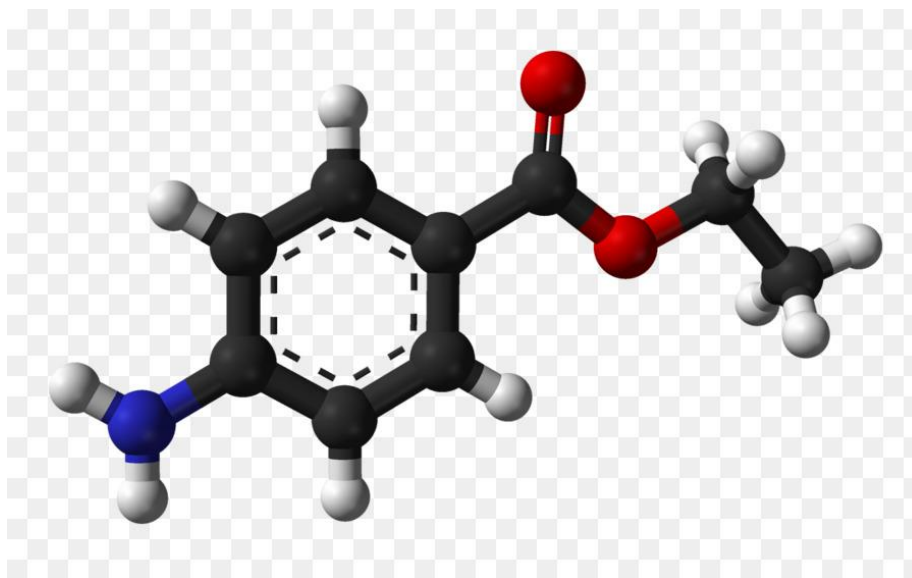


# REAKSI SENYAWA AROMATIK





# **REAKSI SUBSTITUSI ELEKTROFILIK AROMATIK**

## Beberapa Contoh Reaksi Substitusi Elektofilik pada Benzena

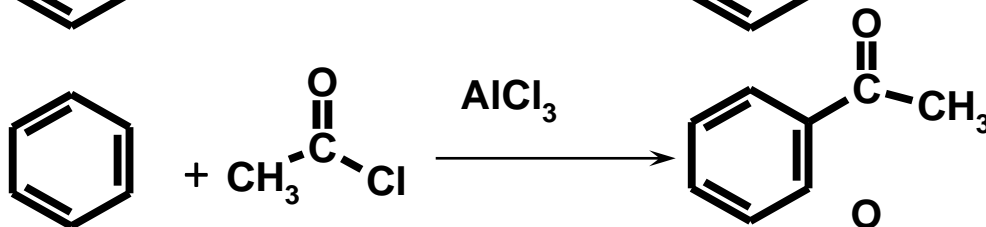
Halogenasi



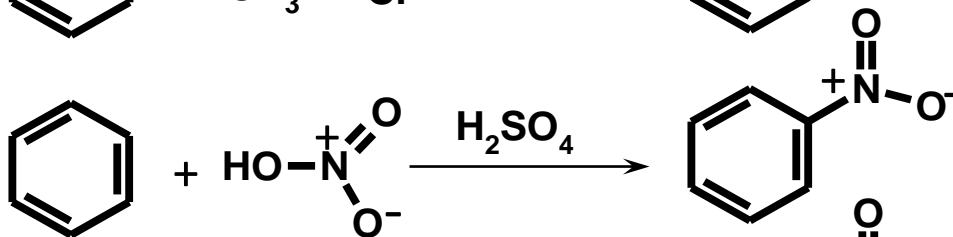
Alkilasi  
Friedel-Crafts



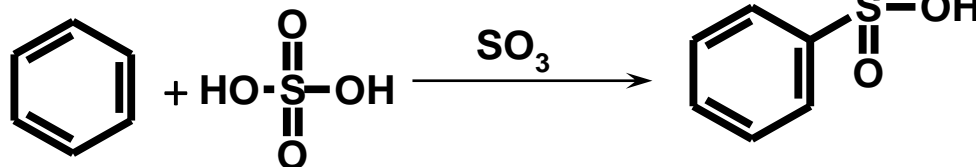
Asilasi Friedel-Crafts



Nitrasi



Sulfonasi

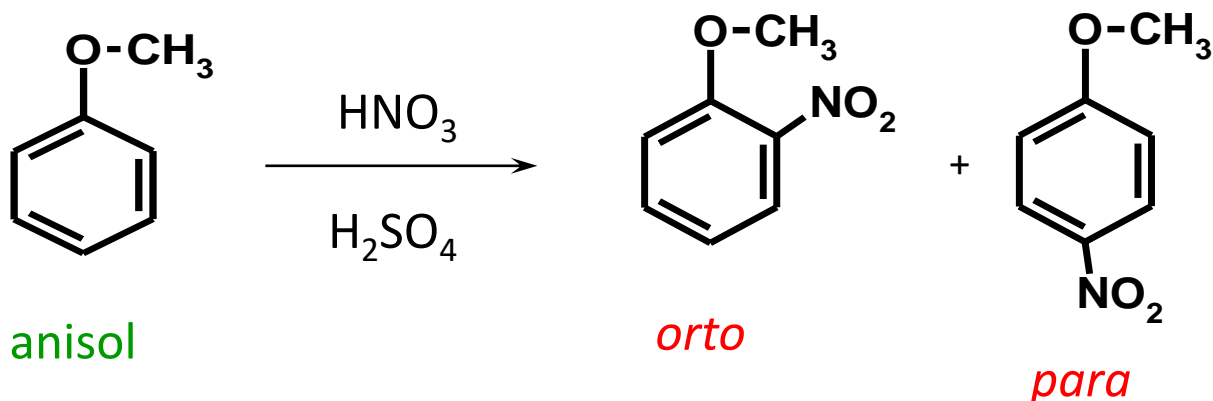




# PENGARAHAN GUGUS PENGAKTIVASI/PENDEAKTIVASI CINCIN

## PENGAKTIVASI CINCIN

### Nitrasi Anisol



Bereaksi lebih cepat daripada benzena

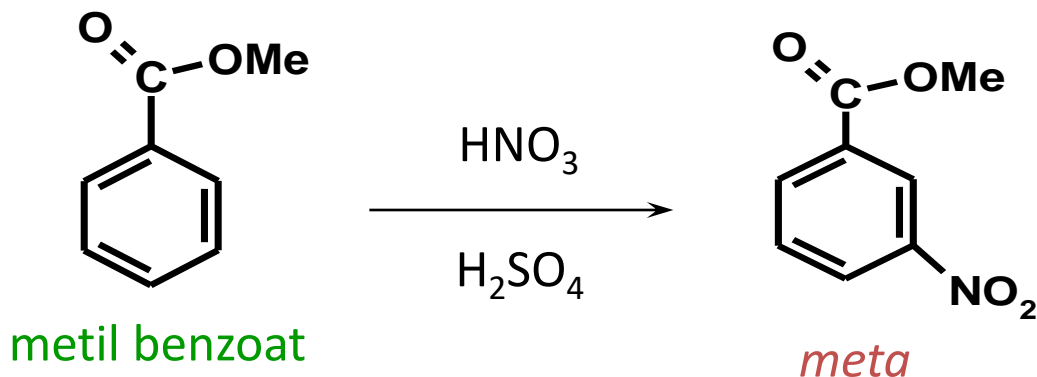
= “PENGAKTIVASI”

Gugus  $-OCH_3$  yang sudah terikat di cincin akan mengarahkan pada posisi orto dan para, bukan meta.

➡ Substituen yang menghasilkan produk ini disebut pengarah orto, para dan biasanya merupakan gugus pengaktivasi cincin

# PENDEAKTIVASI CINCIN

## Nitrasi Metil Benzoat



Bereaksi lebih lambat dibanding benzena

= “PENDEAKTIVASI”

Gugus -COOMe yang sudah terikat di cincin akan mengarahkan pada posisi *meta*, bukan orto dan para



Substituen yang menghasilkan produk ini disebut

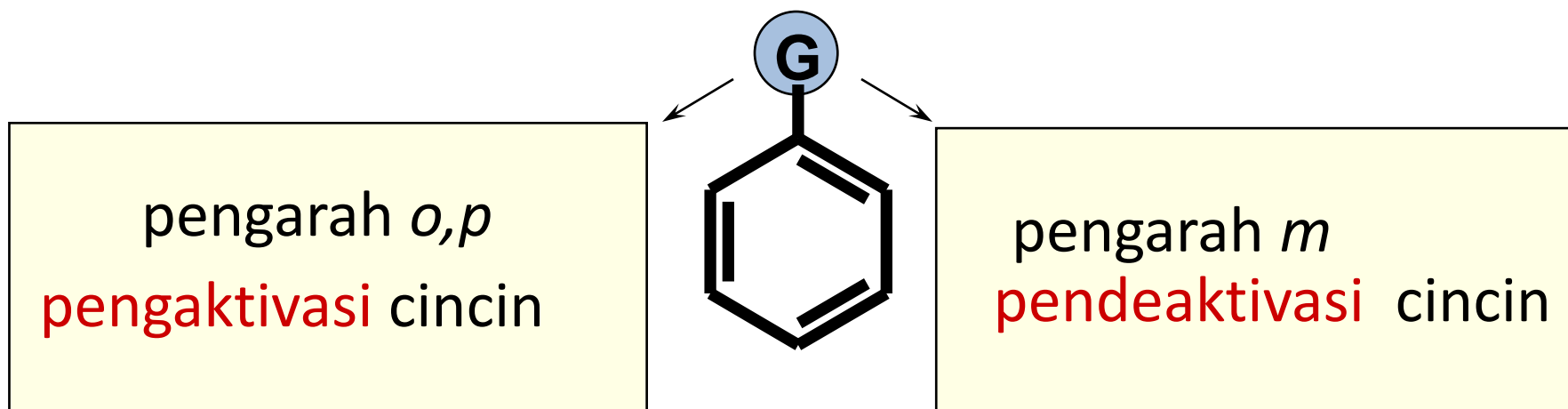
**pengarah meta**

Dan biasanya merupakan gugus

**pendeaktivasi cincin**

# KATEGORI SUBSTITUEN

Substituen yang terikat di cincin benzena ada 2 kategori:

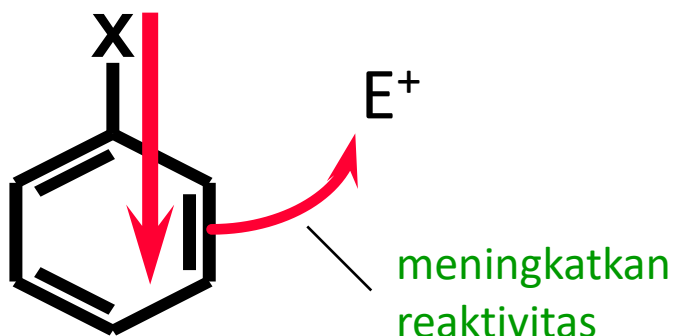




# PENGARAHAN OLEH GUGUS TUNGGA

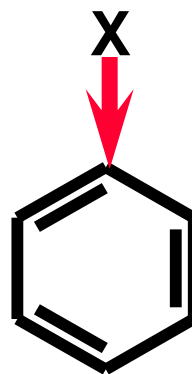
# Gugus pengarah *orto, para*

Gugus yang menyumbang/memberi elektron ke cincin

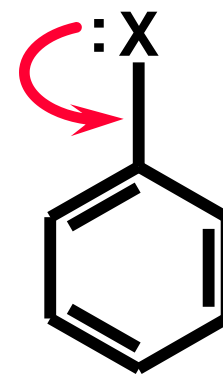
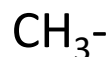


Gugus ini mengaktivasi cincin, atau membuat cincin lebih reaktif.

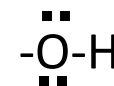
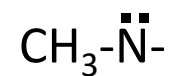
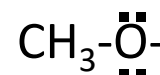
PROFIL:



Substituen +I

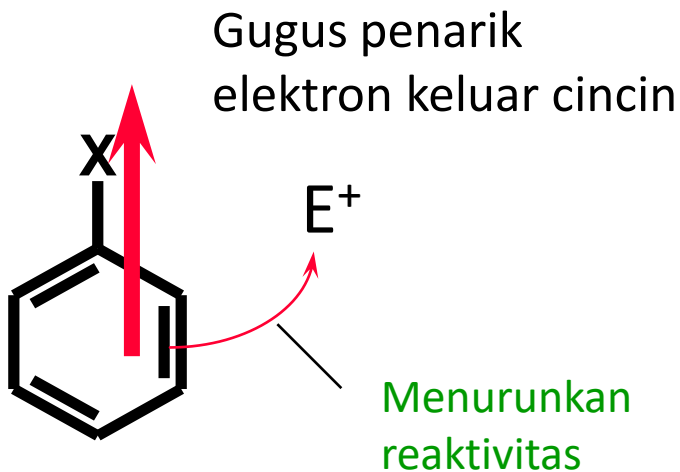


Substituen +R



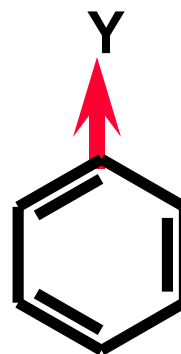
Gugus pengaktivasi cincin +R the ring lebih kuat dibanding gugus +I.

# Gugus pengarah *meta*

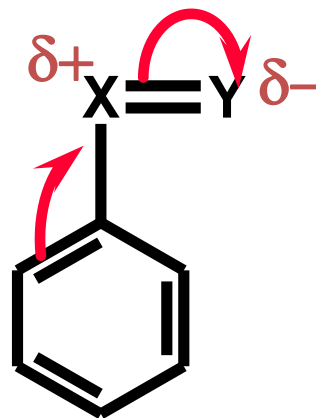
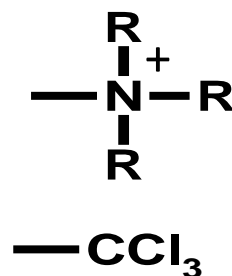


Gugus ini mendekativasi cincin atau membuat cincin menjadi kurang reaktif.

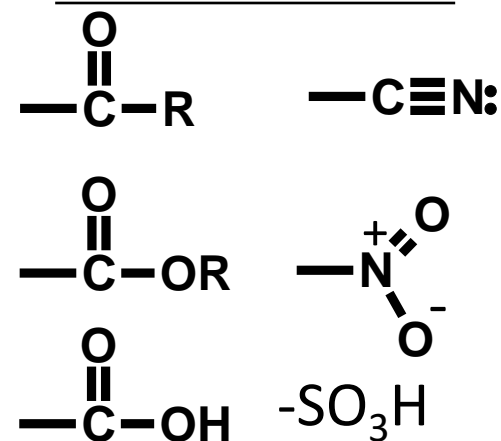
PROFIL:



Substituen -I



Substituen -R



## PERKECUALIAN

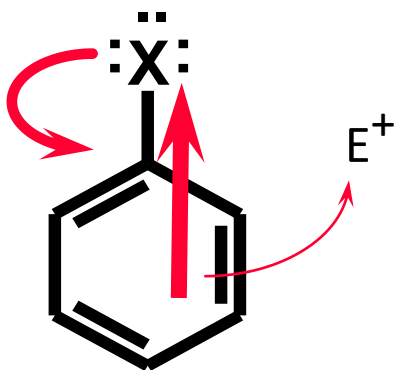
### Halida pengarah - *o,p* / Pendeaktivasi

Halida mewakili kasus khusus:

Merupakan gugus pengarah *o, p*,  
meskipun gugus pendeaktivasi

Pengarah *o,p* ( efek +R)

Pendeaktivasi (efek -I )



+R / -I / *o,p* / deaktivasi

-F

-Cl

-Br

-I

Sebagian besar substituen lainnya termasuk dalam salah satu dari empat kategori berikut:

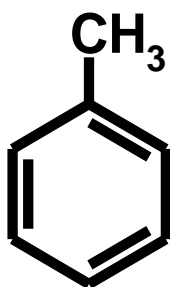
1) +R / *o,p* / pengaktivasi

2) +I / *o,p* / pengaktivasi

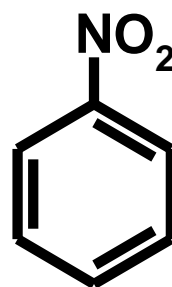
3) -R / *m* / pendeaktivasi

4) -I / *m* / pendeaktivasi

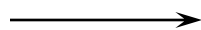
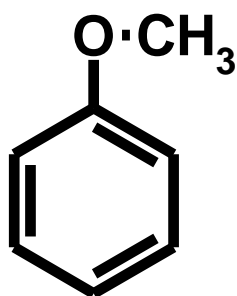
# RAMALKAN !



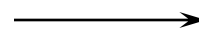
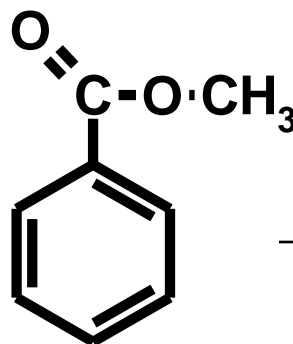
*o,p*



*m*

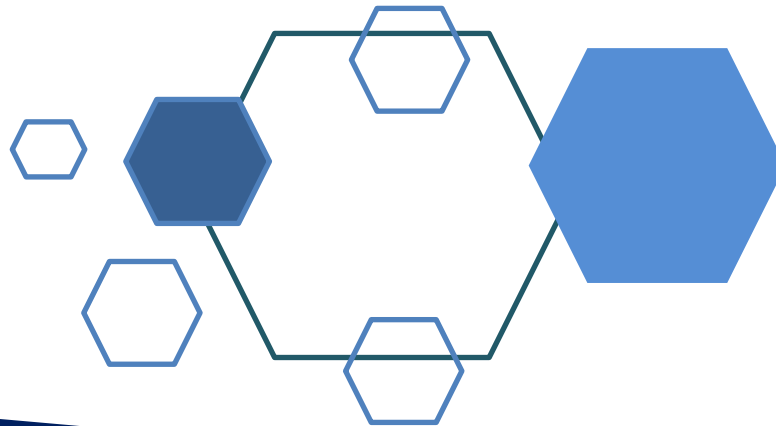


*o,p*



*m*

# **PENGARAHAN OLEH BEBERAPA GUGUS**

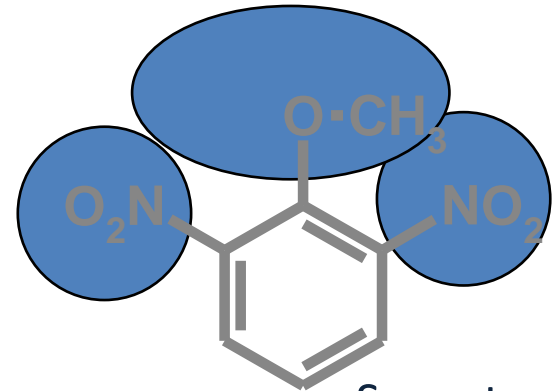


# GUGUS-GUGUS SALING MENGUATKAN

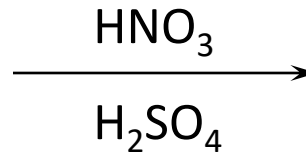
Pengaruh *o,p*

Penuh sesak/  
halangan sterik

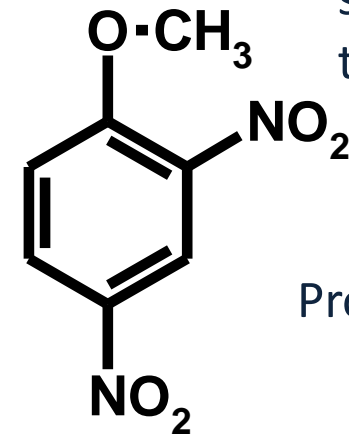
pengaruh *m*



Sangat  
sedikit  
terbentuk



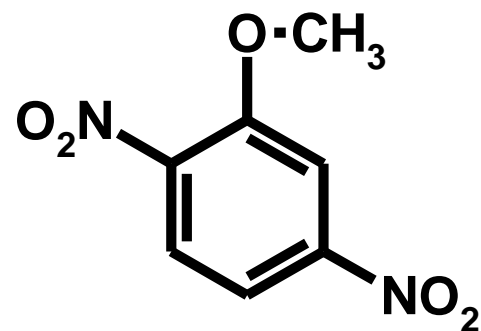
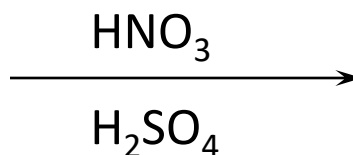
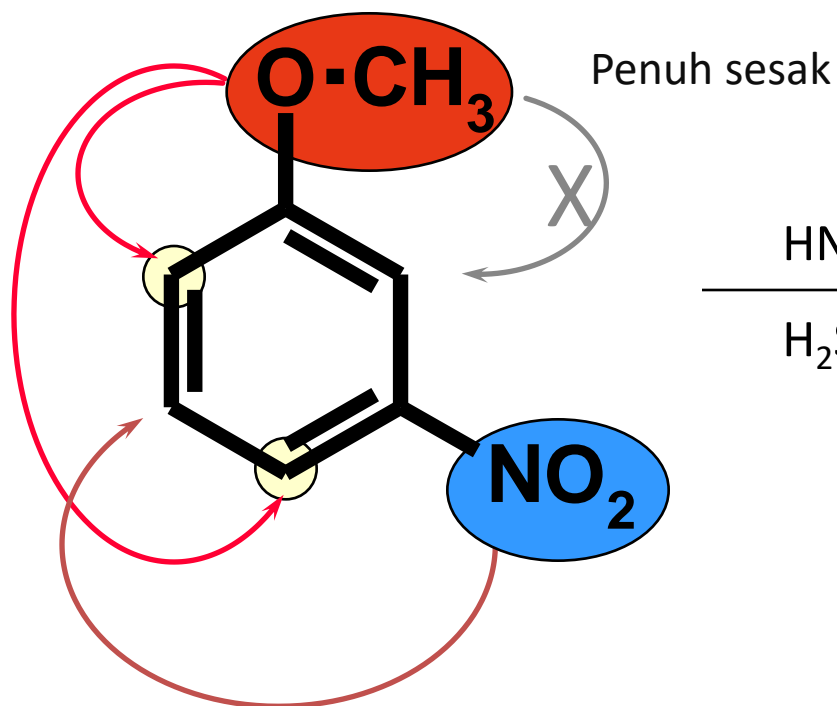
Apabila gugus-gugus mengarahkan pada posisi yang sama, maka mudah untuk memperkirakan produk yang terjadi.



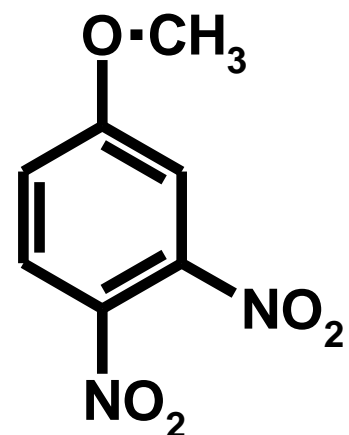
Produk mayor

# GUGUS-GUGUS SALING BERKOMPETISI

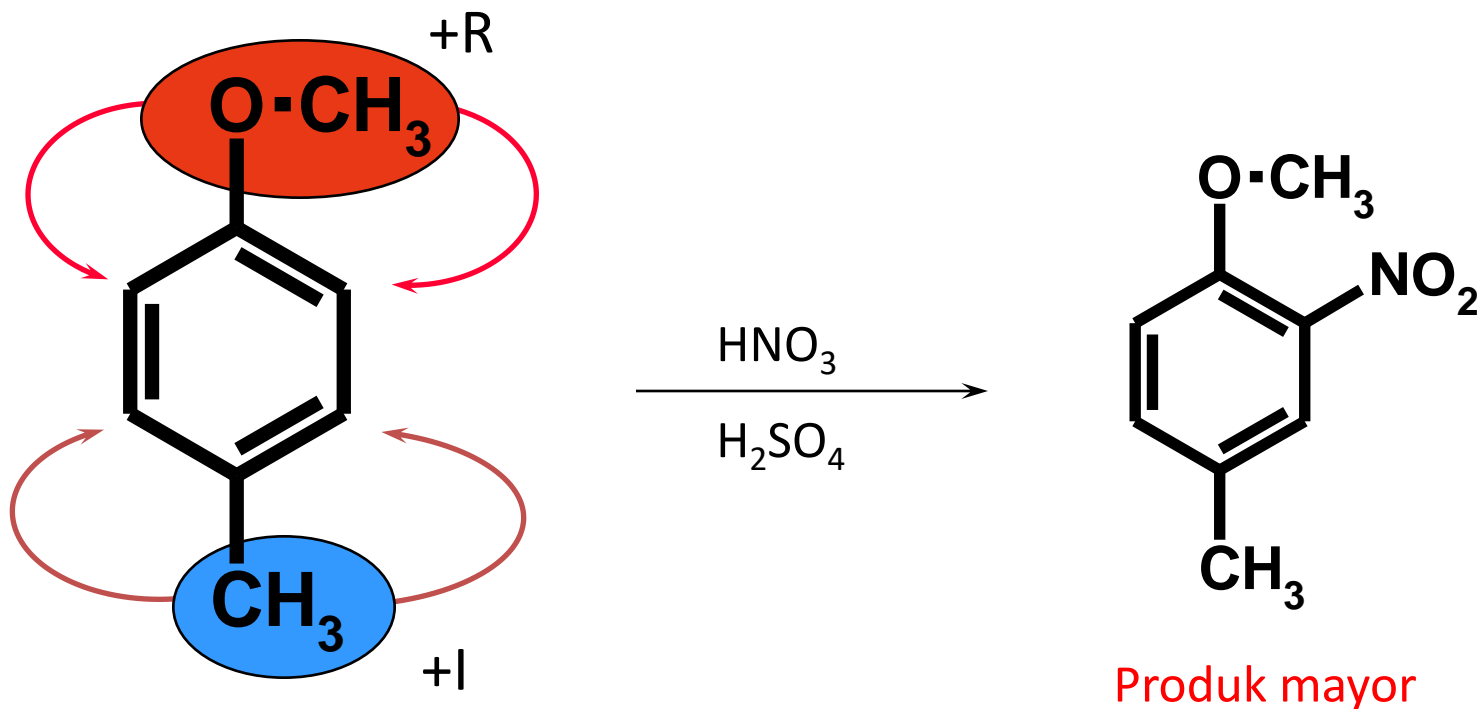
Gugus pengarah *o,p* menang atas gugus pengarah *m*



+



# EFEK RESONANSI VERSUS EFEK INDUKSI



Efek resonansi lebih penting dibanding efek induksi

## BEBERAPA ATURAN UMUM

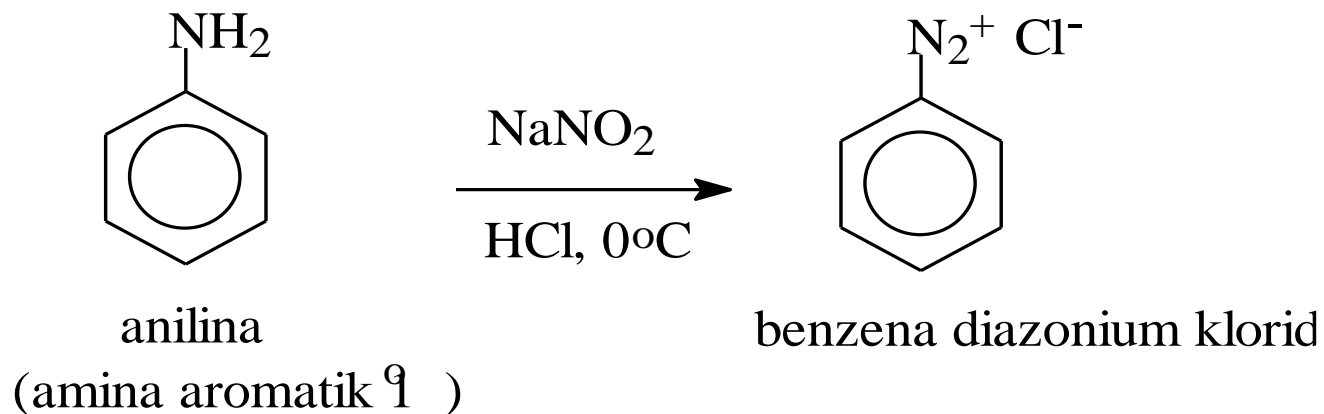
- 1) Gugus pengaktivasi (+R, +I) pengarah (*o,p*) menang atas gugus pendeaktivasi (-R, -I), pengarah (*m*)
- 2) Gugus pengaktivasi lewat resonansi (+R) menang atas gugus pengaktivasi lewat induksi (+I).
- 3) Produk 1,2,3-trisubstitusi jarang terbentuk karena alasan sterik (penuh sesak)
- 4) Dengan gugus pengarah yang besar, biasanya akan terbentuk lebih banyak tersubstitusi para dibanding produk tersubstitusi orto
- 5) Gugus yang masuk menggantikan hidrogen, biasanya tidak akan menggantikan substituen yang sudah ada.





# **REAKSI SUBSTITUSI NUKLEOFILIK AROMATIK**

- Reaksi substitusi nukleofilik terhadap senyawa aromatik dapat terjadi melalui zat antara garam diazonium.
- Garam diazonium dapat diperoleh dari reaksi antara amina primer dengan asam nitrit.
- Amina aromatik primer bereaksi dengan asam nitrit → garam diazonium

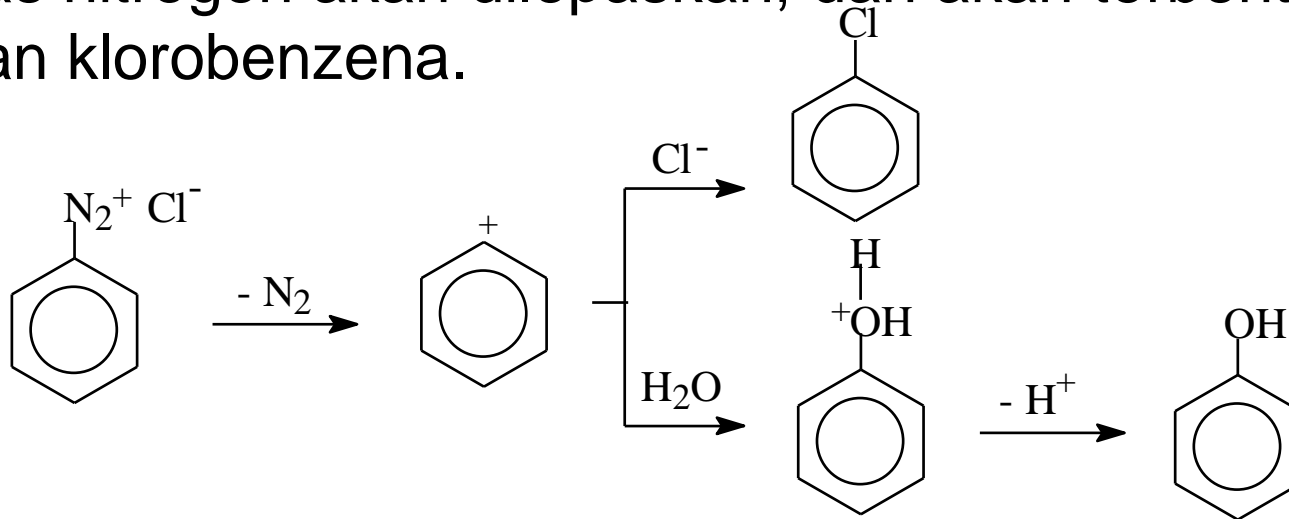


- Garam diazonium aromatik sangat stabil pada suhu dingin, apabila diisolasi berbahaya, karena eksplosif, oleh sebab itu garam diazonium aromatik merupakan intermediat suatu reaksi:
  - reaksi penggantian, dimana nitrogen dilepaskan
  - reaksi kopling (*coupling reactions*), dimana nitrogen dipertahankan

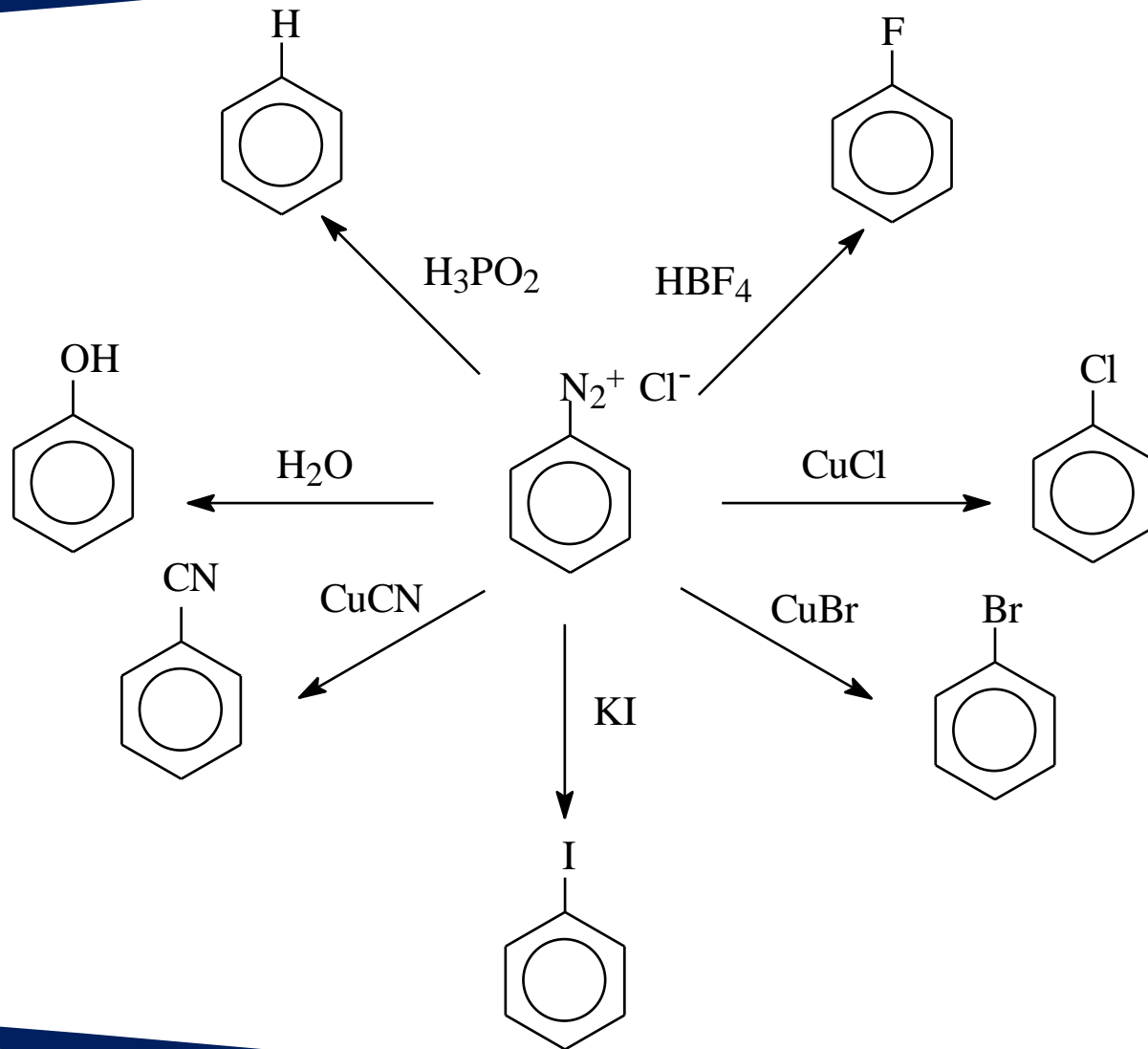
Terjadi substitusi nukleofilik

### a) Reaksi penggantian

Apabila larutan benzena diazonium klorida pada suhu  $0^{\circ}\text{C}$  dibiarkan suhunya naik sampai suhu kamar, maka gas nitrogen akan dilepaskan, dan akan terbentuk fenol dan klorobenzena.



Reaksi penggantian diringkas dalam slide berikut.



## b) Reaksi kopling

Garam diazonium aromatik berpasangan dengan cincin aromatik dengan gugus pengaktivasi kuat → senyawa azo.

