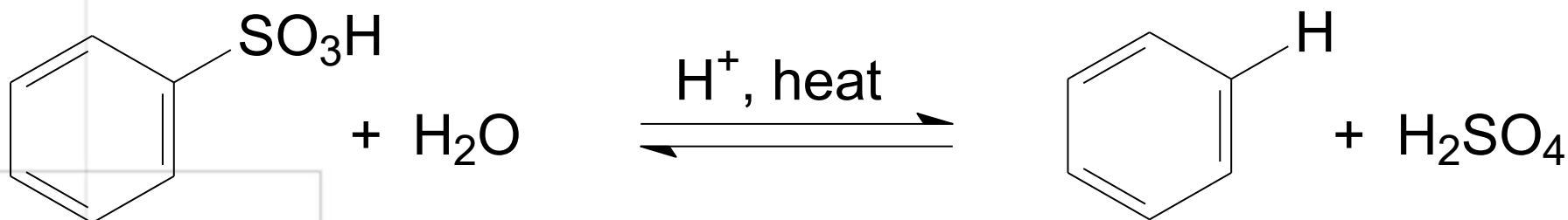
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

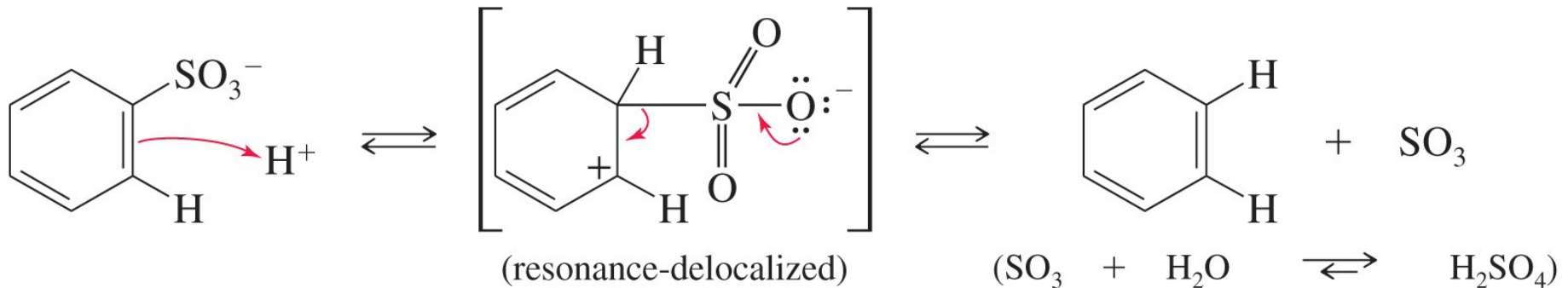
- Benzena menyerang sulfur trioksida membentuk kompleks sigma.
- Pelepasan proton pada karbon tetrahedral dan protonasi kembali oksigen menghasilkan asam benzenesulfonat.

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



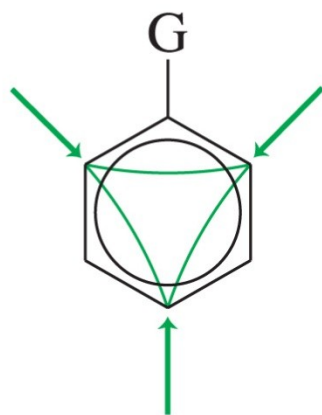
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

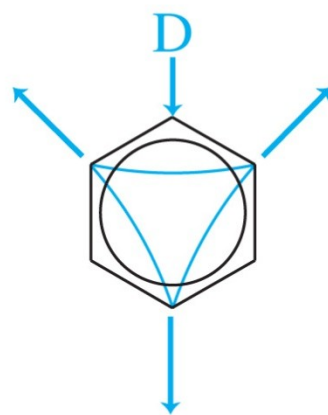
Gugus Aktivator dan deaktivator

electron-donating

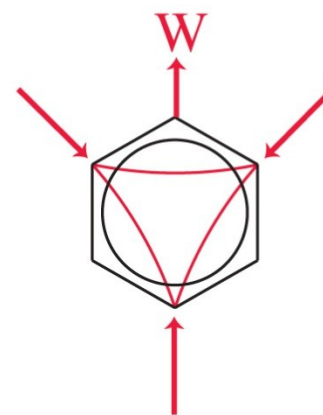
electron-withdrawing



ortho and para most strongly affected



activated



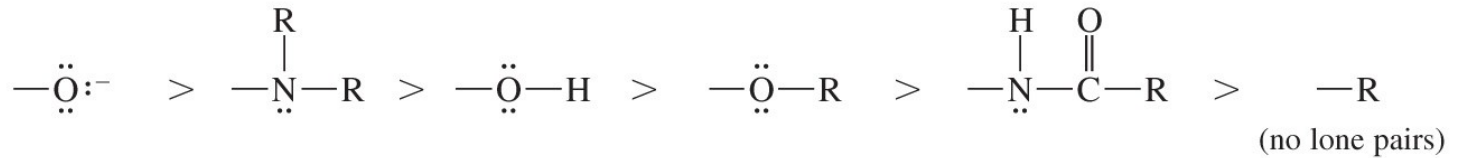
deactivated

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

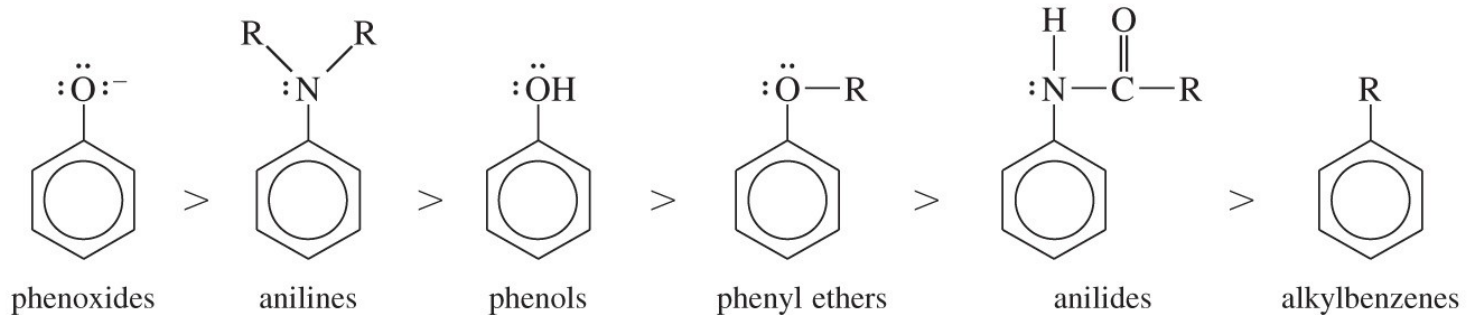
- Jika substituen pada cincin merupakan gugus pendonor elektron, posisi orto dan para dari cincin benzena akan teraktivasi.
- Jika substituen tsb merupakan gugus penarik elektron, maka posisi orto dan para akan di deaktivasi.

Beberapa contoh gugus aktivator

Groups

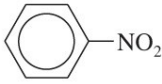
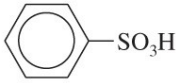
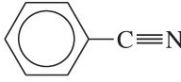
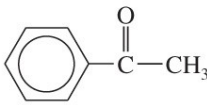
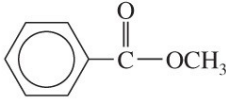
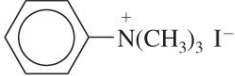


Compounds

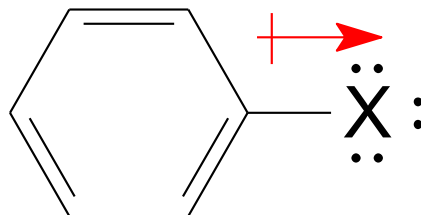


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Beberapa contoh gugus deaktivator

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

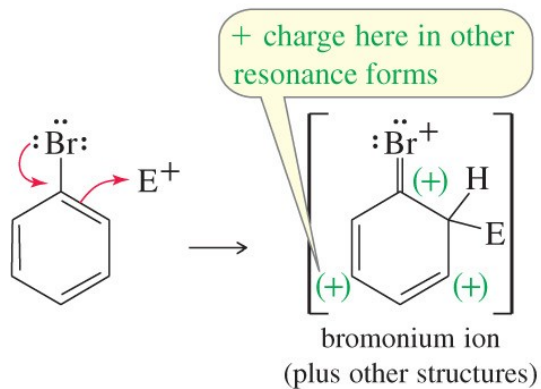
Halogen merupakan deaktivator



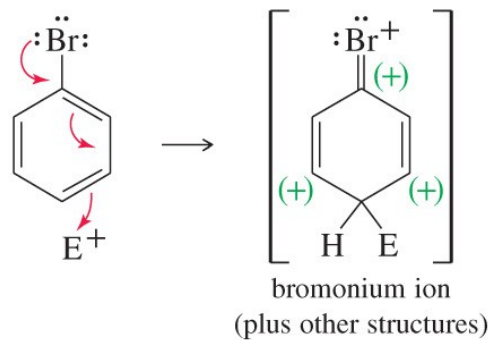
- ***Efek induktif***: halogen dapat mendeaktivasi cincin benzena karena memiliki elektronegatifitas yang cukup tinggi sehingga dapat menarik kerapatan elektron dari cincin melalui ikatan sigma.

Halogen merupakan pengarah orto dan para

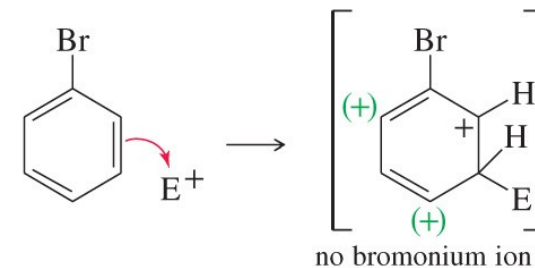
Ortho attack



Para attack



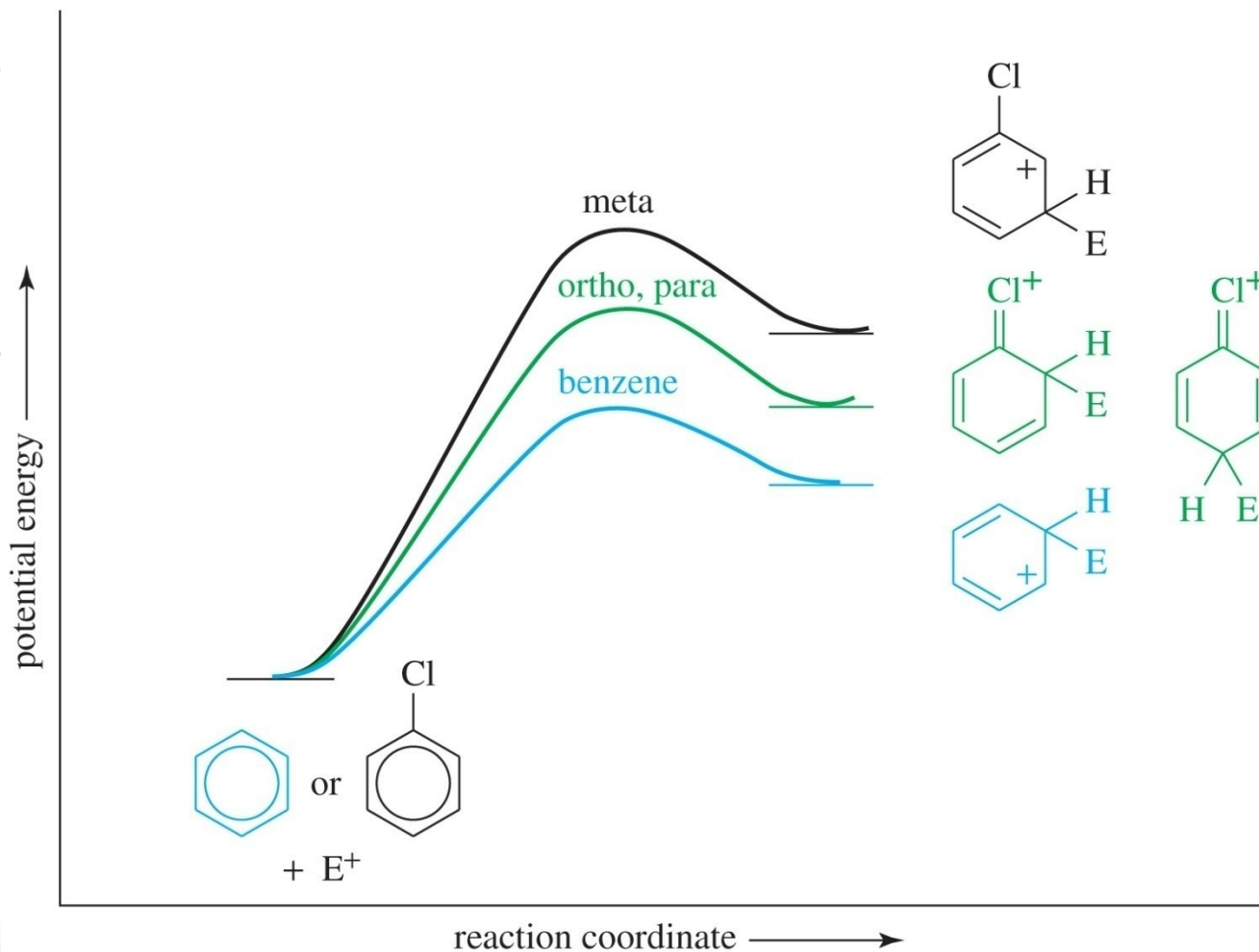
Meta attack



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

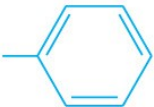
- **Efek resonansi:** pasangan elektron bebas pada halogen dapat digunakan untuk menstabilkan kompleks sigma melalui efek resonansi.

Diagram energi



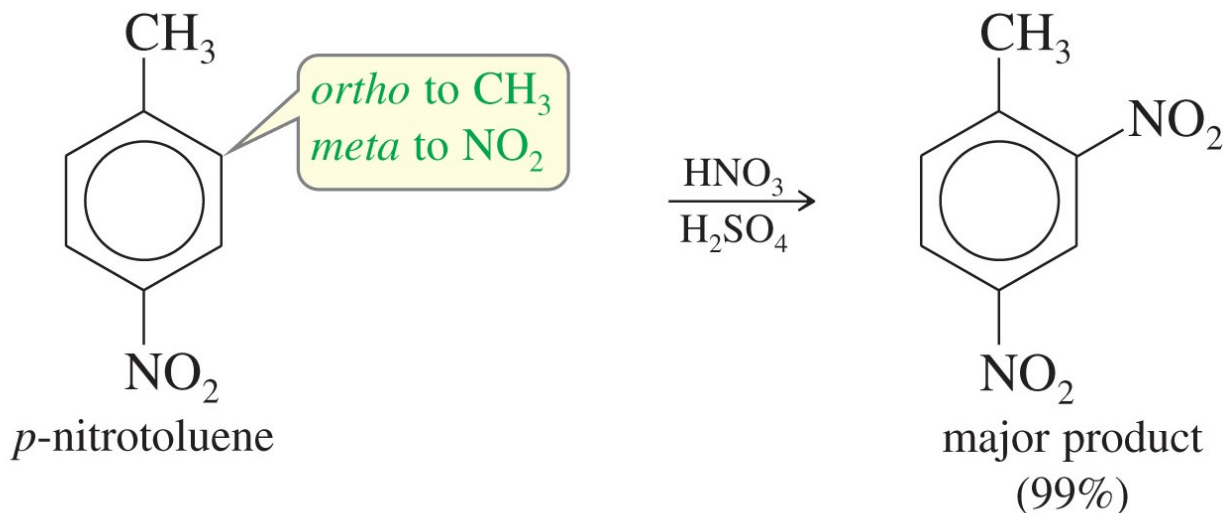
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Rangkuman efek gugus fungsi pada cincin benzena

π Donors	σ 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.

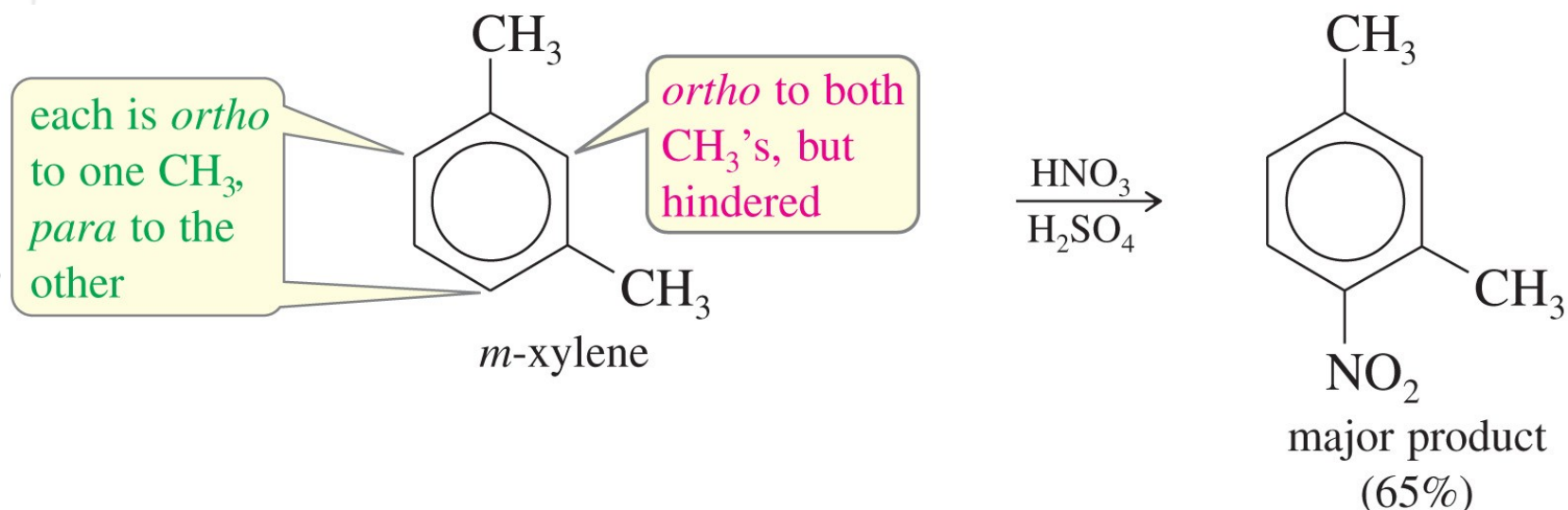
Efek substituen ganda



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

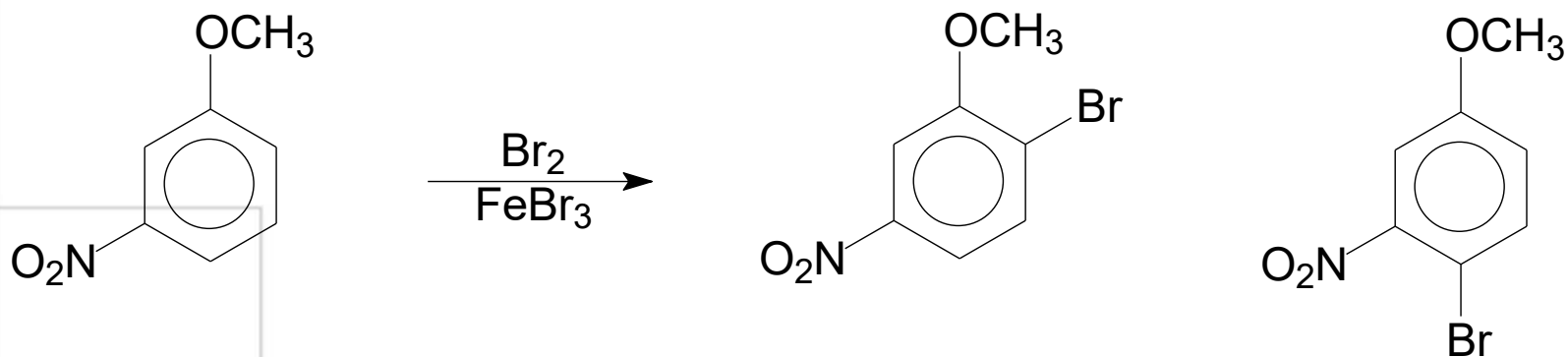
- Efek pengarah dari dua atau lebih gugus dapat memperkuat efek satu sama lain.

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)

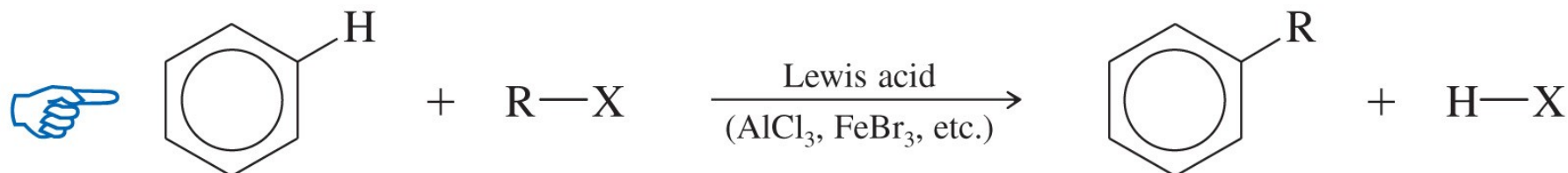


Produk mayor yang diperoleh

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

Asilasi Friedel–Crafts

Friedel–Crafts alkylation



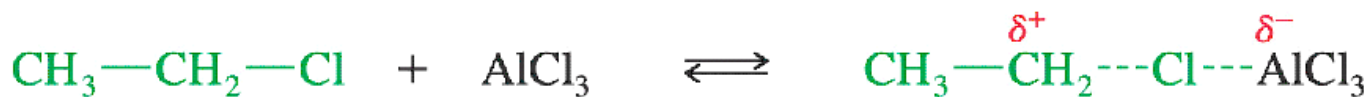
(X = Cl, Br, I)

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

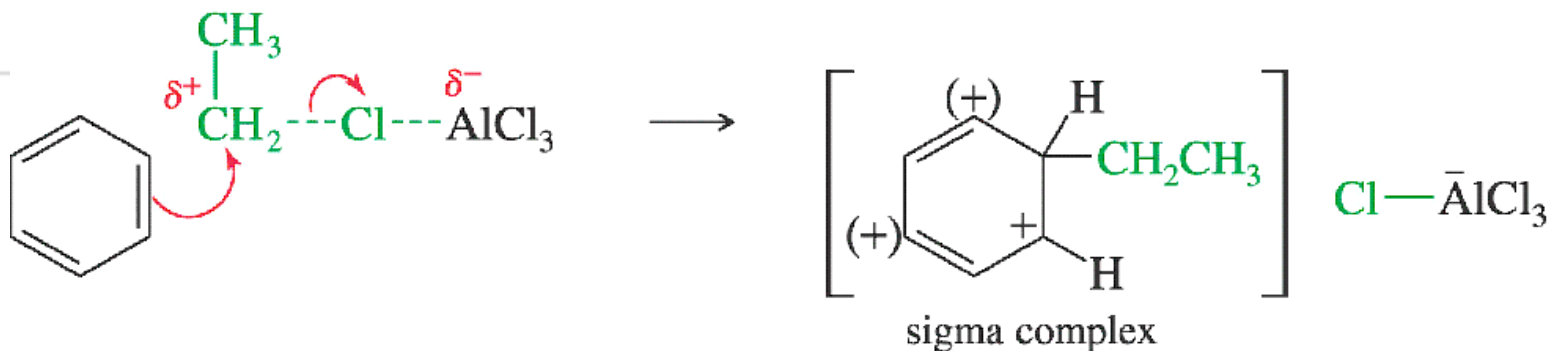
- Sintesis alkil benzena dari alkil halida dan asam lewis (biasanya AlCl_3)
- Reaksi alkil halida dan asam Lewis menghasilkan intermediet karbokation yang merupakan elektrofil.

Mekanisme reaksi Friedel–Crafts

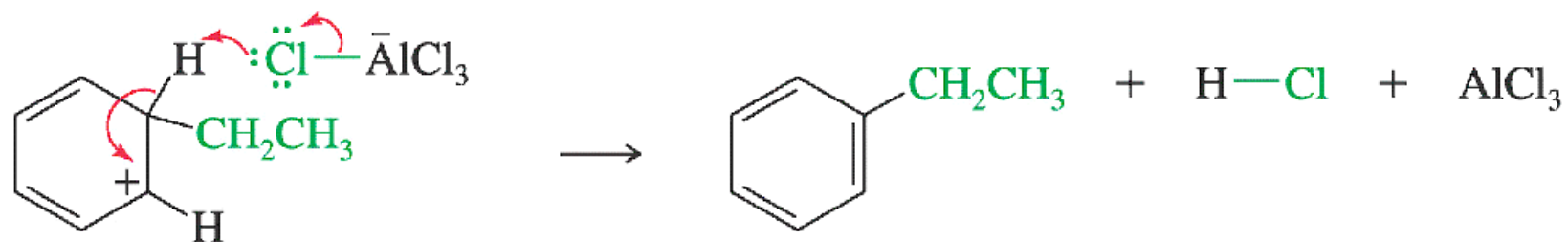
Tahap 1



Tahap 2

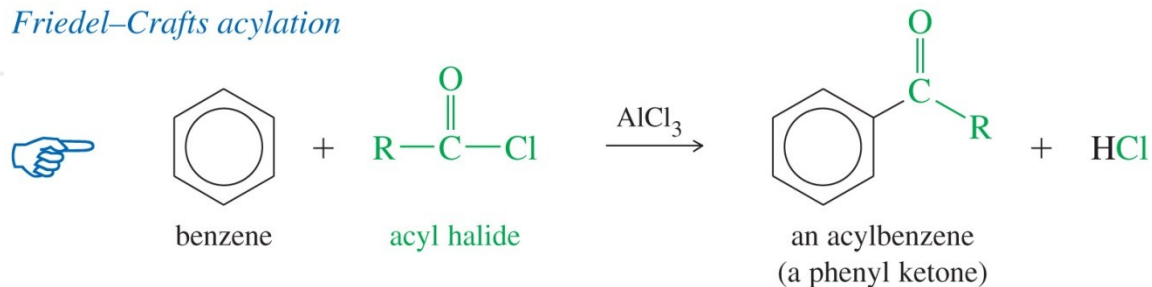


Tahap 3

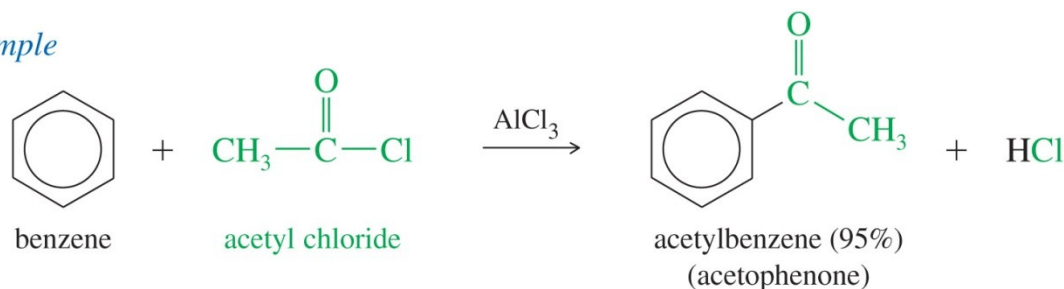


Asilasi Friedel–Crafts

Friedel–Crafts acylation



Example

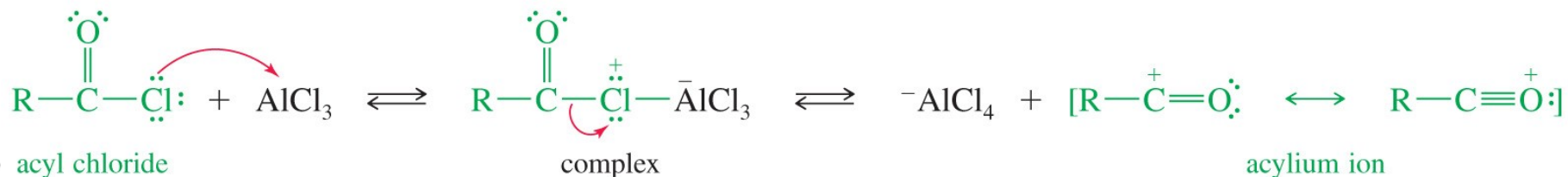


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

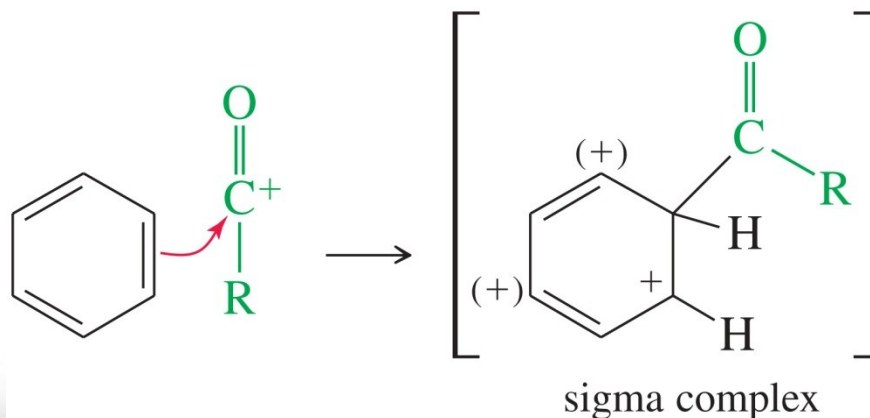
Mekanisme Asilasi

Tahap 1: pembentukan ion asilium.



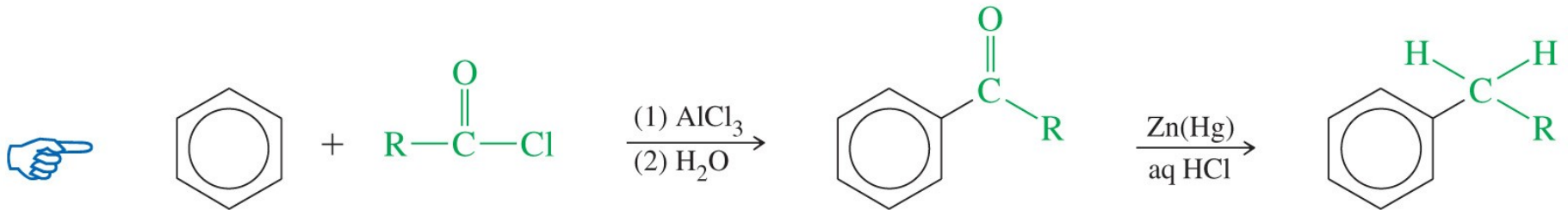
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 2: serangan elektrofil membentuk kompleks sigma.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

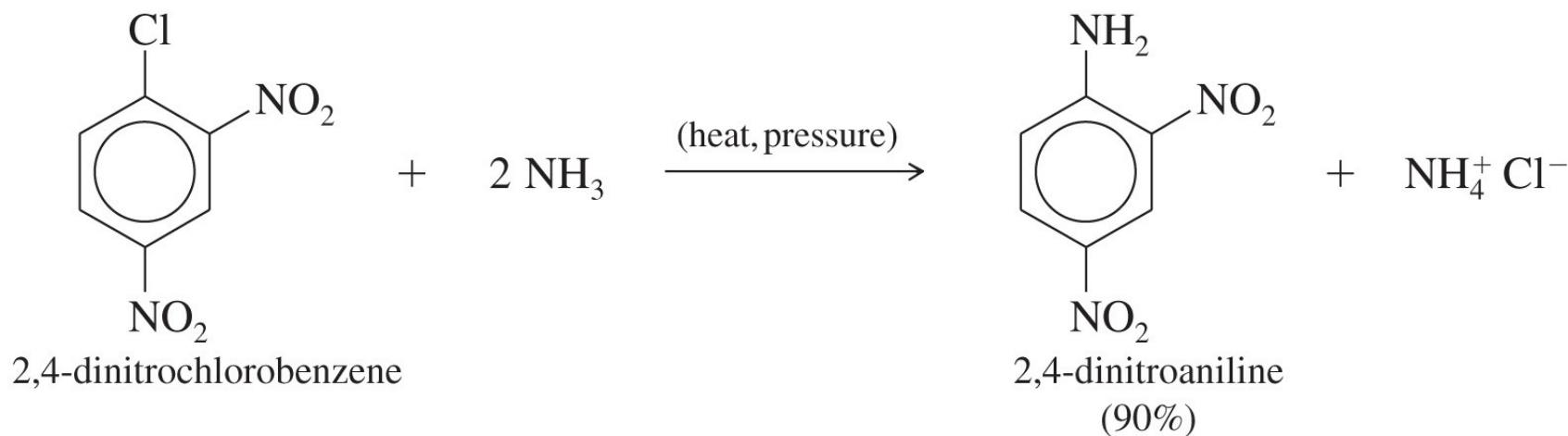
Reduksi Clemmensen



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.

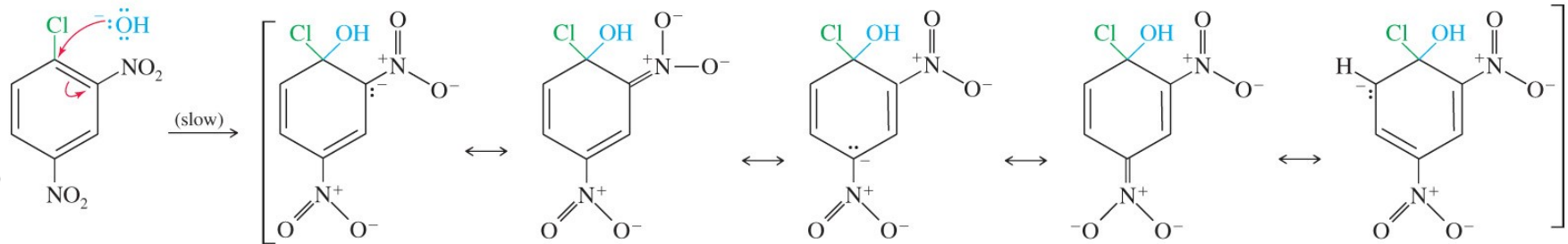
Substitusi aromatik nukleofilik



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

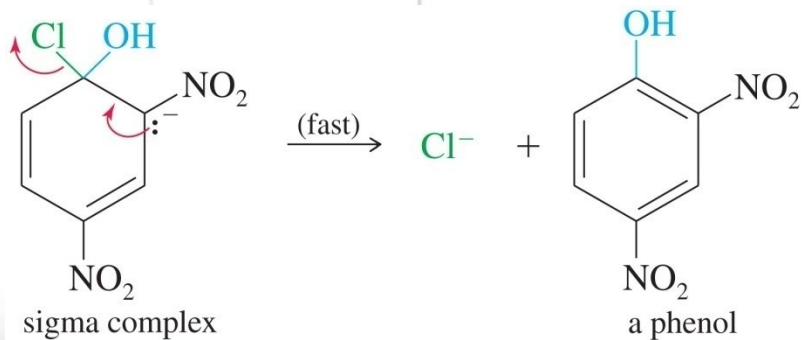
Mekasime susbtitusi aromatik nukleofilik

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



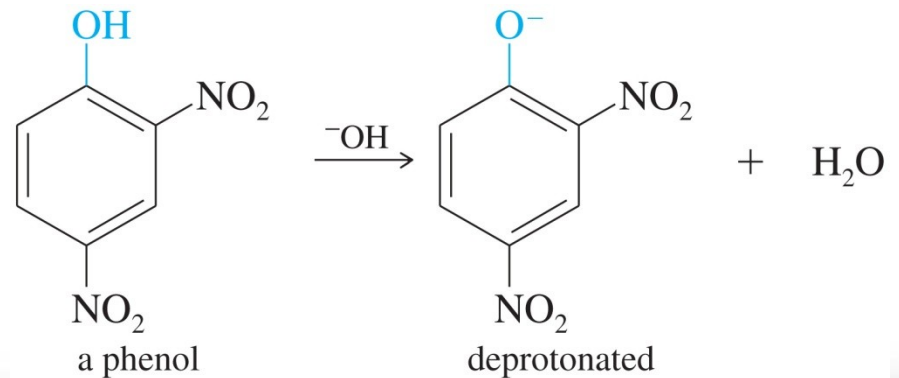
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 2: pelepasan klorida menghasilkan produk.



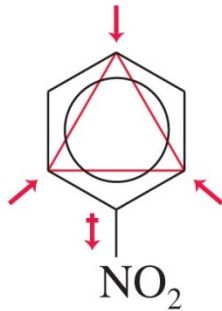
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Tahap 3: kelebihan basa mende protonasi produk.

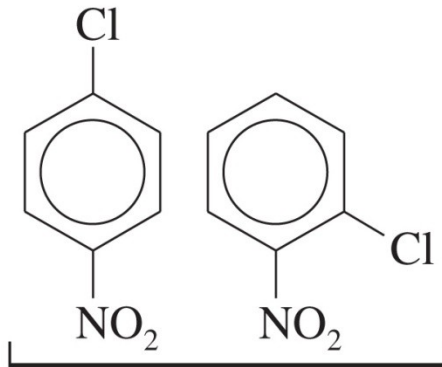


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

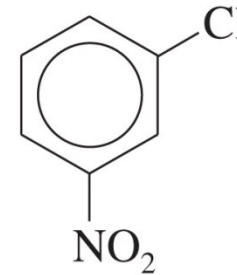
Posisi teraktivasi



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