

Benzene and Aromatic Compounds

كل الاسماء هون حفظ

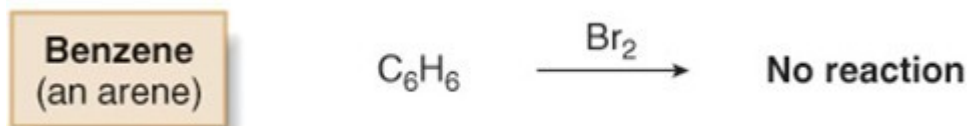
Chapter 15
Organic Chemistry, 8th *Edition*
John McMurry

Background

البنزين (C_6H_6) هو أبسط هيدروكربون عطري (أو أرين).

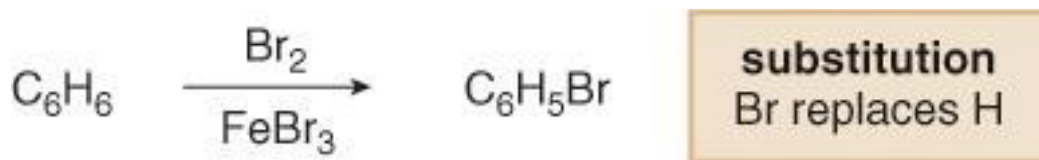
- Benzene (C_6H_6) is the simplest aromatic hydrocarbon (or arene).
- Four degrees of unsaturation.
أربع درجات من عدم التشبع.
- It is planar.
• إنه مستوي.
- All C—C bond lengths are equal.
جميع أطوال روابط C C متساوية.
- Whereas unsaturated hydrocarbons such as alkenes, alkynes and dienes readily undergo addition reactions, benzene does not.

في حين أن الهيدروكربونات غير المشبعة مثل الألكينات والألكينات والديينات تخضع بسهولة لتفاعلات الإضافة، فإن البنزين لا يفعل ذلك.



- Benzene reacts with bromine only in the presence of $FeBr_3$ (a Lewis acid), and the reaction is a substitution, not an addition.

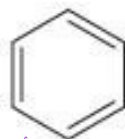
• يتفاعل البنزين مع البروم فقط في وجود $FeBr_3$ ، (حمض لويس)، والتفاعل هو استبدال وليس إضافة.



Background

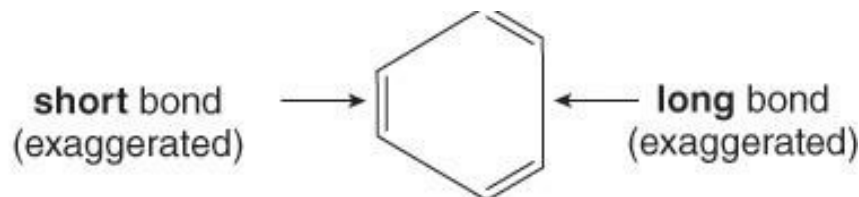
اقترح أوغست كيكولي (1865) أن البنزين عبارة عن خليط متوازن سريعاً من مركبين، يحتوي كل منهما على حلقة سداسية الأعضاء بثلاث روابط متناوبة.

- **August Kekulé** (1865) proposed that benzene was a rapidly equilibrating mixture of two compounds, each containing a six-membered ring with three alternating π bonds.



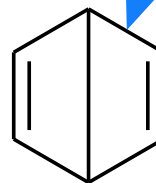
هذا الهيكل يعني أن روابط C-C يجب أن يكون لها طولان مختلفان.

This structure implies that the C—C bonds should have **two different lengths**.



- three short bonds
- three long bonds

- **All C—C bond lengths are equal!**



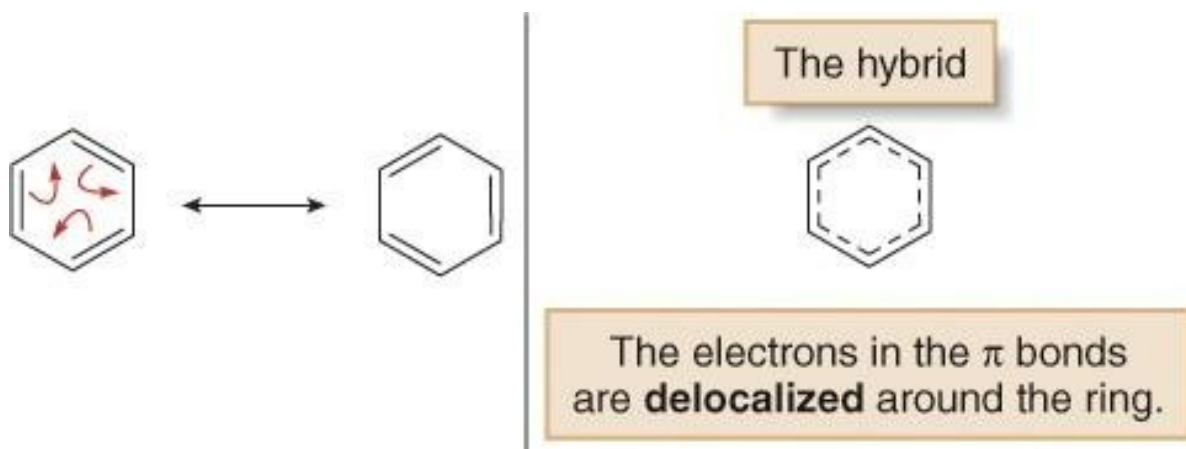
James Dewar (1967) : the Dewar benzene was prepared in 1962 but it is not stable and it converts to benzene

جيمس ديوار (1967): تم تحضير بنزين ديوار في عام 1962 ولكنه غير مستقر ويتحول إلى بنزين

The Structure of Benzene: Resonance

• البنية الحقيقية للبنزين هي هجين رنيني من بنيتي لويس.

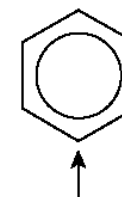
- The true structure of benzene is a resonance hybrid of the two Lewis structures.



الإلكترونات في الروابط غير متمركزة حول

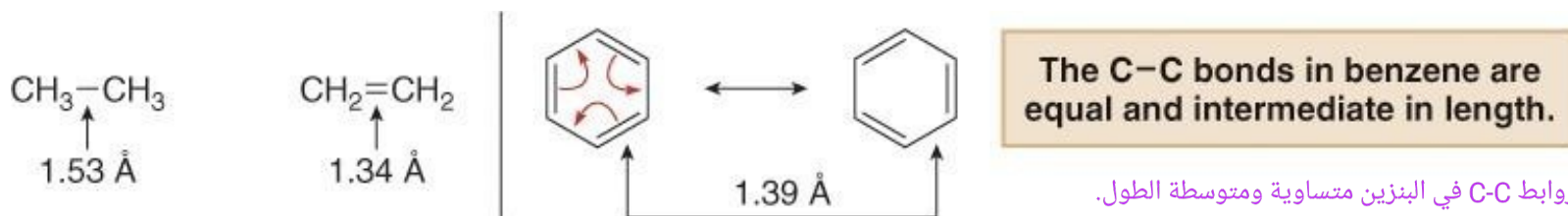
Some texts draw benzene as a hexagon with an inner circle:

ترسم بعض النصوص البنزين على شكل مسدس بدائرة داخلية:



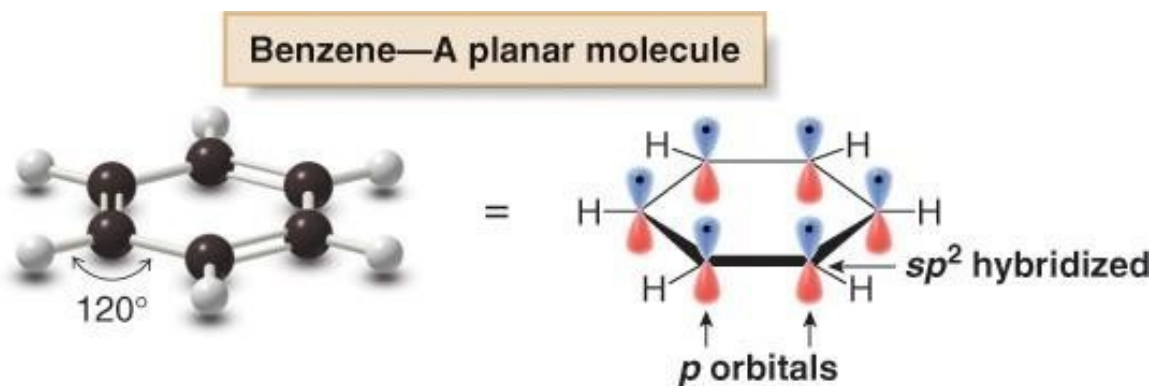
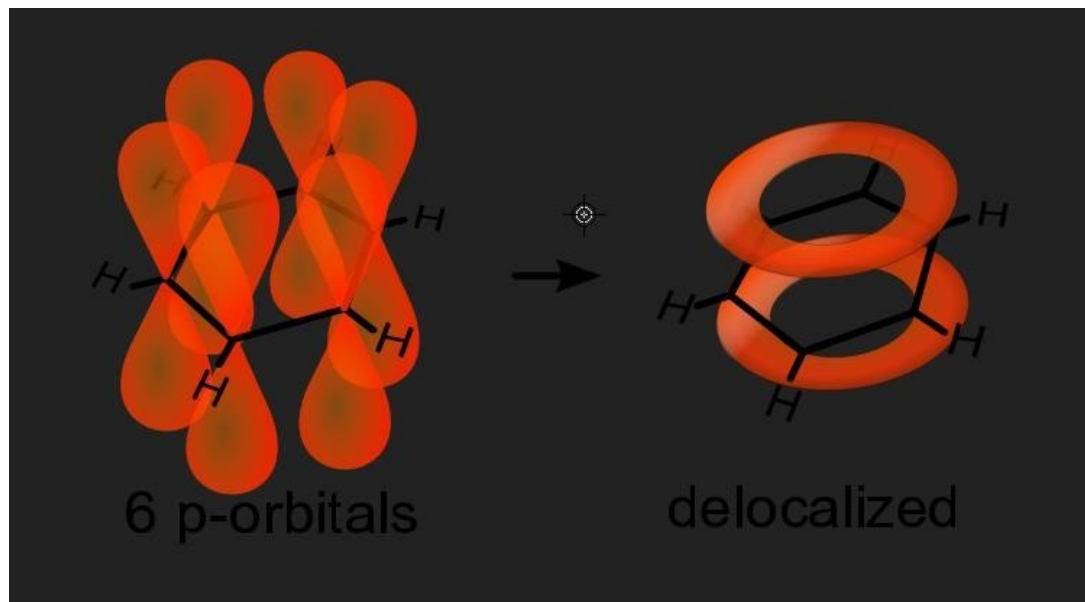
The circle represents the **six π electrons**, distributed over the six atoms of the ring.

تمثل الدائرة إلكترونات π الستة، موزعة على ذرات الحلقة الستة.

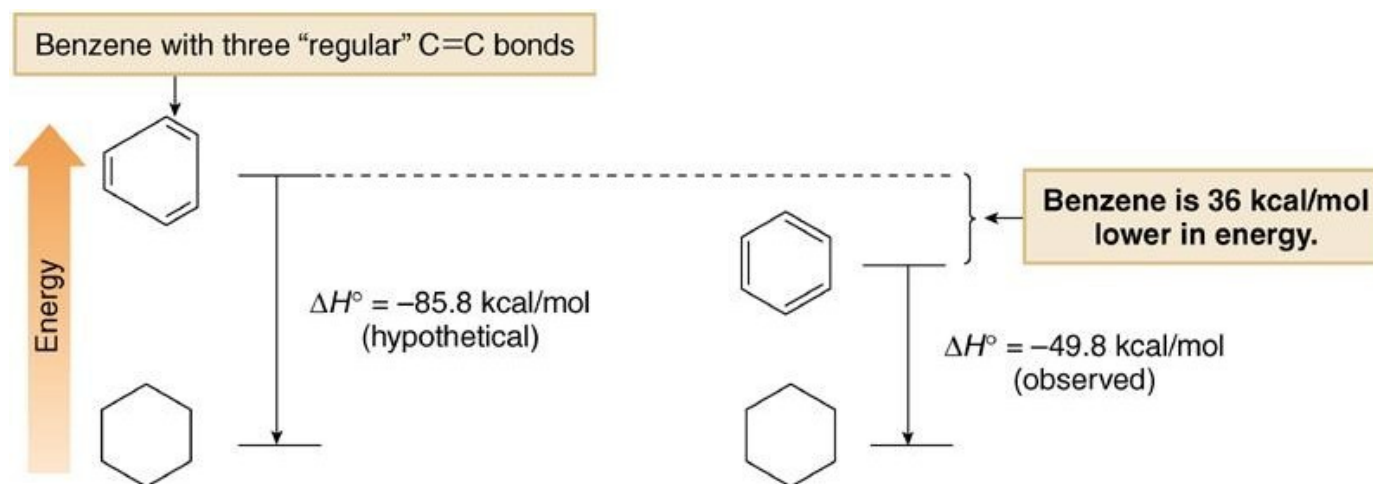
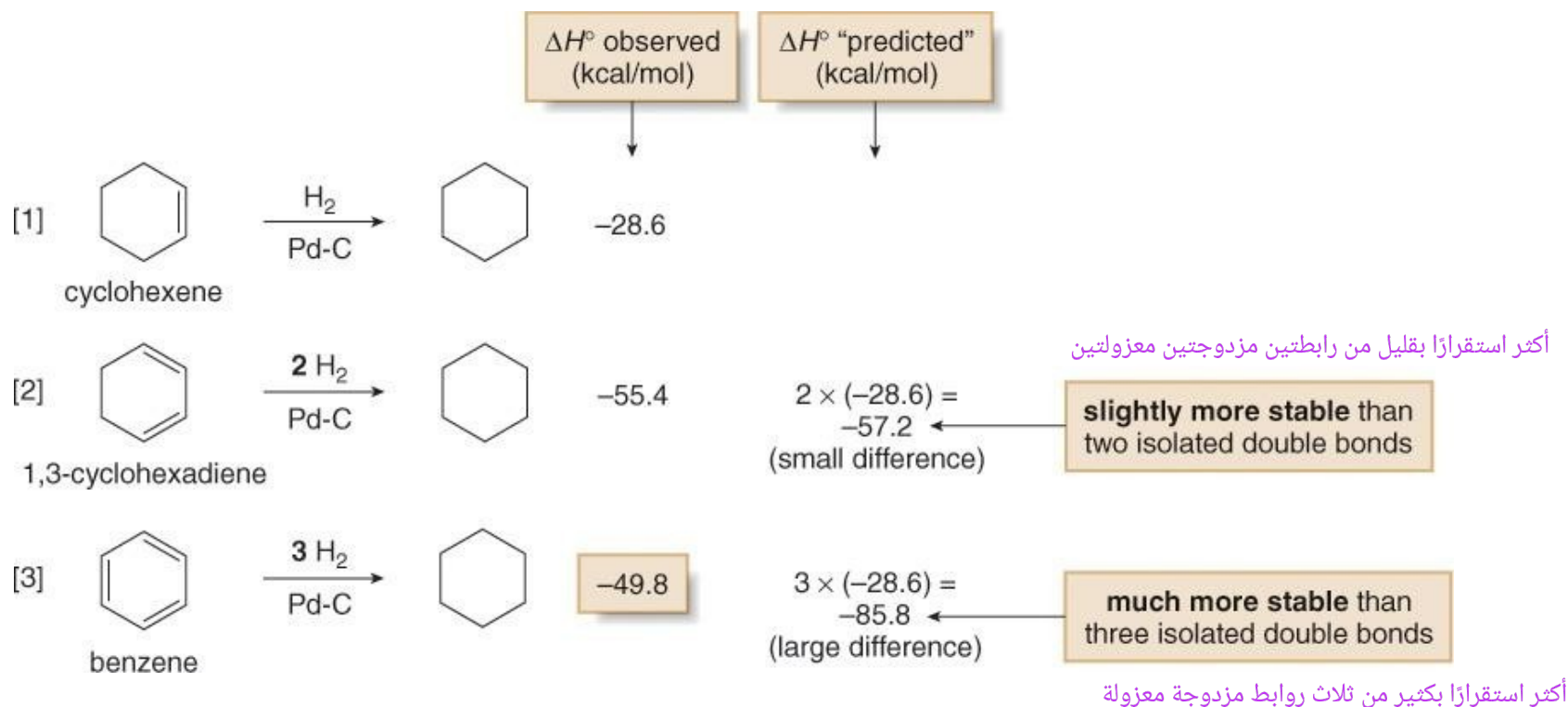


روابط C-C في البنزين متساوية ومتوسطة الطول.

The Structure of Benzene: MO



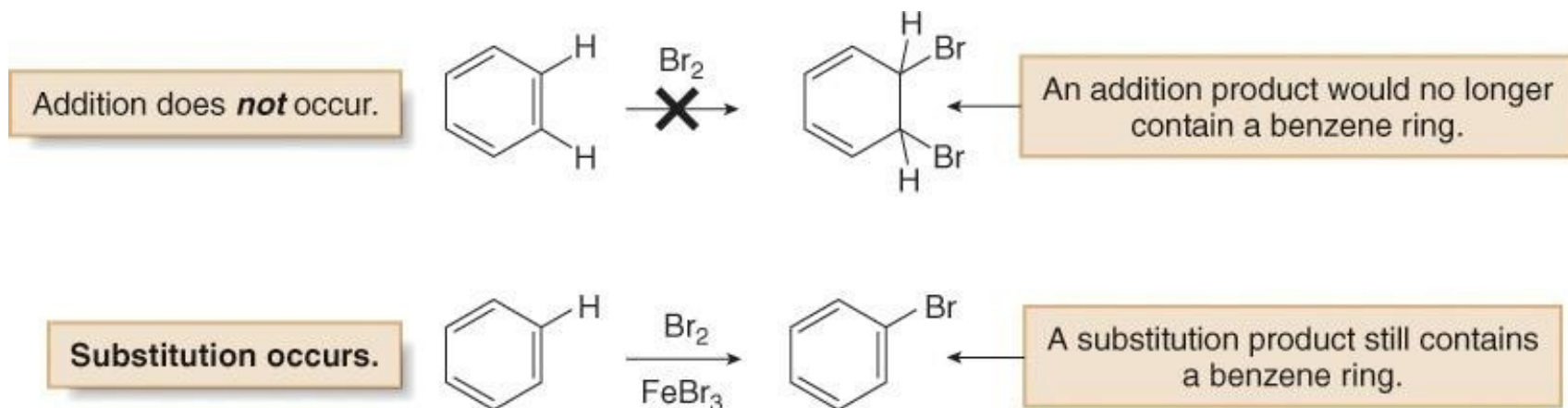
Aromaticity – Resonance Energy



Stability of Benzene - Aromaticity

• لا يخضع البنزين لتفاعلات إضافة نموذجية للمركبات الأخرى غير المشبعة بدرجة عالية، بما في ذلك الديينات المترافقة.

- Benzene does not undergo addition reactions typical of other highly unsaturated compounds, including conjugated dienes.



The Criteria for Aromaticity

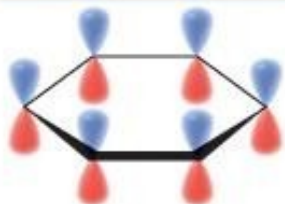
يجب استيفاء أربعة معايير
هيكلية ليكون المركب عطريًا.

Four structural criteria must be satisfied for a compound to be aromatic.

(1) يجب أن يكون الجزيء حلقي مغلق

[1] A molecule must be cyclic.

Cyclic compound

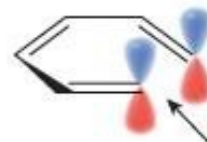


benzene

Every p orbital overlaps with two neighboring p orbitals.

aromatic

Acyclic compound



no overlap

1,3,5-hexatriene

There can be no overlap between the p orbitals on the two terminal C's.

not aromatic

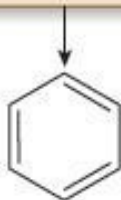
The Criteria for Aromaticity

(2) يجب أن يكون الجزيء مترافقًا
تمامًا (جميع الذرات sp^2).

[2] A molecule must be completely conjugated (all atoms sp^2).

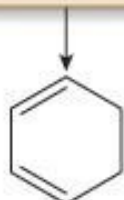
single-double-single-double-single-double

A completely conjugated ring



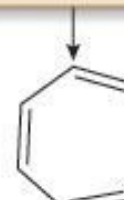
benzene
a p orbital on **every** C
aromatic

These rings are not completely conjugated.



no p orbitals

1,3-cyclohexadiene
not aromatic



no p orbital

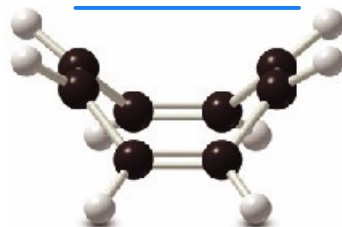
1,3,5-cycloheptatriene
not aromatic

[3] A molecule must be planar.

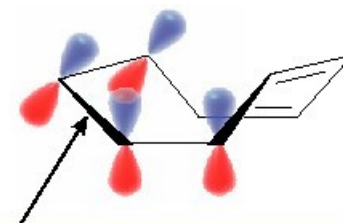
[3] يجب أن يكون الجزيء مستويًا.



cyclooctatetraene
not aromatic



a tub-shaped,
eight-membered ring



Adjacent p orbitals cannot overlap.
Electrons cannot delocalize.

The Criteria for Aromaticity—Hückel's Rule

(4) يجب أن يلبي الجزيء الأمونيومي قاعدة هوكل.

[4] A molecule must satisfy Hückel's rule.

يجب أن يحتوي المركب العطري على $4n + 2$ إلكترون (ن = 0، 1، 2، وهكذا). • المركبات الحلقية والمستوية والمترافقة تمامًا التي تحتوي على $4n$ إلكترون غير مستقرة بشكل خاص، ويقال إنها مضادة للعطر.

- An aromatic compound must contain $4n + 2 \pi$ electrons ($n = 0, 1, 2$, and so forth).
- Cyclic, planar, and completely conjugated compounds that contain $4n \pi$ electrons are especially unstable, and are said to be antiaromatic.

Benzene
An aromatic compound



$$4n + 2 = 4(1) + 2 = 6 \pi \text{ electrons aromatic}$$

Cyclobutadiene
An antiaromatic compound



$$4n = 4(1) = 4 \pi \text{ electrons antiaromatic}$$

$4n+2$ = عدد الإلكترونات الروابط π

عدد صحيح n

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 17.2

The Number of π Electrons That Satisfy Hückel's Rule

n	$4n + 2$
0	2
1	6
2	10
3	14
4, etc.	18

The Criteria for Aromaticity—Hückel's Rule

1. عطري-مركب حلقي مستوي مترافق تمامًا مع $4n + 2$ إلكترونات π .

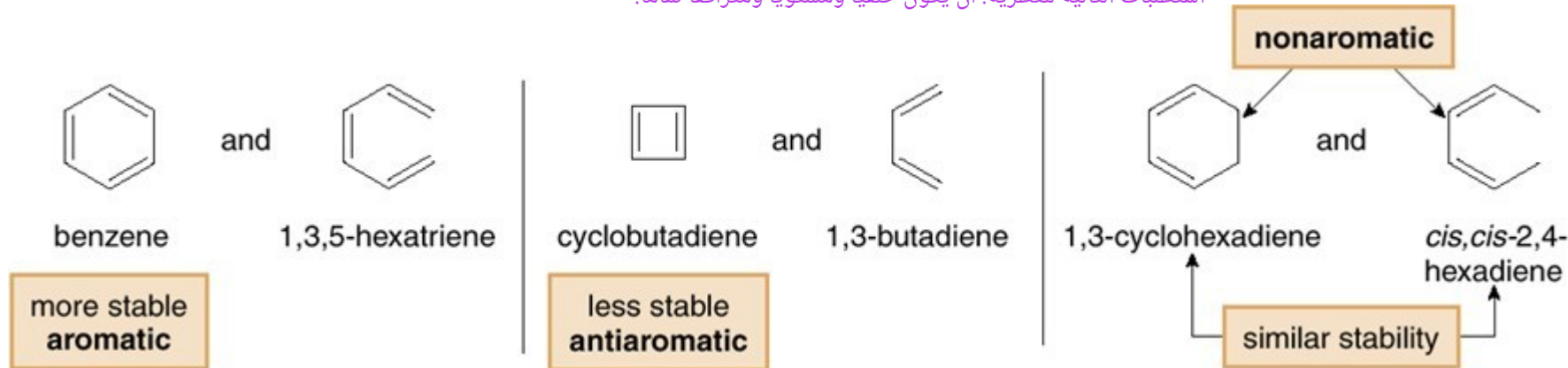
1. Aromatic—A cyclic, planar, completely conjugated compound with $4n + 2$ π electrons.

2. مضاد عطري-مركب حلقي مستوي مترافق تمامًا مع $4n$ إلكترونات π .

2. Antiaromatic—A cyclic, planar, completely conjugated compound with $4n$ π electrons.

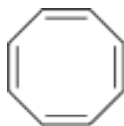
3. Not aromatic (nonaromatic)—A compound that lacks one (or more) of the following requirements for aromaticity: being cyclic, planar, and completely conjugated.

3. غير عطري (غير عطري)-مركب يفتقر إلى واحد (أو أكثر) من المتطلبات التالية للعطرية: أن يكون حلقيًا ومستويًا ومترافقًا تمامًا.

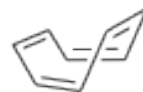


Examples of Aromatic Rings

Cyclooctatetraene
8 π electrons

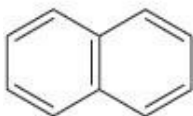


planar
antiaromatic



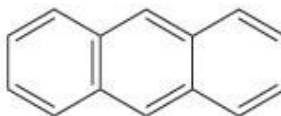
puckered
nonaromatic

حلقتين بنزين



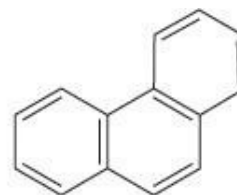
naphthalene
10 π electrons

ثلاث حلقات

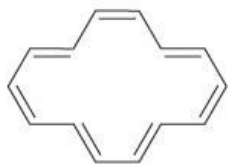


anthracene
14 π electrons

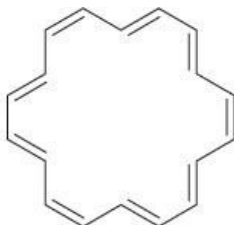
ثلاث حلقات



phenanthrene
14 π electrons

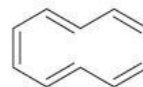


[14]-annulene
 $4n + 2 = 4(3) + 2 =$
14 π electrons
aromatic



[18]-annulene
 $4n + 2 = 4(4) + 2 =$
18 π electrons
aromatic

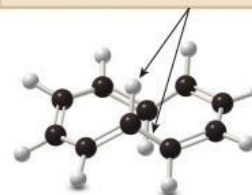
[10]-Annulene fits Hückel's rule,
but it's **not planar**.



[10]-annulene
10 π electrons
not aromatic

=

The molecule puckers to keep
these H's further away from each other.



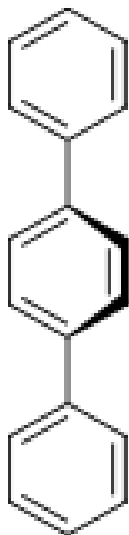
3-D representation

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

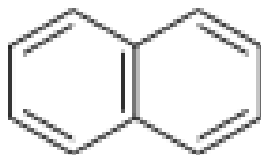


biphenyl

No interactions
between rings

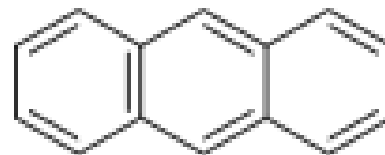


terphenyl



naphthalene

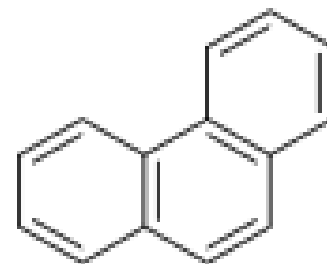
61 kcal/mol



anthracene

84

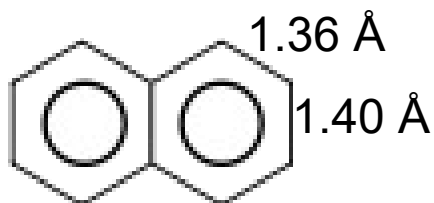
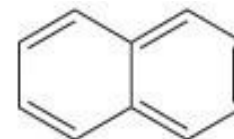
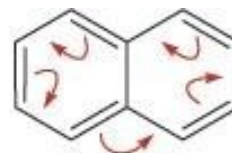
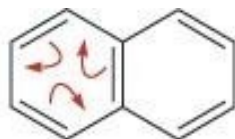
kcal/mol



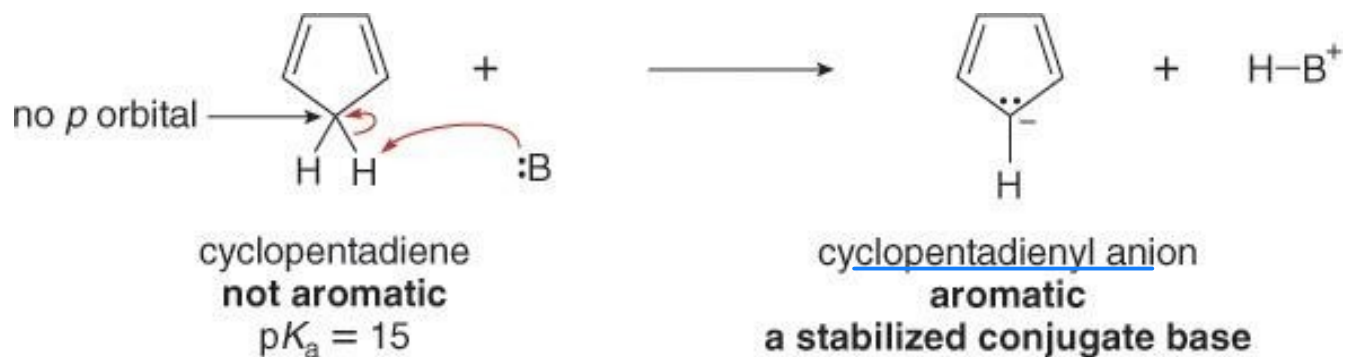
phenanthrene

92 kcal/mol

Three resonance structures
for naphthalene



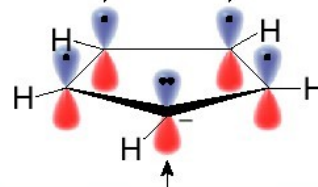
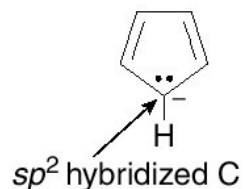
Other Aromatic Compounds



The cyclopentadienyl anion

The ring is completely conjugated with 6 π electrons.

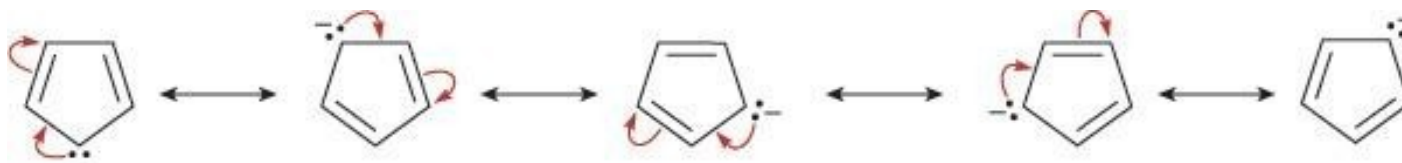
قاعدة مترافقة مستقرة الحلقة
مترافقة تمامًا مع 6 إلكترونات π



The lone pair resides in a p orbital.

- The cyclopentadienyl anion is aromatic because it is cyclic, planar, completely conjugated, and has six π electrons.

أنيون سيكلوبنتادينيل عطري لأنه حلقي، مستو، مترافق تمامًا، وله ستة إلكترونات π .



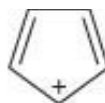
Other Aromatic Compounds



cyclopentadienyl anion

- 6 π electrons
- contains $4n + 2 \pi$ electrons

aromatic



cyclopentadienyl cation

- 4 π electrons
- contains $4n \pi$ electrons

antiaromatic

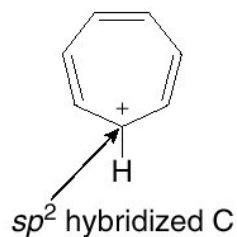


cyclopentadienyl radical

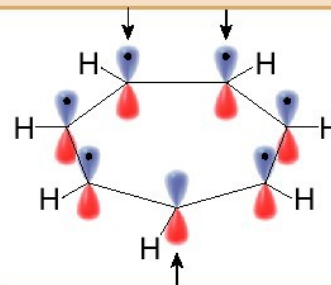
- 5 π electrons
- does not contain either $4n$ or $4n + 2 \pi$ electrons

nonaromatic

The tropylium cation



The ring is completely conjugated with 6 π electrons.

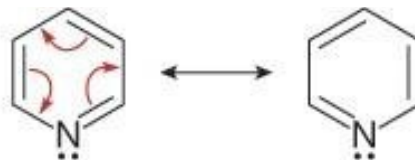


One p orbital is vacant.

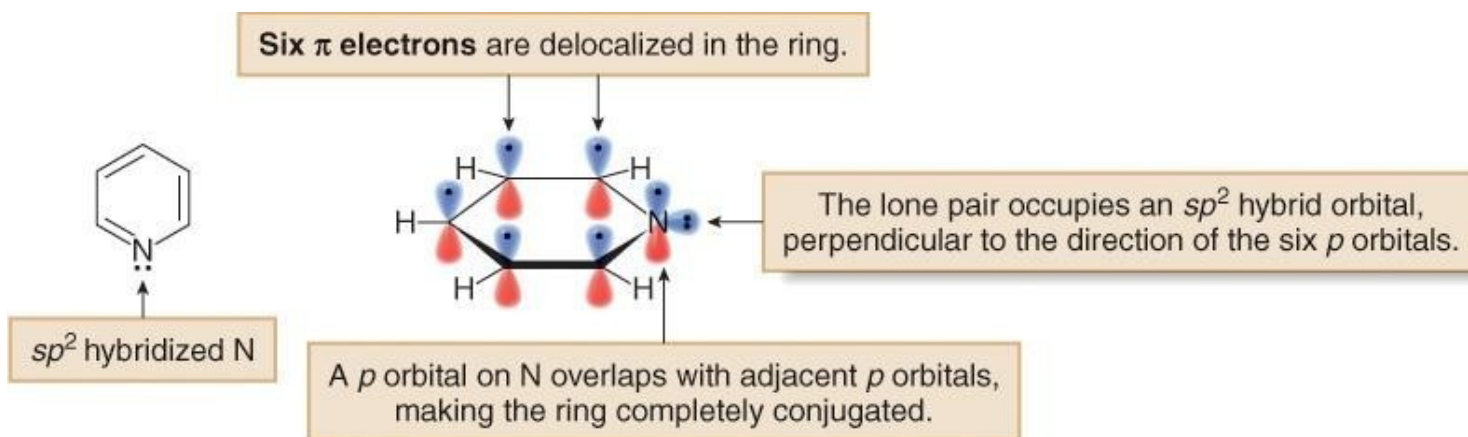
- The tropylium cation is aromatic because it is cyclic, planar, completely conjugated, and has six π electrons delocalized over the seven atoms of the ring.

• كاتيون التروبيليوم عطري لأنه حلقي، ومستوي، ومقترن تمامًا، وله ستة إلكترونات غير متموضعة فوق ذرات الحلقة السبع.

Aromatic Heterocycles



two resonance structures for pyridine
6 π electrons



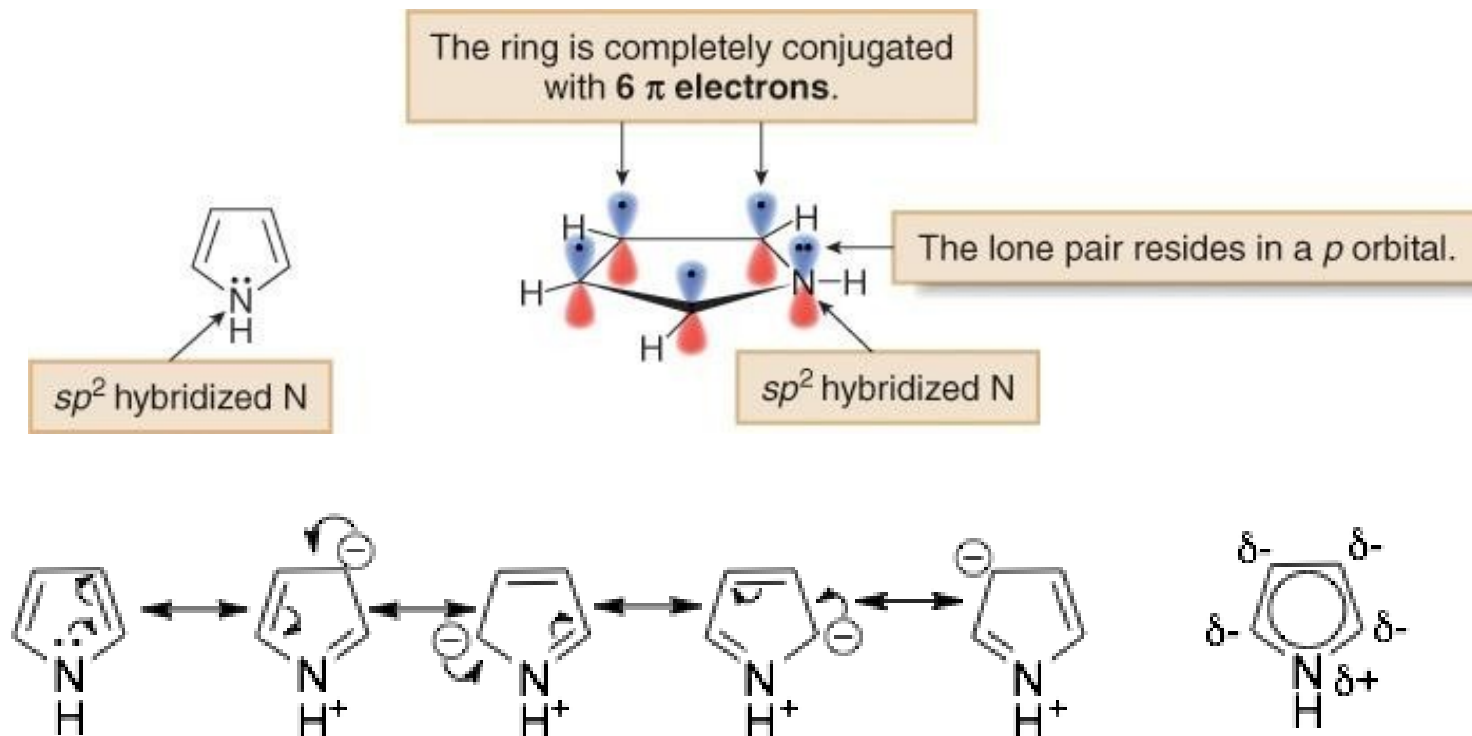
2H-pyran
4 π electrons
nonaromatic



2H-pyrylium ion
6 π electrons
aromatic



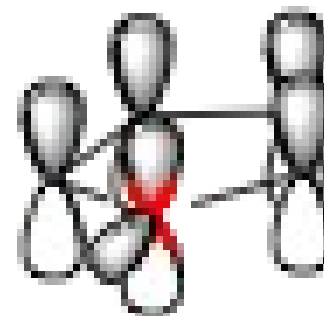
Aromatic Heterocycles



furan

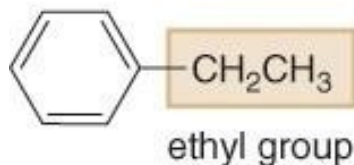


thiophen

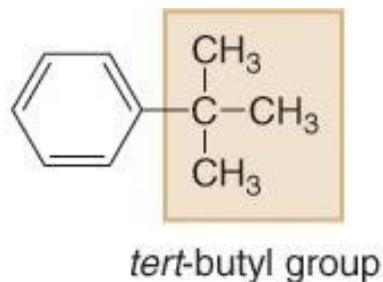


Nomenclature: 1 Substituent

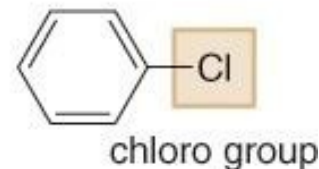
Systematic:



ethylbenzene

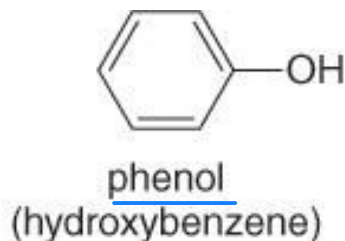
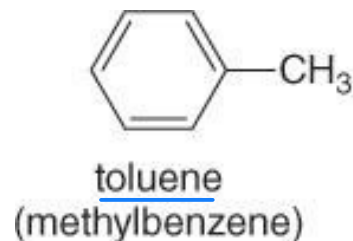


tert-butylbenzene



chlorobenzene

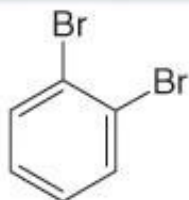
Common:



Nomenclature: 2 Substituents

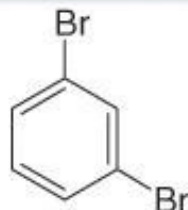
Identical: متزامر أورثو بنزين ثنائي الاستبدال 1,2

1,2-disubstituted benzene
ortho isomer



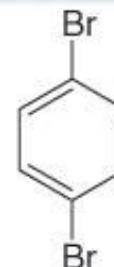
1,2-dibromobenzene
o-dibromobenzene

1,3-disubstituted benzene
meta isomer



1,3-dibromobenzene
m-dibromobenzene

1,4-disubstituted benzene
para isomer



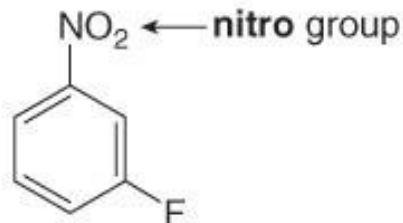
1,4-dibromobenzene
p-dibromobenzene

Different:

Alphabetize two different substituent names:

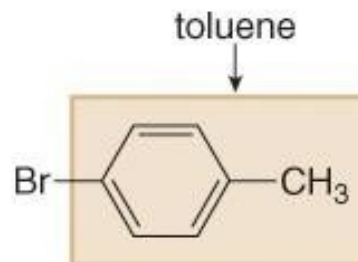


o-bromochloro-
benzene

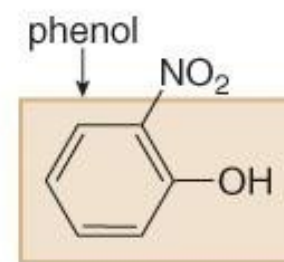


m-fluoronitro-
benzene

Use a common root name:



p-bromotoluene

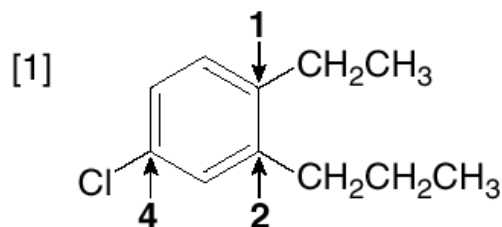


o-nitrophenol

Nomenclature: 3 or More Substituents

التسمية: 3 بدائل أو أكثر

Examples of naming polysubstituted benzenes

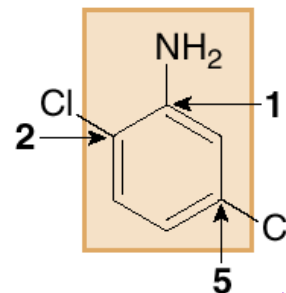


- Assign the lowest set of numbers.
- Alphabetize the names of all the substituents.

عين أقل مجموعة من الأرقام. • رتب أسماء جميع البدائل أبجديًا.

4-chloro-1-ethyl-2-propylbenzene

[2]



- Name the molecule as a derivative of the common root **aniline**.
- Designate the position of the NH_2 group as "1," and then assign the lowest possible set of numbers to the other substituents.

• سمّ الجزيء كمشتق من الجذر المشترك للأنيلين.

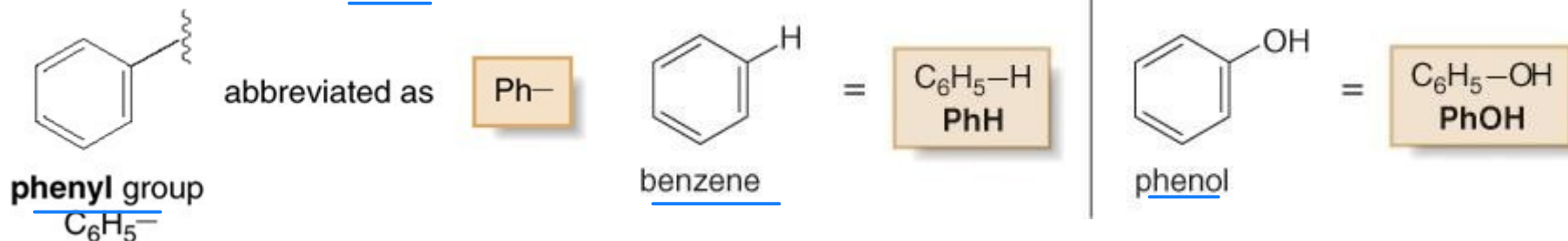
حدد موضع المجموعة NH_2 بالرقم "1"، ثم خصص أقل مجموعة ممكنة من الأرقام للبدائل الأخرى.

2,5-dichloroaniline

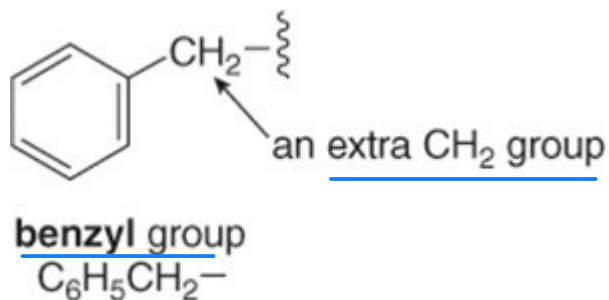
Nomenclature

• يُطلق على مُستبدل البنزين اسم مجموعة فينيل،
ويمكن اختصاره في هيكل "Ph".

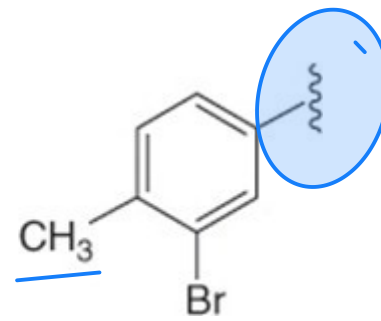
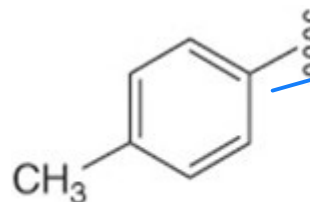
- A benzene substituent is called a phenyl group, and it can be abbreviated in a structure as "Ph".



- The benzyl group:



- Aryl groups:



Interesting Aromatic Compounds

• يتم الحصول على البنزين والتولوين من تكرير البترول وهما مواد أولية مفيدة للبوليمرات الاصطناعية.

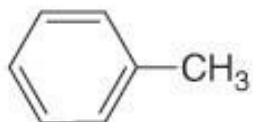
- Benzene and toluene, are obtained from petroleum refining and are useful starting materials for synthetic polymers.
- Compounds containing two or more benzene rings that share carbon—carbon bonds are called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Naphthalene, the simplest PAH, is the active ingredient in mothballs.

• المركبات التي تحتوي على حلقتين أو أكثر من حلقات البنزين التي تشترك في روابط كربون كربون تسمى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs). النفثالين، أبسط الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، هو المكون النشط في كرات النفثالين.

The components of the gasoline additive BTX



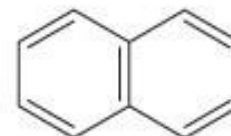
benzene



toluene



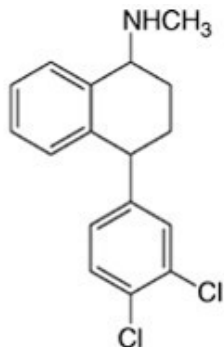
p-xylene



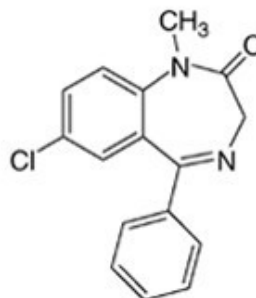
naphthalene
(used in mothballs)

Interesting Aromatic Compounds

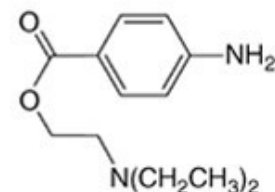
هذول قالت الدكتوروة مو مطالبين
نحفظهم(الادوية)



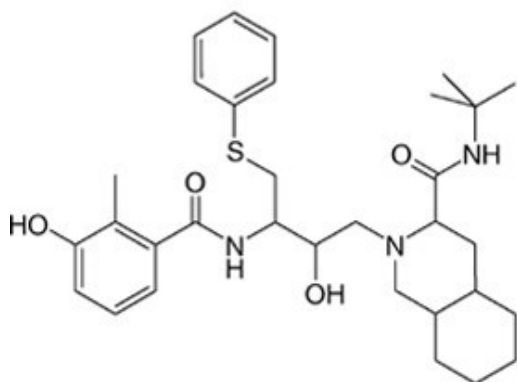
- Trade name: **Zoloft**
- Generic name: **sertraline**
- Use: a psychotherapeutic drug for depression and panic disorders



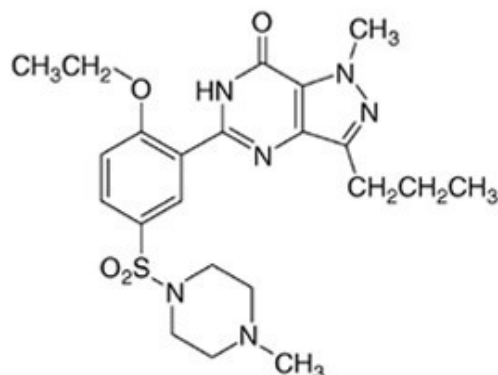
- Trade name: **Valium**
- Generic name: **diazepam**
- Use: a sedative



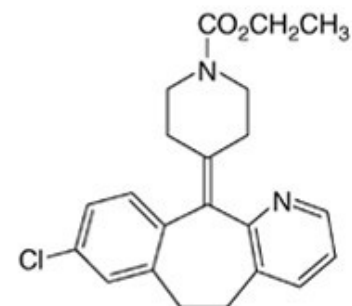
- Trade name: **Novocain**
- Generic name: **procaine**
- Use: a local anesthetic



- Trade name: **Viracept**
- Generic name: **nelfinavir**
- Use: an antiviral drug used to treat HIV



- Trade name: **Viagra**
- Generic name: **sildenafil**
- Use: a drug used to treat erectile dysfunction



- Trade name: **Claritin**
- Generic name: **loratadine**
- Use: an antihistamine for seasonal allergies

Interesting Aromatic Compounds

- Benzo[a]pyrene, produced by the incomplete oxidation of organic compounds in tobacco, is found in cigarette smoke.
عن طريق الأكسدة غير الكاملة للمركبات العضوية في التبغ، يوجد في دخان السجائر.



- When ingested or inhaled, **benzo[a]pyrene** and other similar PAHs are oxidized to **carcinogenic products**.
• عند تناولها أو استنشاقها، تتأكسد بنزوأبيرين وغيرها من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المماثلة إلى منتجات مسرطنة.

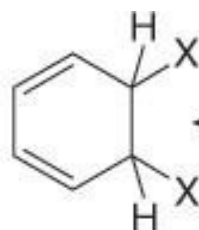
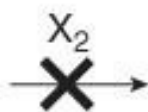
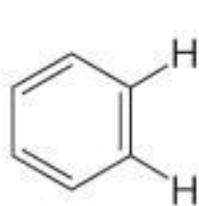
الاستبدال العطري المحب للإلكترونات

Electrophilic Aromatic Substitution

Chapter 16
Organic Chemistry, 8th *Edition*
John McMurry

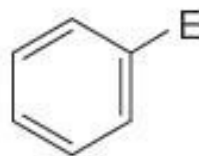
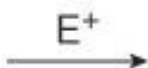
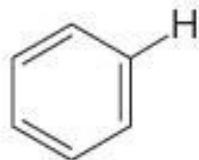
Introduction

Addition



The product is *not* aromatic.

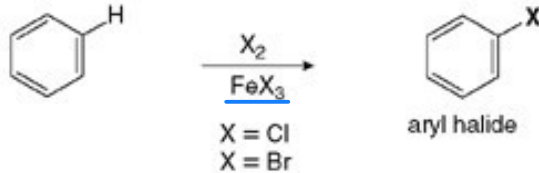
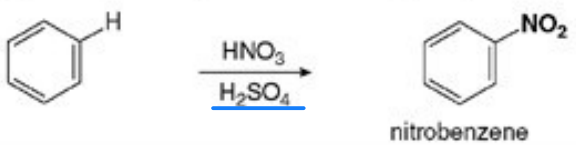
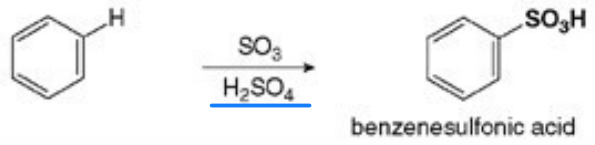
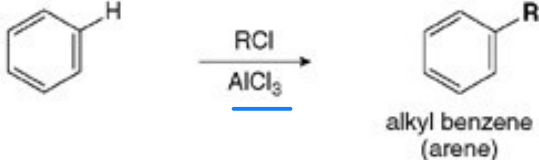

Substitution



The product is aromatic.

Introduction

ملخص لكل التفاعلات

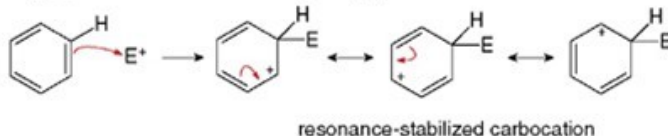
Reaction	Electrophile
<p>[1] Halogenation—Replacement of H by X (Cl or Br)</p>  <p> X_2 FeX_3 $\text{X} = \text{Cl}$ $\text{X} = \text{Br}$ </p> <p>aryl halide</p>	<p>$\text{E}^+ = \text{Cl}^+ \text{ or } \text{Br}^+$</p>
<p>[2] Nitration—Replacement of H by NO_2</p>  <p> HNO_3 H_2SO_4 </p> <p>nitrobenzene</p>	<p>$\text{E}^+ = \text{NO}_2^+$</p>
<p>[3] Sulfonation—Replacement of H by SO_3H</p>  <p> SO_3 H_2SO_4 </p> <p>benzenesulfonic acid</p>	<p>$\text{E}^+ = \text{SO}_3\text{H}^+$</p>
<p>[4] Friedel-Crafts alkylation—Replacement of H by R</p>  <p> RCl AlCl_3 </p> <p>alkyl benzene (arene)</p>	<p>$\text{E}^+ = \text{R}^+$</p>
<p>[5] Friedel-Crafts acylation—Replacement of H by RCO</p>  <p> RCOCl AlCl_3 </p> <p>ketone</p>	<p>$\text{E}^+ = \text{RCO}^+$</p>

Mechanism



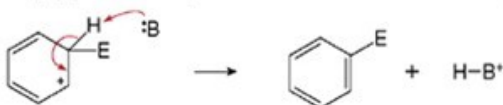
Mechanism 18.1 General Mechanism—Electrophilic Aromatic Substitution

Step [1] Addition of the electrophile (E^+) to form a carbocation



- Addition of the electrophile (E^+) forms a new C—E bond using two π electrons from the benzene ring, and generating a carbocation. This carbocation intermediate is not aromatic, but it is resonance stabilized—**three resonance structures can be drawn**.
- Step [1] is rate-determining because the aromaticity of the benzene ring is lost.

Step [2] Loss of a proton to re-form the aromatic ring



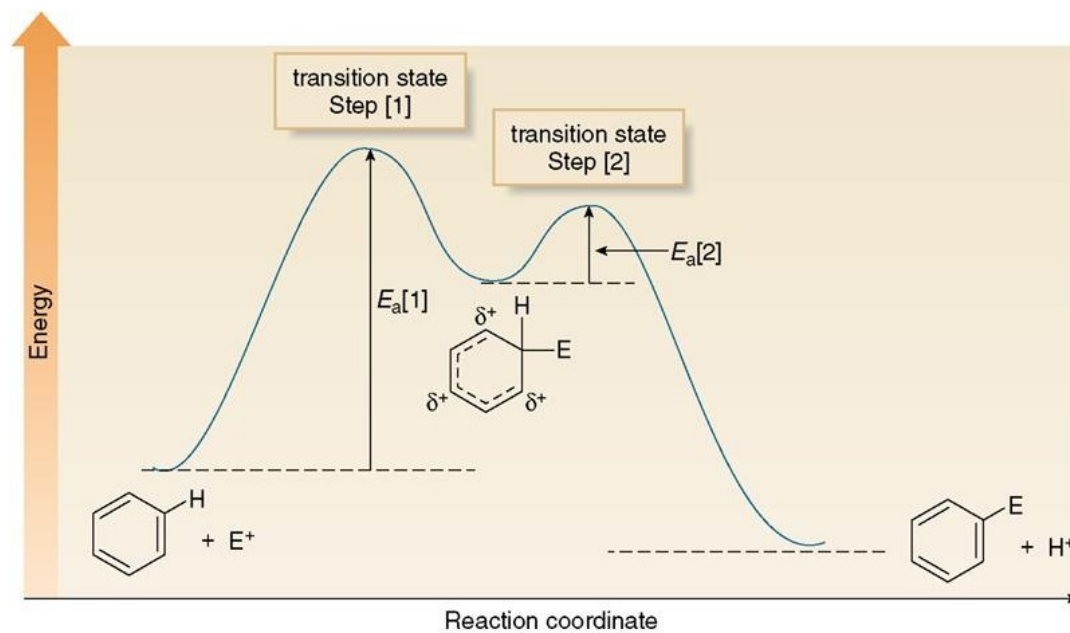
- In Step [2], a base ($B:$) removes the proton from the carbon bearing the electrophile, thus re-forming the aromatic ring. This step is fast because the aromaticity of the benzene ring is restored.
- Any of the three resonance structures of the carbocation intermediate can be used to draw the product. The choice of resonance structure affects how curved arrows are drawn, but not the identity of the product.

• شكل إضافة الفحب للإلكترون (E) رابطة C-E جديدة باستخدام إلكترونين π من حلقة البنزين، مما يُؤلف كاربوكاتيون. هذا الوسيط الكاربوكاتيني ليس عطريًا، ولكنه مستقر بالرنين ويمكن رسم ثلاثة هياكل رنينية.

• الخطوة (1) هي تحديد المعدل لأن عطرية حلقة البنزين مفقودة.

• في الخطوة (2)، تُزيل القاعدة (ب:) البروتون من ذرة الكربون الحاملة للفحب للإلكترون، مما يُعيد تكوين الحلقة العطرية. هذه الخطوة سريعة نظرًا لاستعادة عطرية حلقة البنزين.

• يمكن استخدام أي من هياكل الرنين الثلاثة للوسيط الكربوني لرسم الناتج. يؤثر اختيار هياكل الرنين على كيفية رسم الأعمدة المنحنية، ولكنه لا يؤثر على هوية الناتج.



Halogenation



Mechanism 18.2 Bromination of Benzene

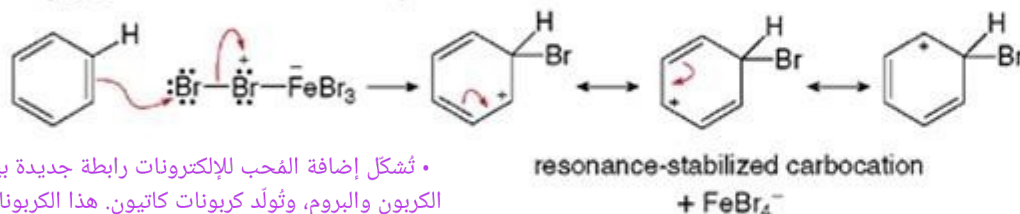
• يُنتج تفاعل لويس الحمضي القاعدي للبروم مع بروميد الحديد نوعاً ذا رابطة ضعيفة ومستقطبة بين البروم والبروم. يعمل هذا الناتج الإضافي كمصدر للبروم في الخطوة التالية.

Step [1] Generation of the electrophile



- Lewis acid-base reaction of Br_2 with FeBr_3 forms a species with a weakened and polarized $\text{Br}-\text{Br}$ bond. This adduct serves as a source of Br^+ in the next step.

Step [2] Addition of the electrophile to form a carbocation

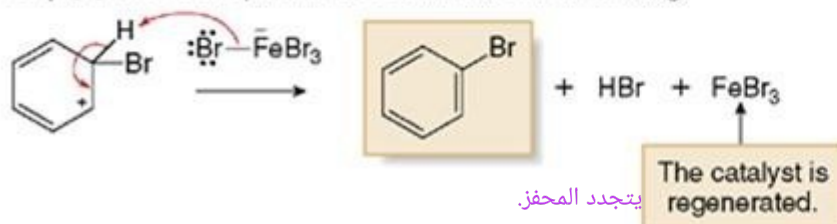


• تُشكل إضافة الفحب للإلكترونات رابطة جديدة بين الكربون والبروم، وتُولد كربونات كاتيون. هذا الكربونات كاتيون مُستقرّ رنينياً - يمكن رسم ثلاثة هياكل رنينية.

• بروميد الحديد، المُكوّن أيضاً في هذا التفاعل، هو القاعدة المُستخدمة في الخطوة (3).

- Addition of the electrophile forms a new $\text{C}-\text{Br}$ bond and generates a carbocation. This carbocation intermediate is resonance stabilized—**three resonance structures can be drawn**.
- The FeBr_4^- also formed in this reaction is the base used in Step [3].

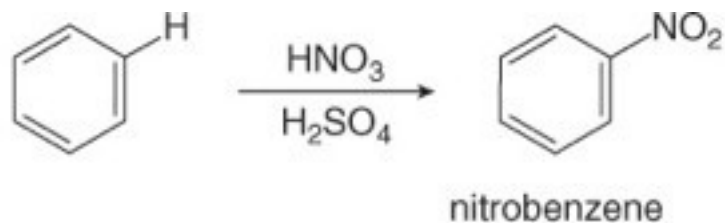
Step [3] Loss of a proton to re-form the aromatic ring



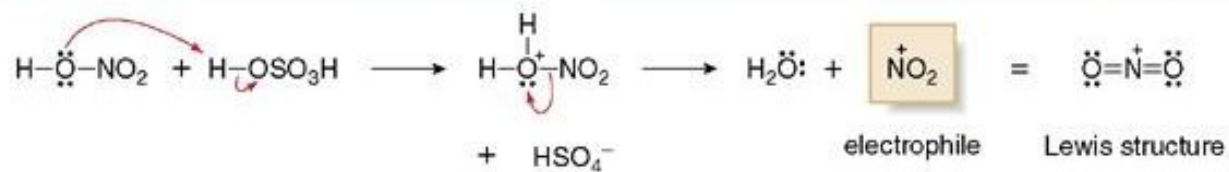
- FeBr_4^- removes the proton from the carbon bearing the Br , thus re-forming the aromatic ring.
- FeBr_3 , a catalyst, is also regenerated for another reaction cycle.

• بروميد الحديد، يزيل البروتون من ذرة الكربون الحاملة للبروم، مما يُعيد تكوين الحلقة العطرية.

Nitration



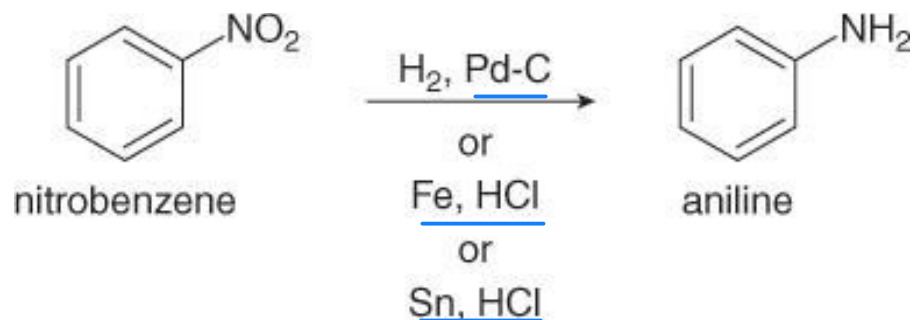
Mechanism 18.3 Formation of the Nitronium Ion ($^+\text{NO}_2$) for Nitration



Nitro Group Reduction

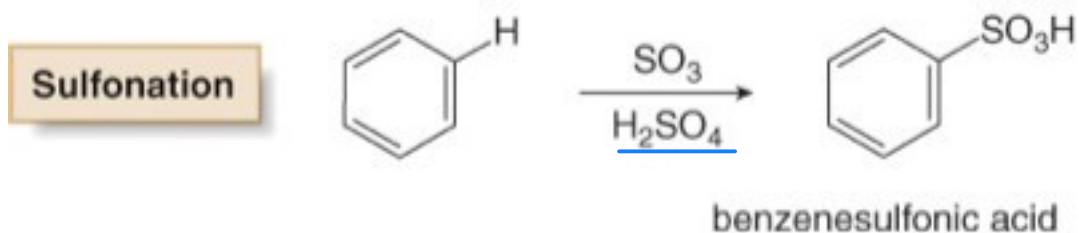
Aromatic nitro groups (NO_2) can readily be reduced to amino groups (NH_2) under a variety of conditions.

يمكن اختزال مجموعات النيترو العطرية (NO_2) بسهولة إلى مجموعات أمينية (NH_2) في ظل مجموعة متنوعة من الظروف.

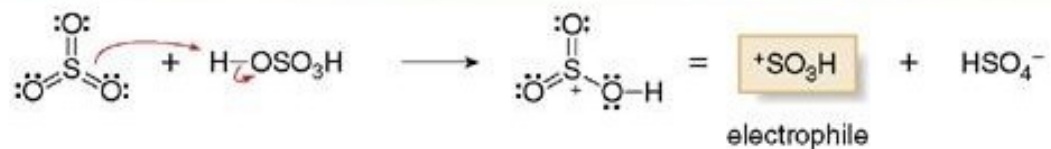


ليش بتلف اللفه هاي كلها
عشان غني مع غني
الكثرونات ما بينفع

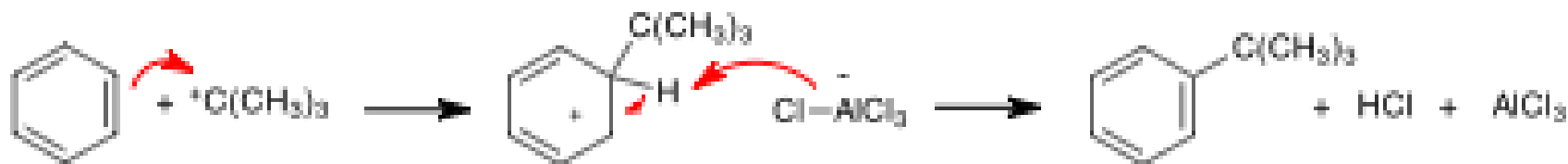
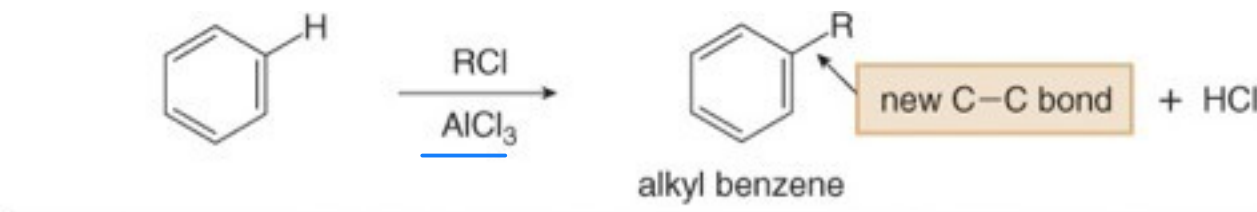
Sulfonation



Mechanism 18.4 Formation of the Electrophile $^+\text{SO}_3\text{H}$ for Sulfonation



Friedel-Crafts Alkylation



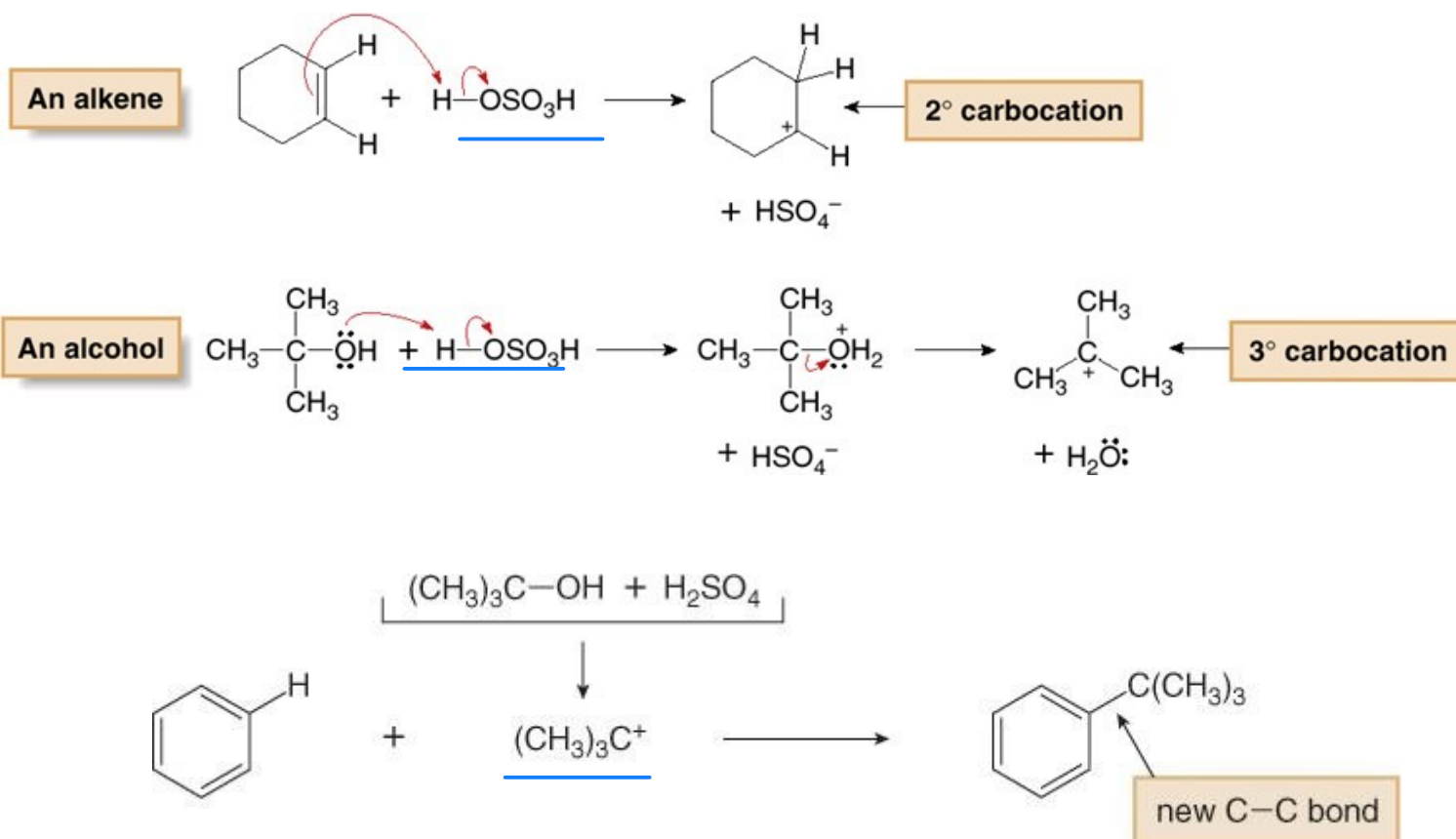
Best with 2ry and 3ry halides

أفضل مع هاليدات 2ry و 3ry

Friedel-Crafts Alkylation

Other functional groups that form carbocations can also be used as starting materials.

يمكن أيضًا استخدام المجموعات الوظيفية الأخرى التي تشكل الكاتيونات الكربونية كمواد أولية.

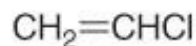


Limitations

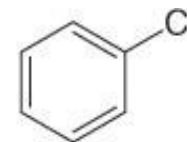
(1) لا تتفاعل هاليدات الفينيل وهاليدات الأريل في ألكلة فريدل-كرافتس.

[1] Vinyl halides and aryl halides do not react in Friedel-Crafts alkylation.

Unreactive halides in the Friedel-Crafts alkylation



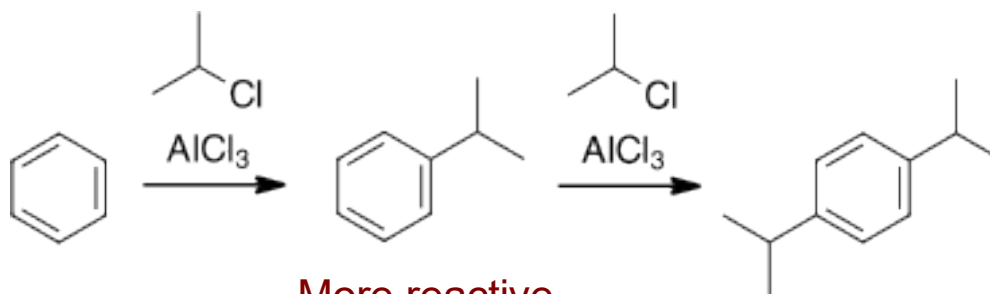
vinyl halide



aryl halide



[2] Disubstituted products are obtained in F.-C. alkylations, but not in acylations.



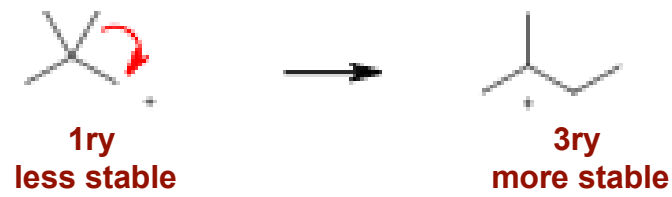
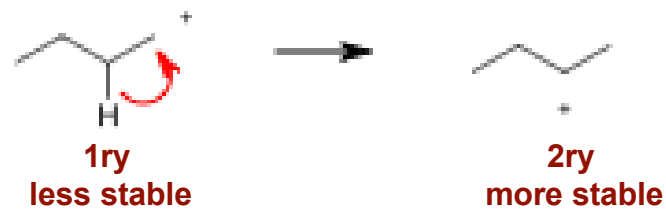
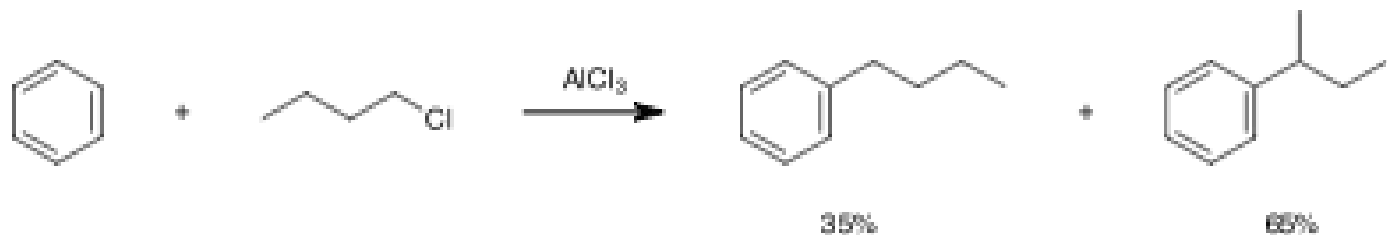
More reactive
than benzene

(2) يتم الحصول على المنتجات ثنائية الاستبدال في ألكلات F.-C، ولكن ليس في الأسيلاط.

Limitations

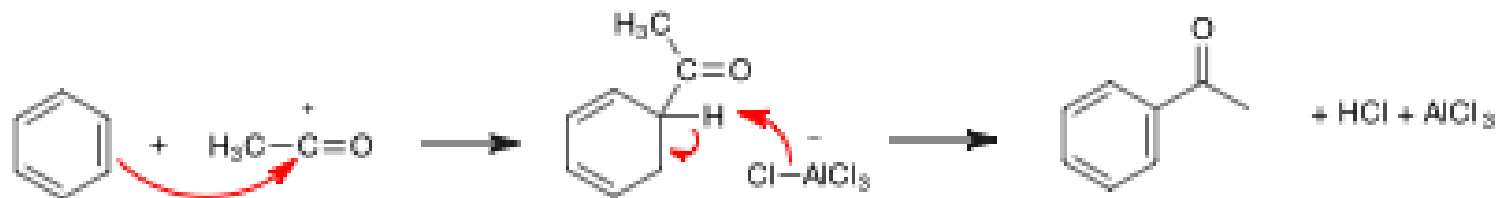
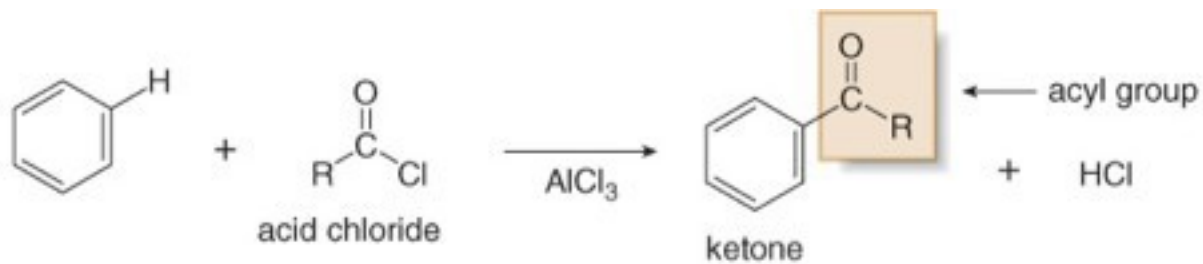
(3) يمكن أن تحدث إعادة ترتيب.

[3] Rearrangements can occur.



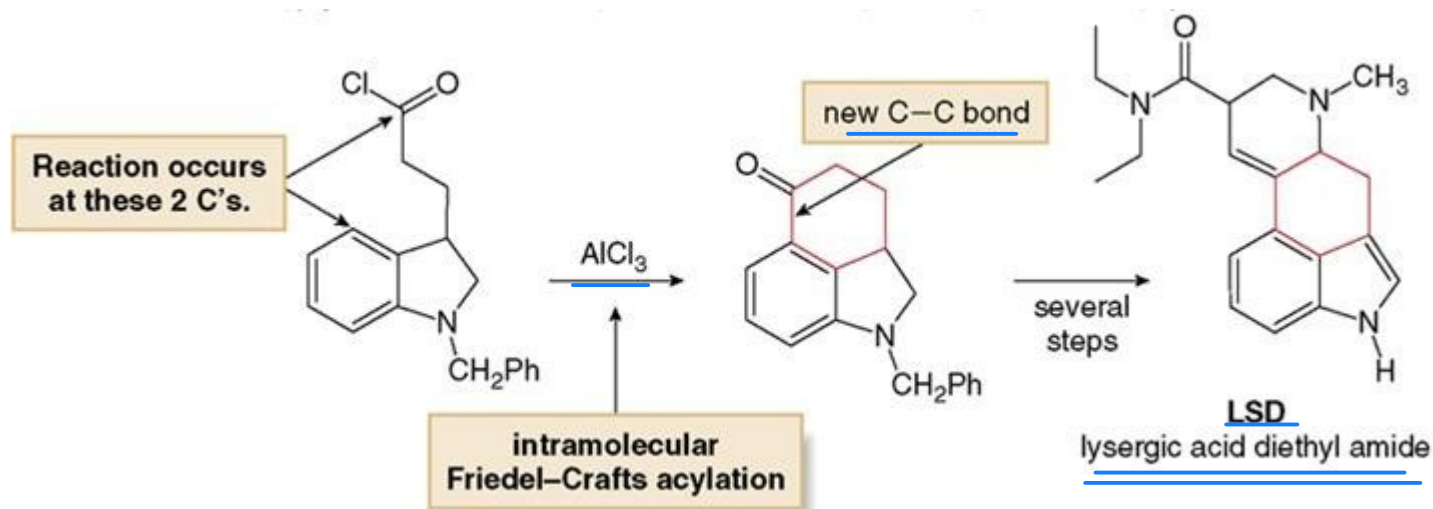
Friedel-Crafts Acylation

Friedel-Crafts acylation— General reaction

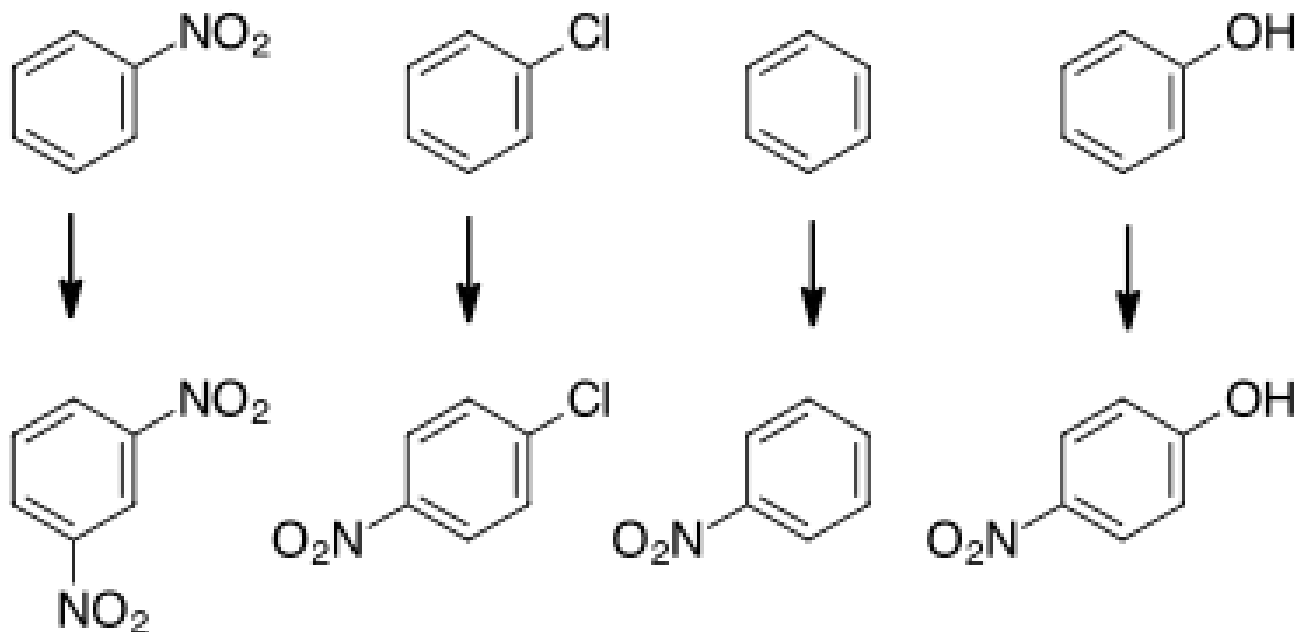


intramolecular Friedel-Crafts reactions.

تفاعلات فريدل-كرافت داخل الجزيء.



Nitration of Substituted Benzenes



Relative
rates

6×10^{-8}

0.033

1

1000

Substituents modify the electron density in the benzene ring, and this affects the course of electrophilic aromatic substitution.

تعديل المستبدلات كثافة الإلكترون في حلقة البنزين، وهذا يؤثر على مسار الاستبدال العطري المحب للإلكترون.

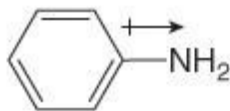
Substituted Benzenes

التأثيرات الاستقرائية (من خلال الروابط سيجما):

Inductive effects (through σ bonds):

- Atoms more electronegative than carbon—including N, O, and X—pull electron density away from carbon and thus exhibit an electron-withdrawing inductive effect.
- Polarizable alkyl groups donate electron density, and thus exhibit an electron-donating inductive effect.

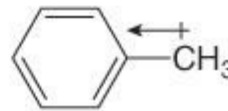
Electron-withdrawing inductive effect



يسحب • C أكثر كهربية من N
كثافة الإلكترون حثيًا N

- N is **more electronegative** than C.
- N inductively withdraws electron density.

Electron-donating inductive effect



• مجموعات الألكيل قابلة للاستقطاب، مما يجعلها مجموعات مانحة للإلكترون.

- Alkyl groups are **polarizable**, making them electron-donating groups.

- /	-NH ₃ ⁺	-NH ₂ ,	-OH	-F	-CHO	-CN	SO ₃ H	-NO ₂
	-CF ₃	-NHR	-OR	-Cl	-COR		SO ₂ R	
		-NR ₂		-Br	-COOH			
				-I	-COOR			
+ /	-CH ₃							
	-Alkyl							
	-SiR ₃							

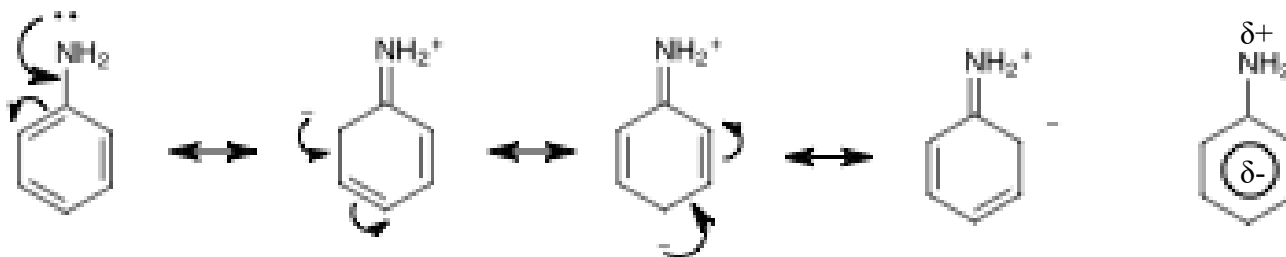
Substituted Benzenes

لا تلاحظ تأثيرات الرنين (من خلال روابط π) إلا مع المستبدلات التي تحتوي على أزواج وحيدة أو روابط π .

Resonance effects (through π bonds) are only observed with substituents containing lone pairs or π bonds.

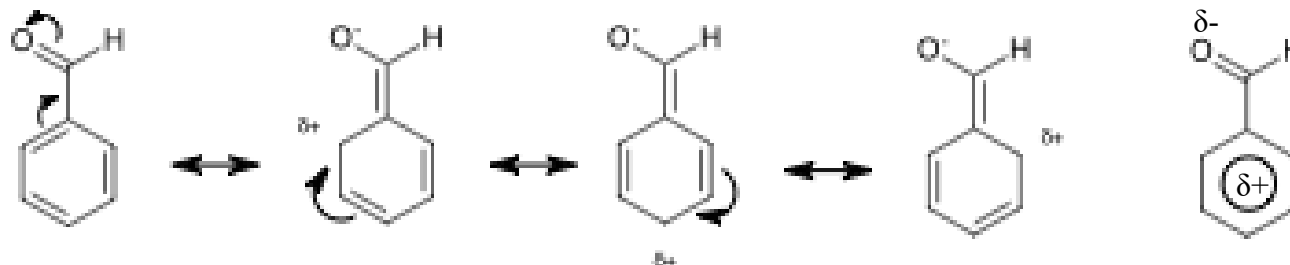
- Substituents containing lone pairs are electron donating (**+ R**)

المستبدلات التي تحتوي على أزواج وحيدة هي مانحة للإلكترون ($R+$)



- Substituents $-\text{Y}=\text{Z}$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{Y}=\text{Z}$), where Z is more electronegative than Y are electron accepting (**- R**)

البدائل $-\text{Y}=\text{Z}$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{Y}=\text{Z}$), حيث Z أكثر كهرسلبية من Y هي مستقبلة للإلكترون ($R-$)



Substituted Benzenes: Activation

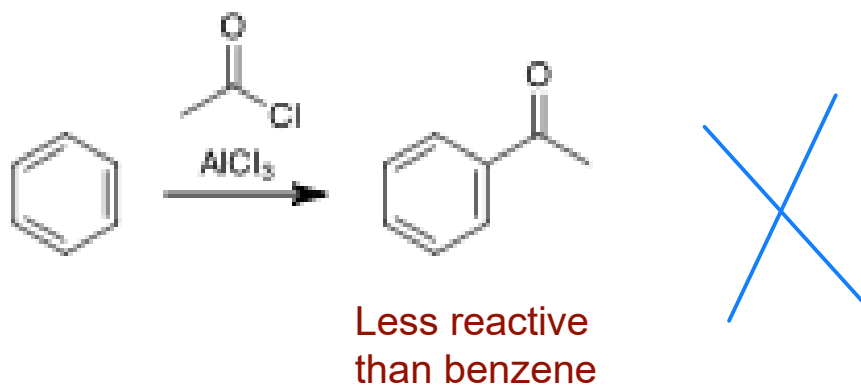
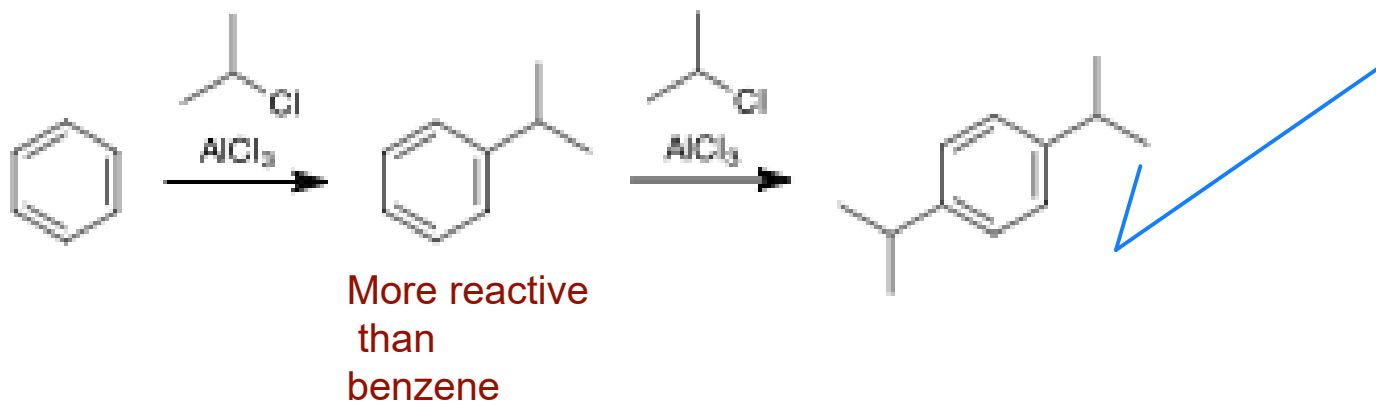
		+ R			- R			
		+R > -I		-I > +R				
- /	-NR ₃ ⁺ CF ₃	-NH ₂ , -NHR -NR ₂	-OH -OR	-F -Cl -Br -I	-CHO -COR -COOH -COOR	CN	SO ₃ H SO ₂ R	-NO ₂
	+ /	-CH ₃ -Alkyl -SiR ₃						

المواد التي تزيد كثافة الإلكترون على الحلقة ينشط الحلقة تجاه محبات الكهرباء. المستبدلات التي تقلل من كثافة الإلكترون على الحلقة تعطل الحلقة تجاه محبات الكهرباء.

- Substituents that increase the electron density on the ring activate the ring towards electrophiles. Substituents that decrease the electron density on the ring deactivate the ring towards electrophiles.
- To predict whether a substituted benzene is more or less electron rich than benzene itself, we must consider the net balance of both the inductive and resonance effects.

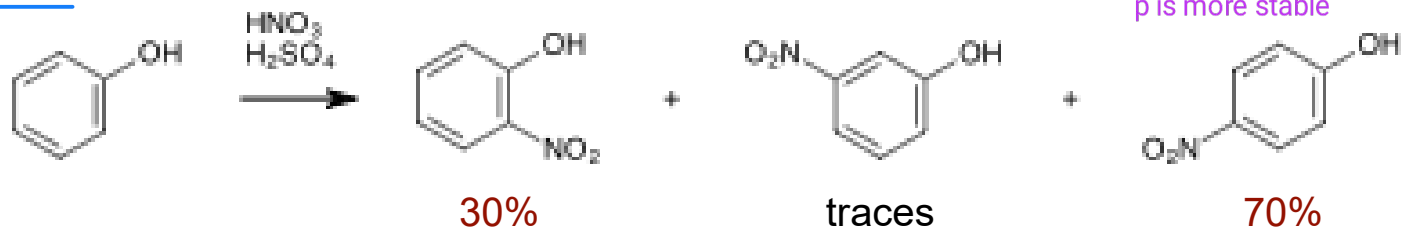
• للتنبؤ بما إذا كان البنزين المستبدل أكثر أو أقل ثراءً بالإلكترونات من البنزين نفسه، يجب أن نأخذ في الاعتبار التوازن الصافي لكل من التأثيرات الاستقرائية والرنينية.

Substituted Benzenes: Activation

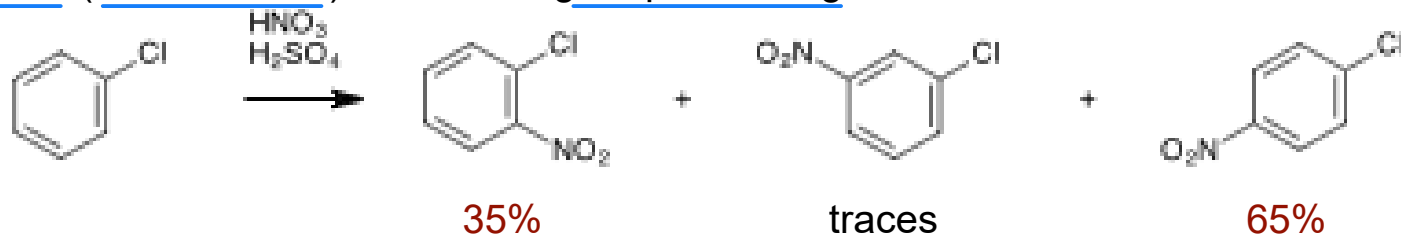


Substituted Benzenes: Orientation

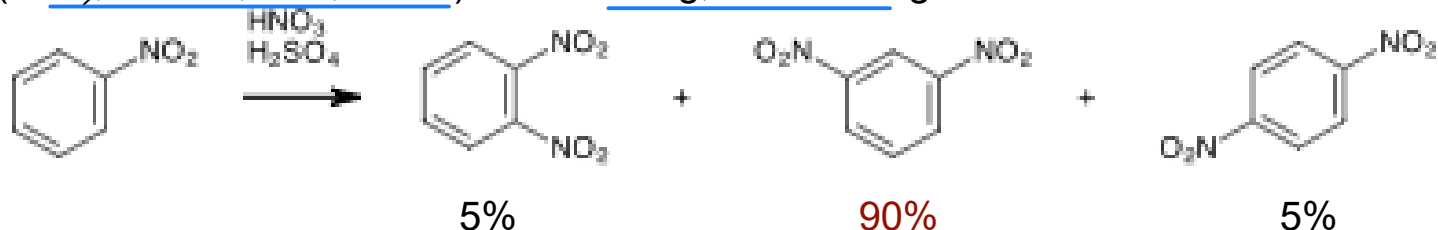
+R > -I (-OR, -NR₂): activating, o- p- directing



-I > +R (-F, -Cl, -Br, -I): deactivating, o- p- directing

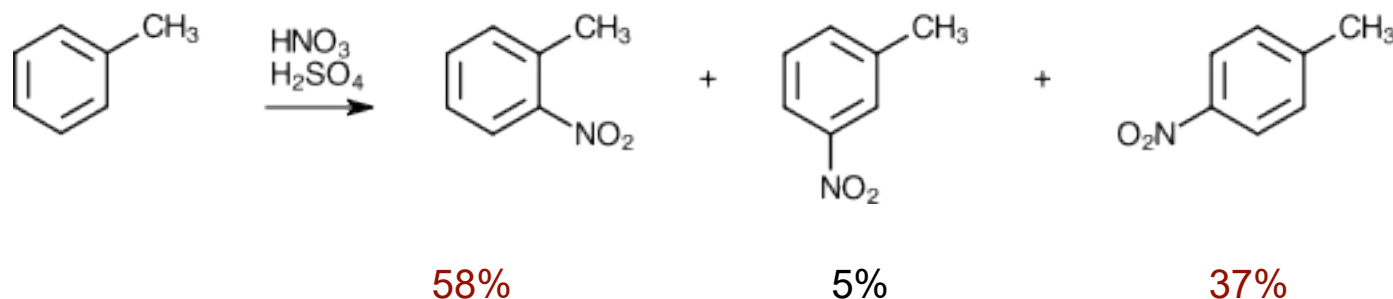


-I, -R (-NO₂, -SO₃H, -CN, -COR): deactivating, m- directing.

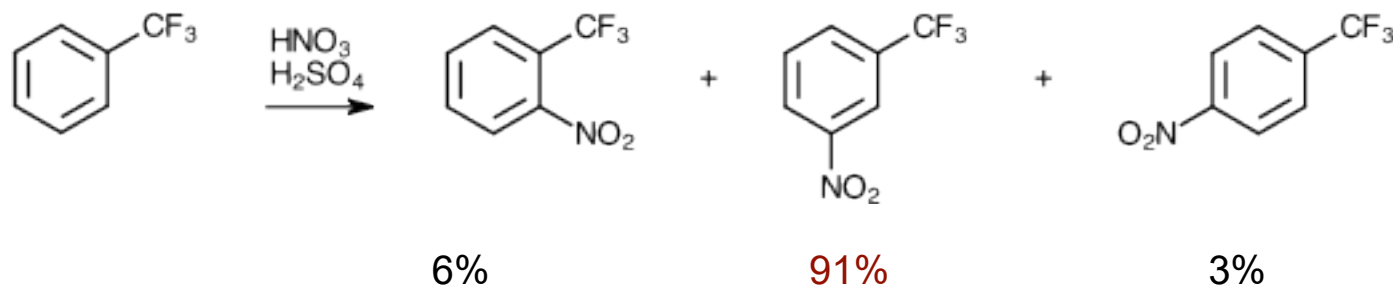


Substituted Benzenes: Orientation

+ I: activating, -o -p directing (same as + R)



- I: deactivating, -m directing (same as - R)



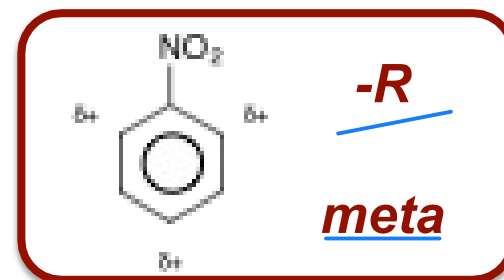
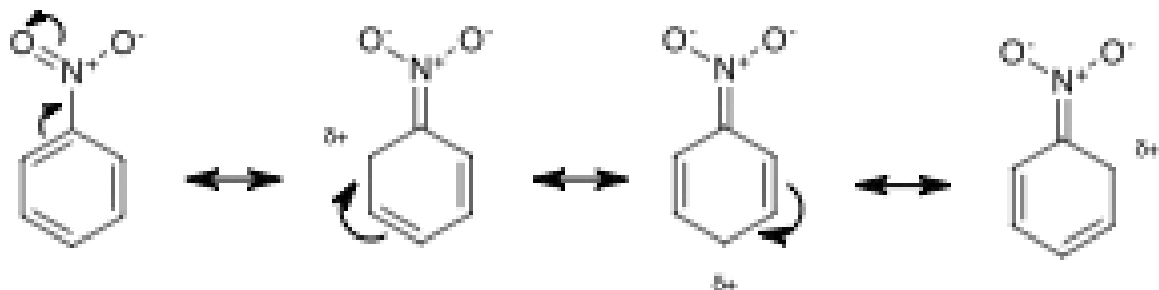
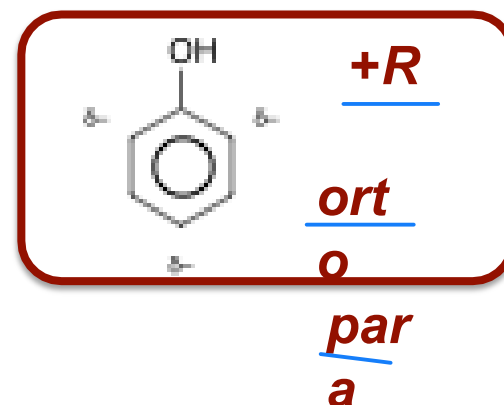
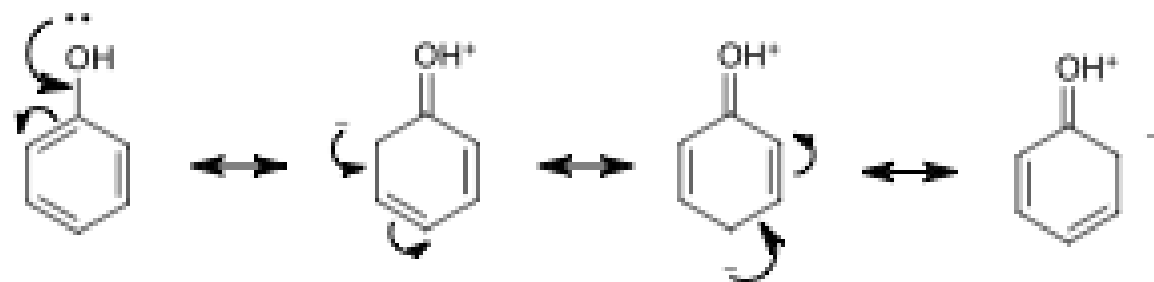
Substituted Benzenes: Orientation

Orientation

البنزينات المستبدلة: الاتجاه يكون السالب إما أورثو أو ميتا أو بارا للمستبدل الموجود

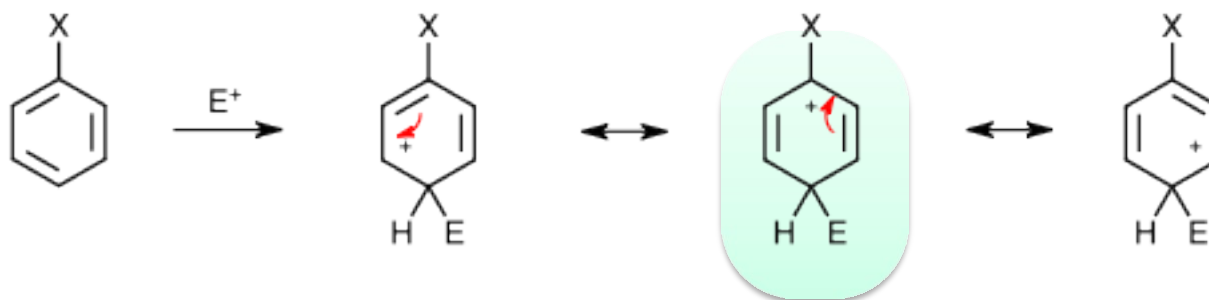
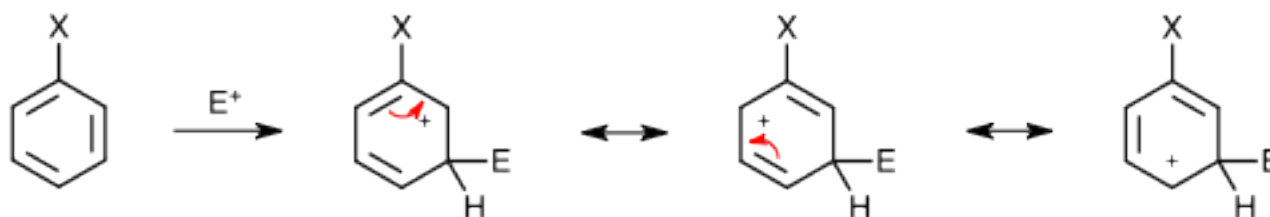
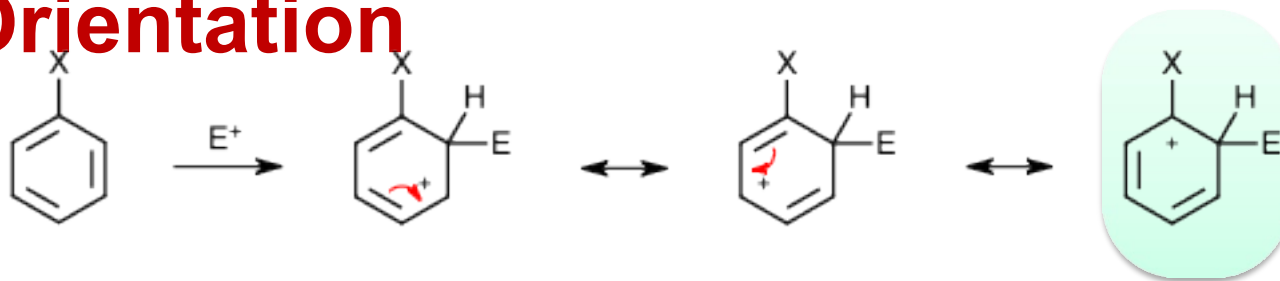
The new group is located either ortho, meta, or para to the existing substituent. The resonance effect of the first substituent determines the position of the second incoming substituent

يحدد تأثير الرنين للمستبدل الأول موضع البديل الوارد الثاني



Substituted Benzenes: Orientation

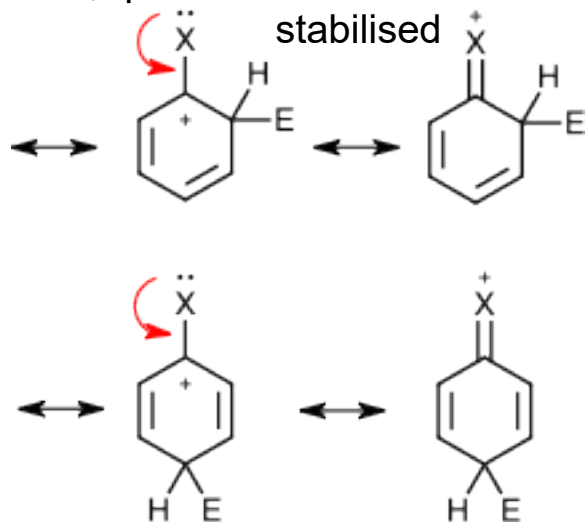
Orientation



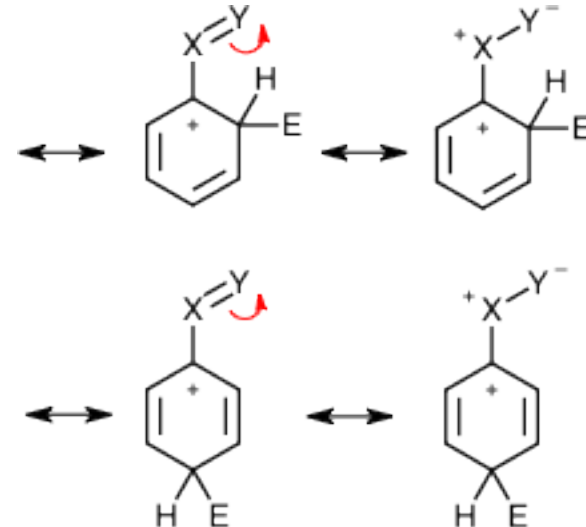
Substituted Benzenes: Orientation

Orientation

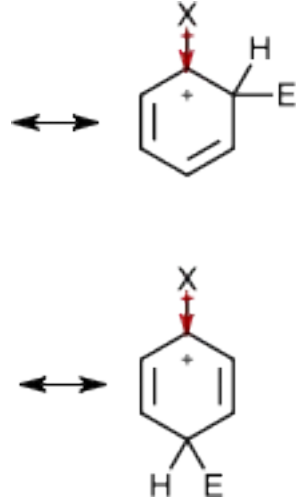
-o, -p intermediates are resonance



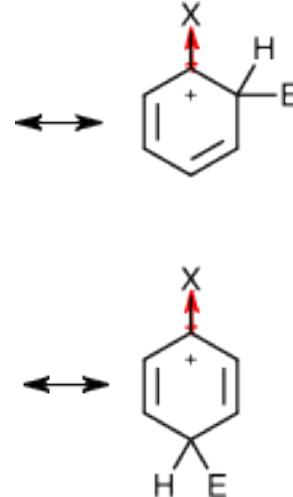
- R
-o, -p intermediates are resonance destabilised



+ I
-o, -p intermediates are inductively stabilised



- I
-o, -p intermediates are inductively destabilised



Substituent Effects. Summary

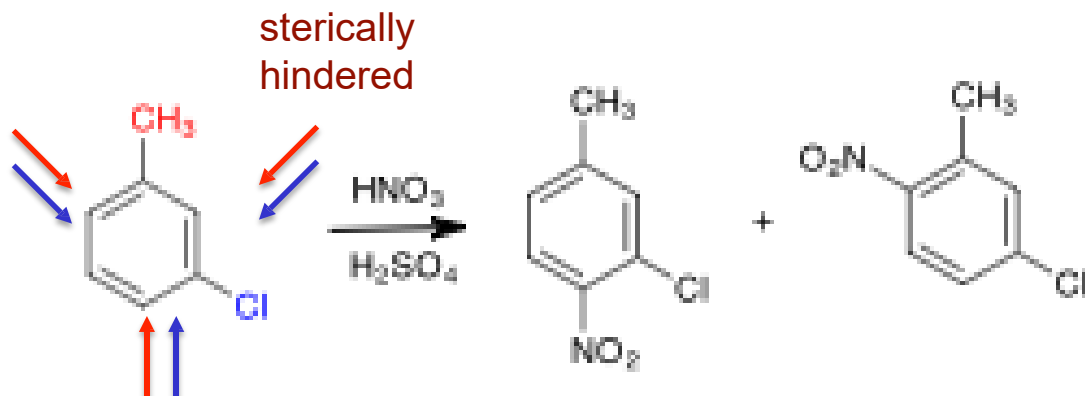
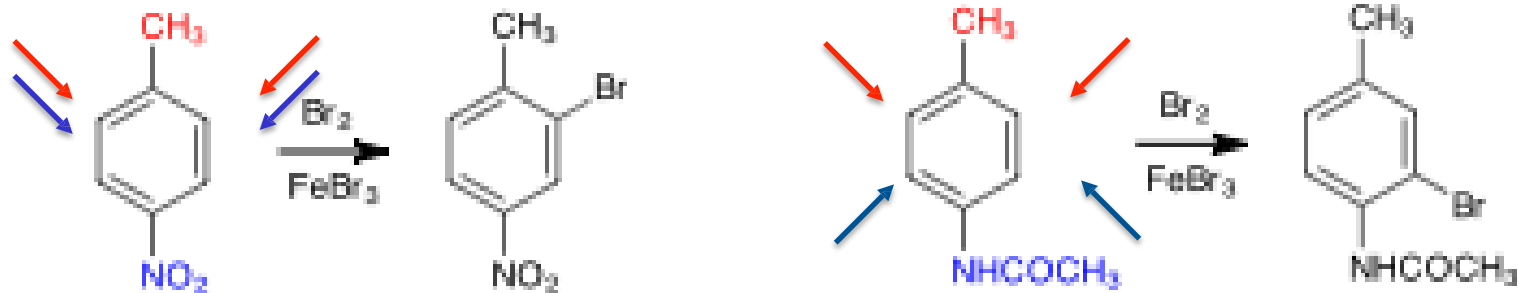
هون التلخيص

<div>Increasing activation</div> <div>↑</div>	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ [$\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $\ddot{\text{N}}\text{R}_2$]	activating groups	ortho, para directors
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$		
	$-\ddot{\text{O}}\text{R}$		
	$-\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$		
	$-\text{R}$		
	$-\ddot{\text{X}}:$ [$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$]	deactivating groups	meta directors
	$-\text{CHO}$		
	$-\text{COR}$		
	$-\text{COOR}$		
	$-\text{COOH}$		
	$-\text{CN}$		
	$-\text{SO}_3\text{H}$		
	$-\text{NO}_2$		
	$-\text{NR}_3^+$		
	<div>Increasing deactivation</div> <div>↓</div>		

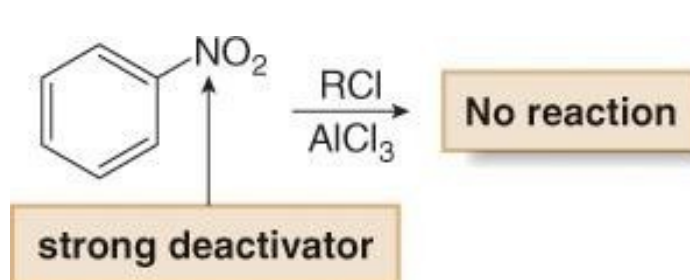
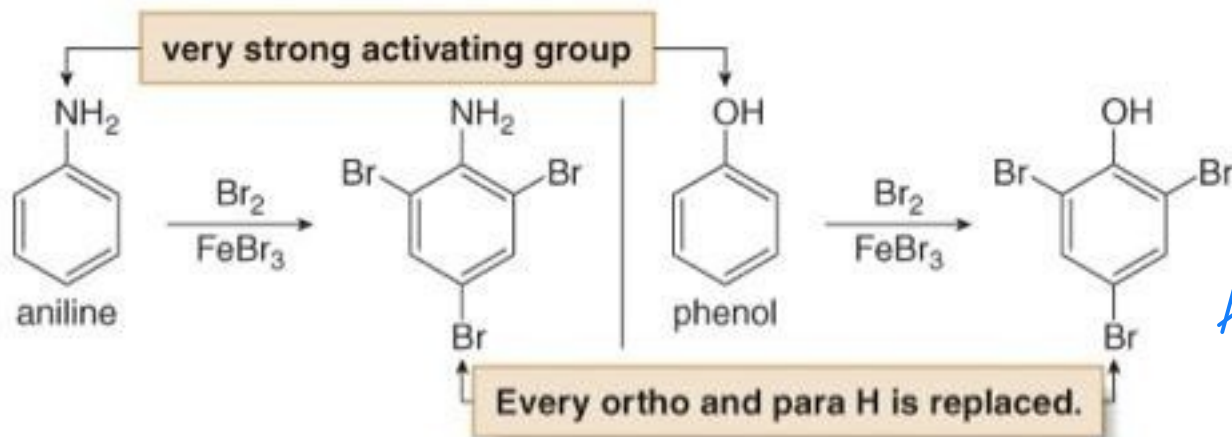
Note the unique position of the halogens.

Disubstituted Benzenes

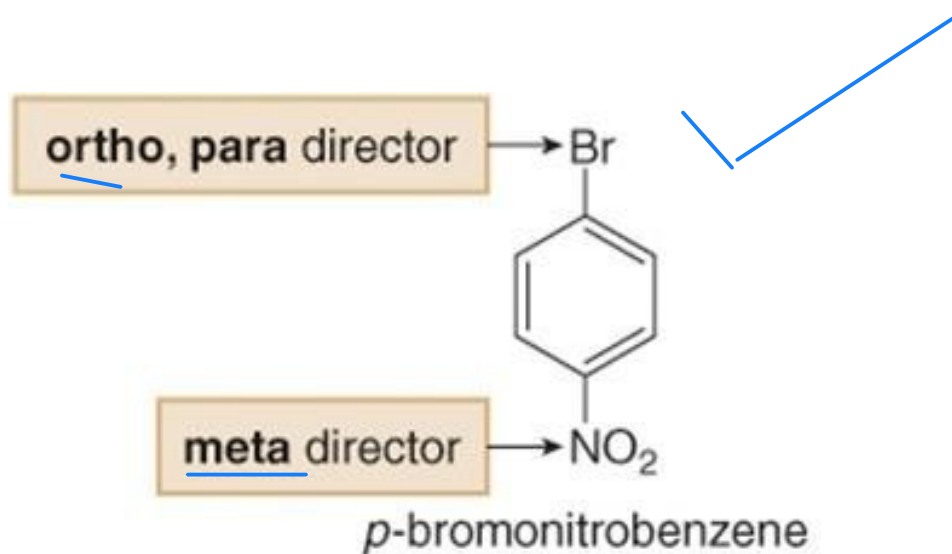
بنزينات ثنائية الاستبدال



Further Examples



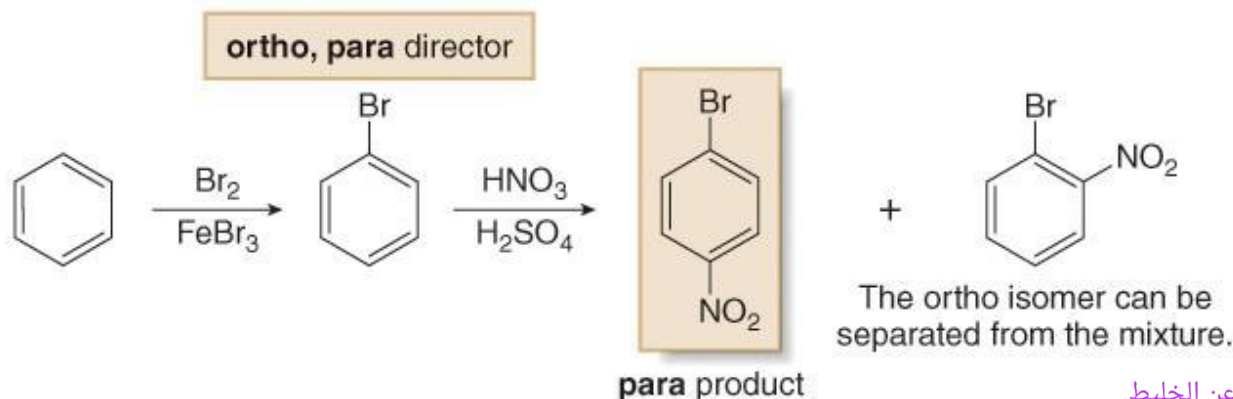
Synthesis of Polysubstituted Benzenes



Synthesis of Polysubstituted Benzenes

تصنيع البنزينات متعددة الاستبدال النترية

Pathway [1]: Bromination before nitration



يمكن فصل أيزومر أورثو عن الخليط.

يعطي هذا المسار المنتج المطلوب.

This pathway gives the desired product.

Pathway [2]: Nitration before bromination

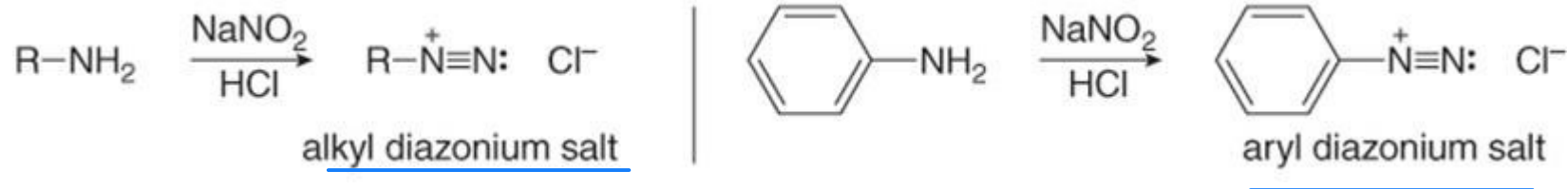


لا يشكل هذا المسار المنتج المطلوب.

This pathway does NOT form the desired product.

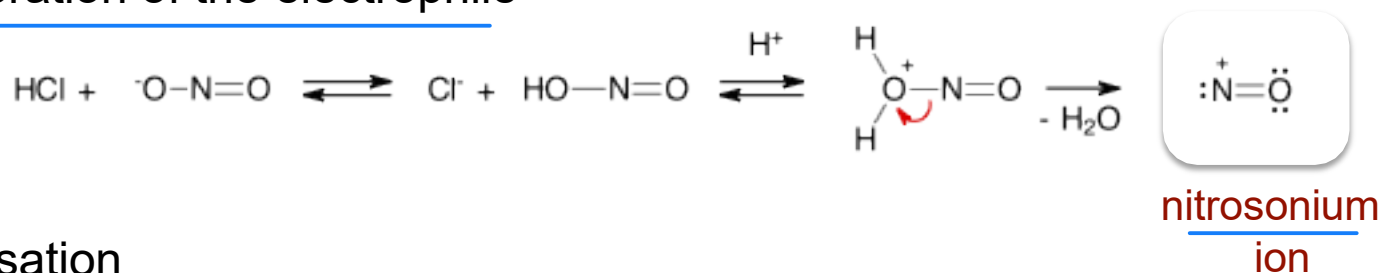
Reaction of Amines with Nitrous Acid

تفاعل الأمينات مع حمض النيتروز

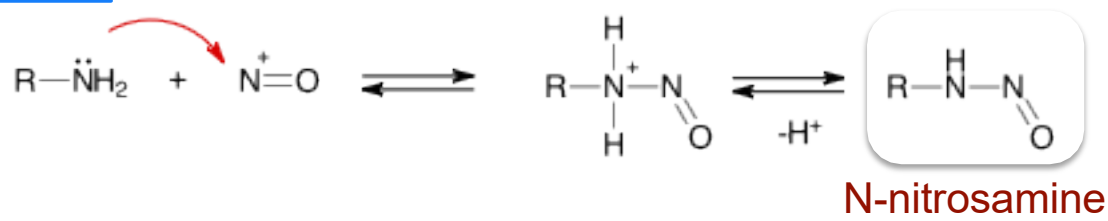


Reaction of Amines with Nitrous Acid

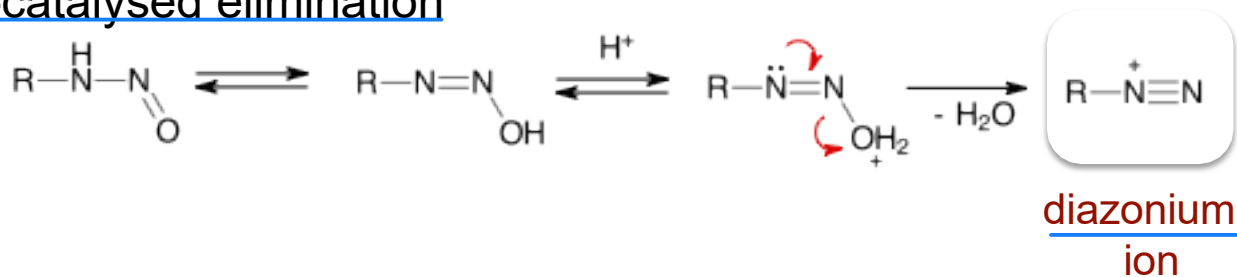
1. generation of the electrophile



2. nitrosation



3. acid-catalysed elimination

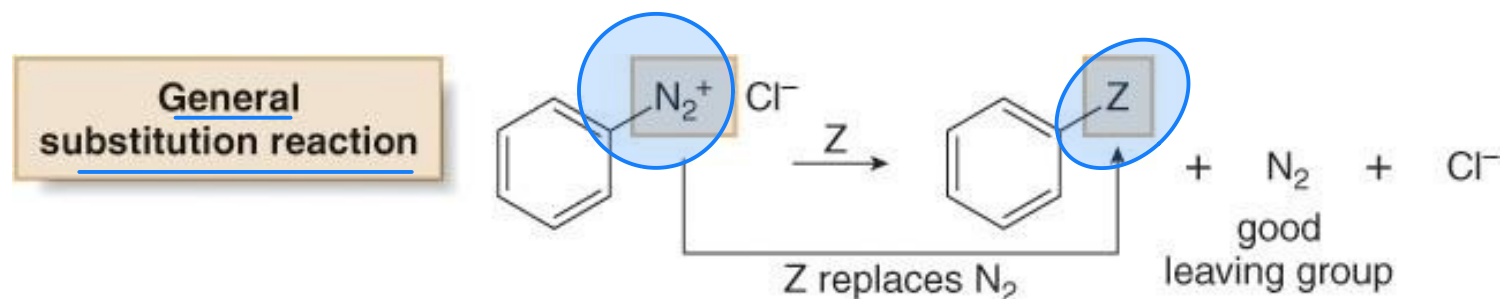


Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts

تتفاعل أملاح أريل ديازونيوم مع مجموعة متنوعة من الكواشف لتكوين نواتج في

- Aryl diazonium salts react with a variety of reagents to form products in which a nucleophile Z replaces N₂, a very good leaving group.
- The mechanism of these reactions varies with the identity of Z.

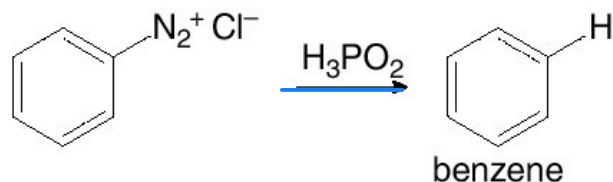
حيث يحل النيوكليوفيل Z محل N₂، وهي مجموعة مغادرة جيدة جدًا. • تختلف آلية هذه التفاعلات باختلاف هوية Z



Substitution Reactions of Aryl Diazonium

Substitution by H—Synthesis of benzene

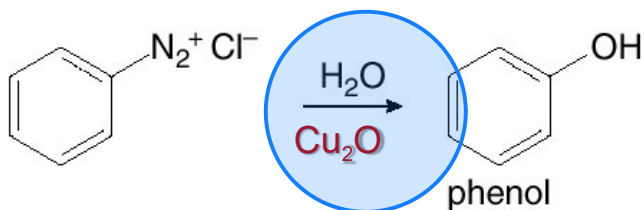
الاستبدال عن طريق H-تخليق البنزين



A diazonium salt reacts with hypophosphorus acid to form benzene. This reaction is useful in synthesizing compounds that have substitution patterns that are not available by other means.

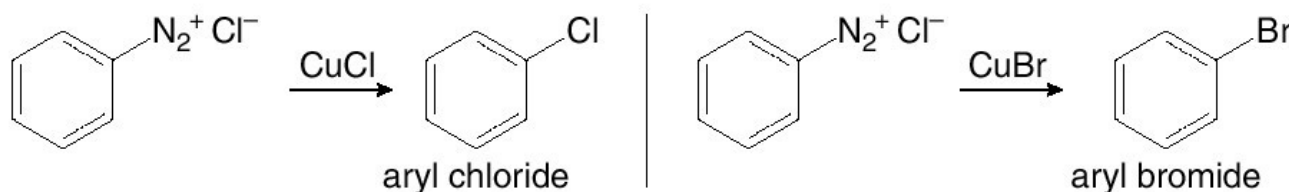
يتفاعل ملح ثنائي الآزون مع حمض الفوسفوريك لتكوين البنزين. هذا التفاعل مفيد في اصطناع المركبات التي لها أنماط استبدال غير متوفرة بوسائل أخرى.

Substitution by OH—Synthesis of phenols



Substitution Reactions of Aryl Diazonium

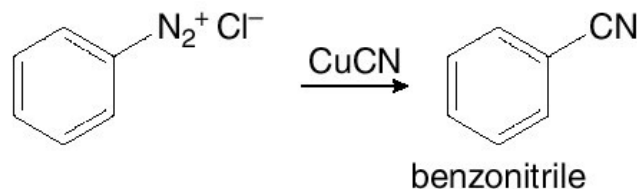
Substitution by Cl or Br—Synthesis of aryl chlorides and bromides



This is called the **Sandmeyer reaction**. It provides an alternative to direct chlorination and bromination of the aromatic ring using Cl_2 or Br_2 and a Lewis acid catalyst.

وهذا ما يسمى تفاعل ساندماير. وهو يوفر بديلاً للكلورة المباشرة والبرومة للحلقة العطرية باستخدام Cl أو Br ومحفز حمض لويس.

Substitution by CN—Synthesis of benzonitriles

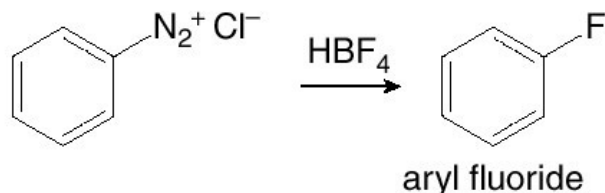


Since the cyano group can be converted into a variety of other functional groups, this reaction provides easy access to a wide variety of benzene derivatives.

نظراً لأنه يمكن تحويل مجموعة السيانو إلى مجموعة متنوعة من المجموعات الوظيفية الأخرى، فإن هذا التفاعل يوفر سهولة الوصول إلى مجموعة واسعة من مشتقات البنزين.

Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts

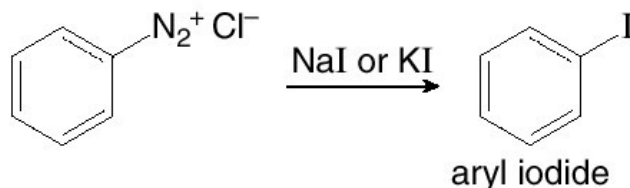
Substitution by F—Synthesis of aryl fluorides



This is a useful reaction because aryl fluorides cannot be produced by direct fluorination with F_2 and a Lewis acid catalyst.

هذا تفاعل مفيد لأنه لا يمكن إنتاج فلوريدات الأريل عن طريق الفلورة المباشرة باستخدام F_2 ومحفز حمض لويس.

Substitution by I—Synthesis of aryl iodides



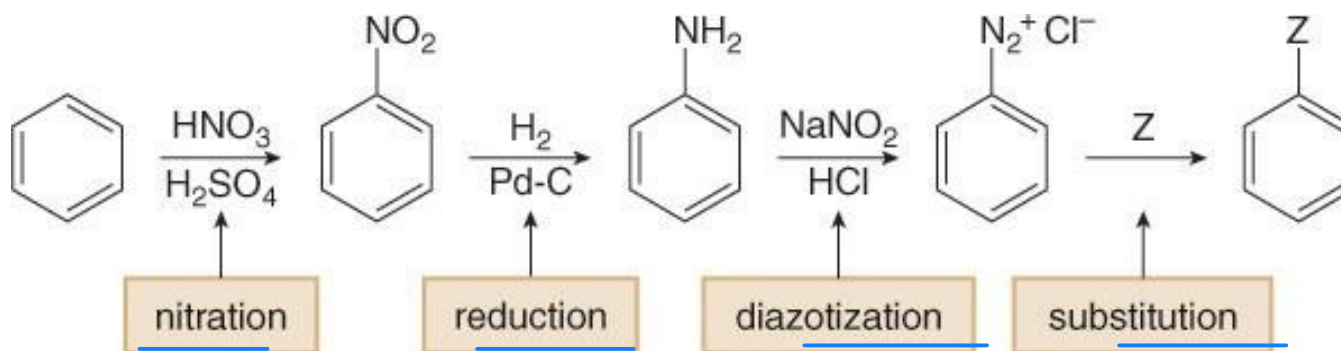
This is a useful reaction because aryl iodides cannot be produced by direct iodination with I_2 and a Lewis acid catalyst.

هذا تفاعل مفيد لأنه لا يمكن إنتاج يوديدات الأريل عن طريق اليود المباشر مع اليود، ومحفز حمض لويس.

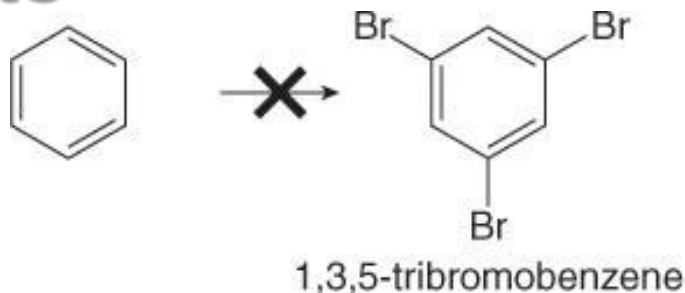
Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts

توفر أملاح الديازونيوم سهولة الوصول إلى العديد من مشتقات البنزين المختلفة. ضع في اعتبارك التسلسل التالي المكون من أربع خطوات، لأنه سيتم استخدامه لتخليق العديد من البنزينات المستبدلة.

Diazonium salts provide easy access to many different benzene derivatives. Keep in mind the following four-step sequence, because it will be used to synthesize many substituted benzenes.

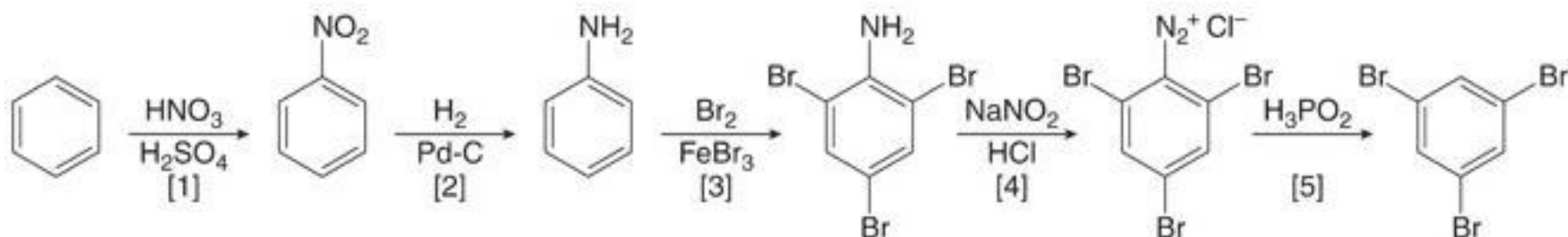


Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts



The Br atoms are ortho, para directors located meta to each other.

ذرات البروم هي موجّهات أورثو وبارا تقع مبيتا بالنسبة لبعضها البعض.



- Nitration followed by reduction forms aniline ($C_6H_5NH_2$) from benzene (Steps [1] and [2]).
- Bromination of aniline yields the tribromo derivative in Step [3].
- The NH_2 group is removed by a two-step process: diazotization with $NaNO_2$ and HCl (Step [4]), followed by substitution of the diazonium ion by H with H_3PO_2 .

النترة التي تليها اختزال تشكل الأنيلين ($C_6H_5NH_2$) من البنزين (الخطوات 1) و (2). برومة الأنيلين تعطي مشتق ثلاثي البروم في الخطوة (3).

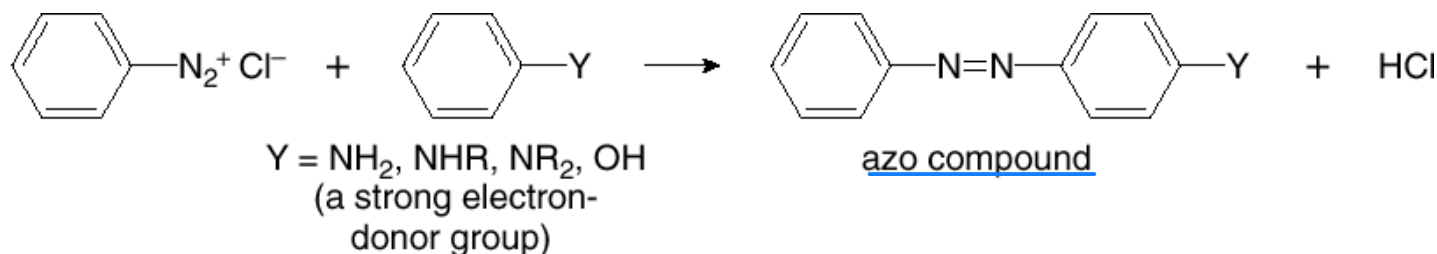
النترة التي تليها اختزال تشكل الأنيلين ($C_6H_5NH_2$) من البنزين (الخطوات 1) و (2). برومة الأنيلين تعطي مشتق ثلاثي البروم في الخطوة (3).

Coupling Reactions of Aryl Diazonium Salts

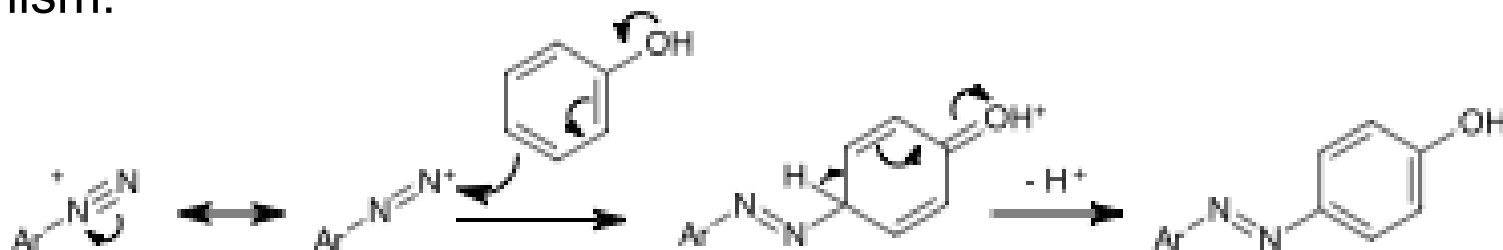
• عند معالجة ملح الديازونيوم بمركب عطري منشط بمجموعة مانحة قوية للإلكترونات، يحدث تفاعل استبدال ينتج عنه مركب أزو.

- When a diazonium salt is treated with an aromatic compound activated by a strong electron-donor group, a substitution reaction takes place giving an azo compound.

Azo coupling



Mechanism:



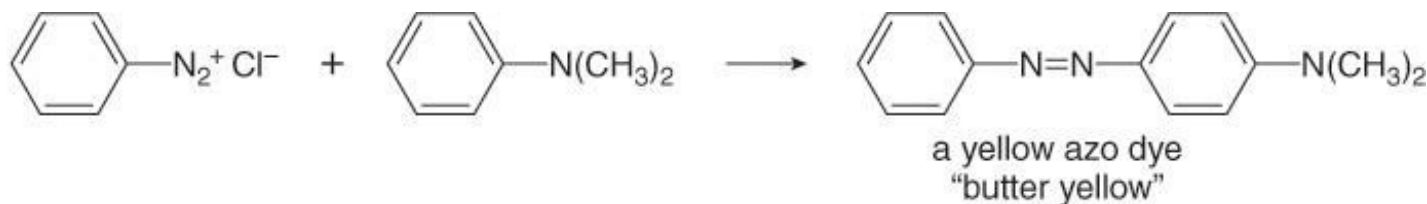
The para position is preferred for steric reasons

Azo Dyes

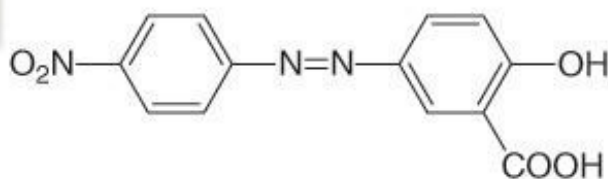
مركبات الآزو مترافقة بدرجة عالية، مما يجعلها ملونة. العديد من هذه المركبات هي صبغات صناعية. كان اللون الأصفر الزيتي يُستخدم في السابق لتلوين السمن النباتي.

- Azo compounds** are highly conjugated, rendering them colored. Many of these compounds are synthetic dyes. Butter yellow was once used to color margarine.

Example



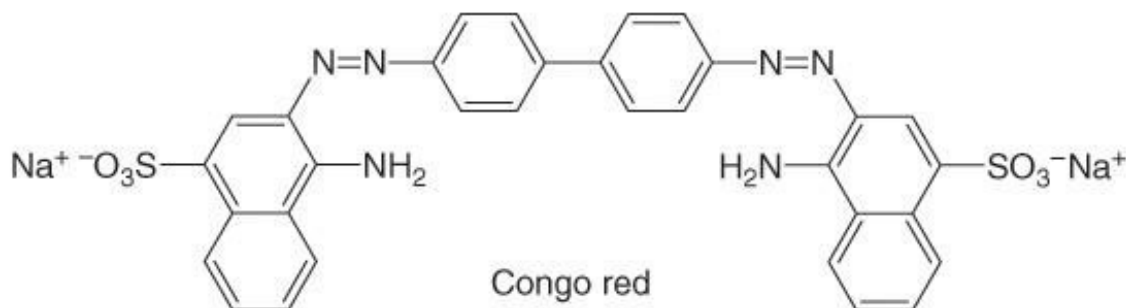
Three azo dyes



alizarine yellow R



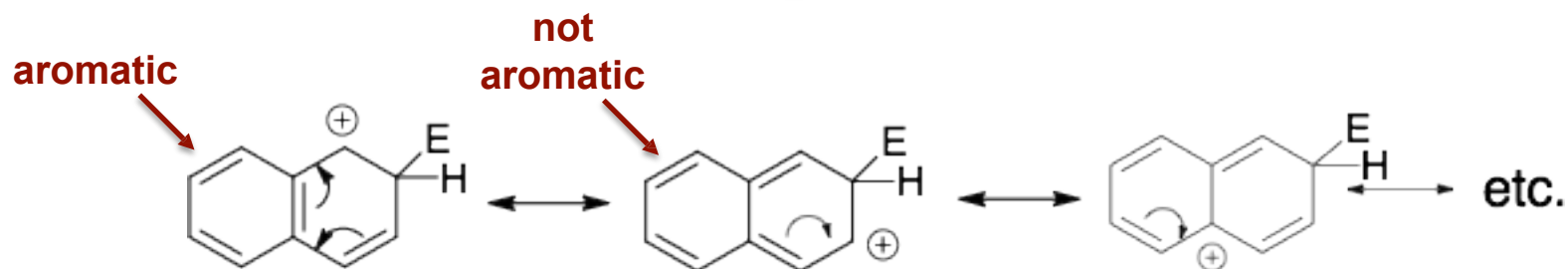
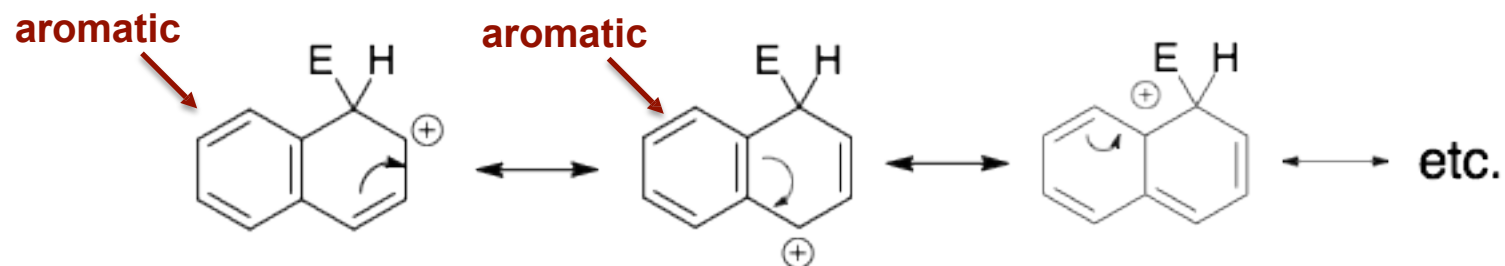
para red



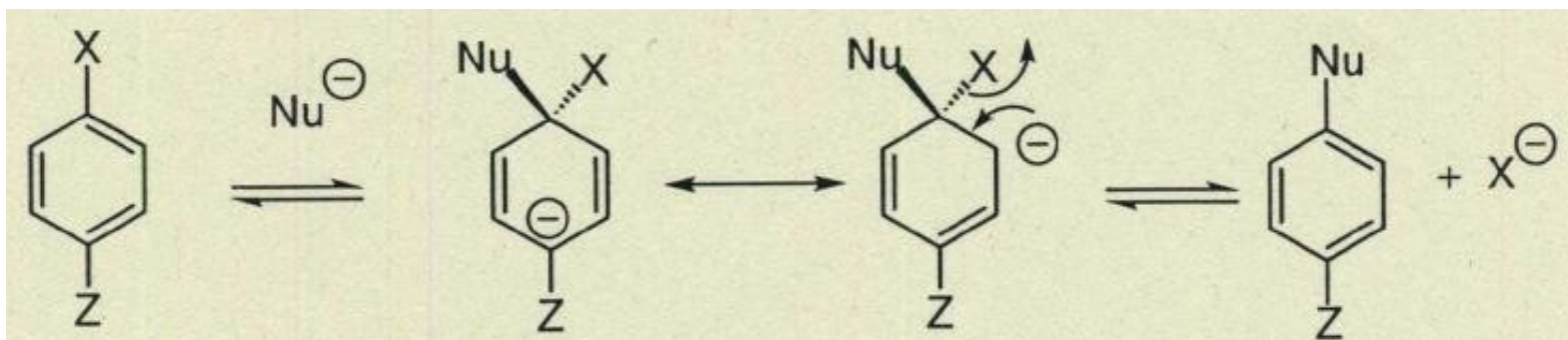
Congo red

S_EAr in Polycyclic Aromatic Compounds

في المركبات العطرية متعددة الحلقات SAR

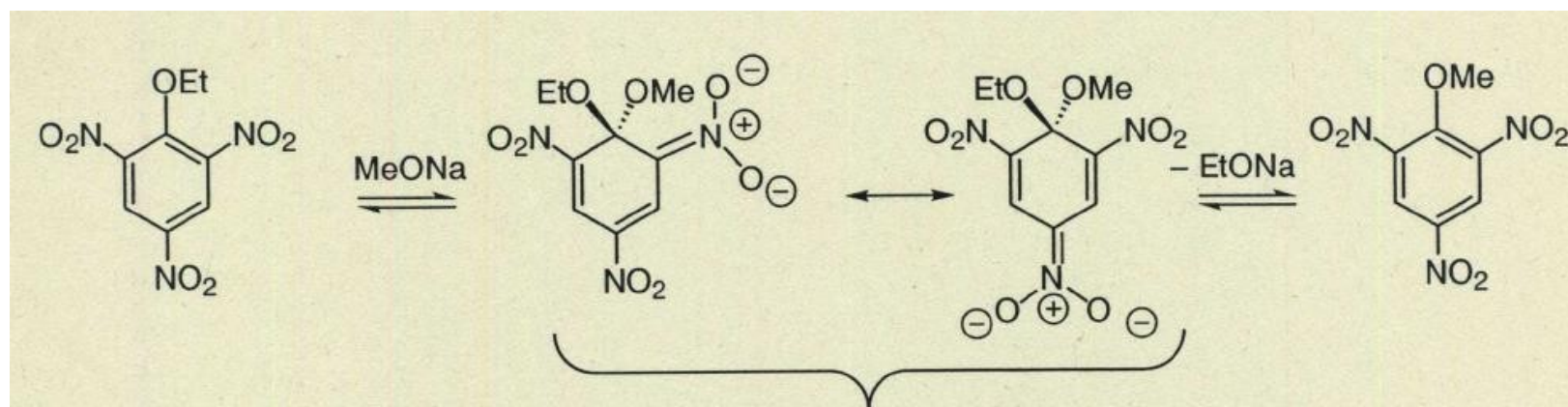


Nucleophilic Aromatic Substitutions, S_NAr



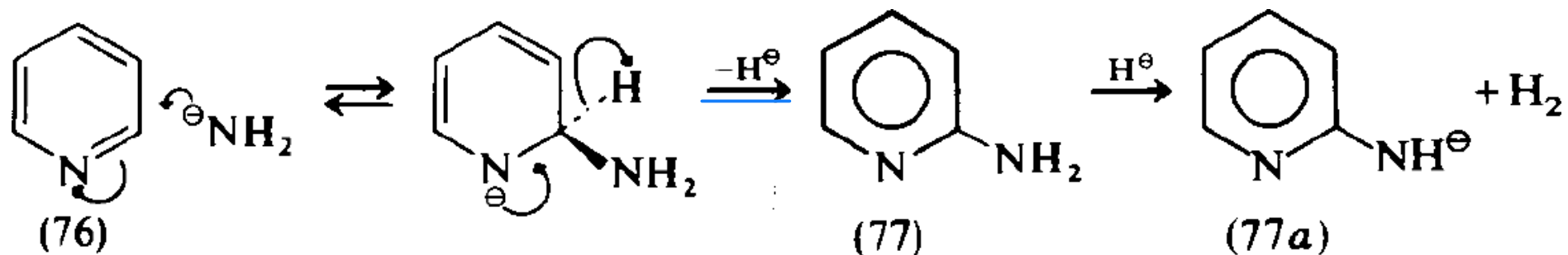
Z = Electron Accepting Substituent (sigma or π : NO_2 , CN , N_2^+ , SO_2R)
 X = Leaving Group

Example

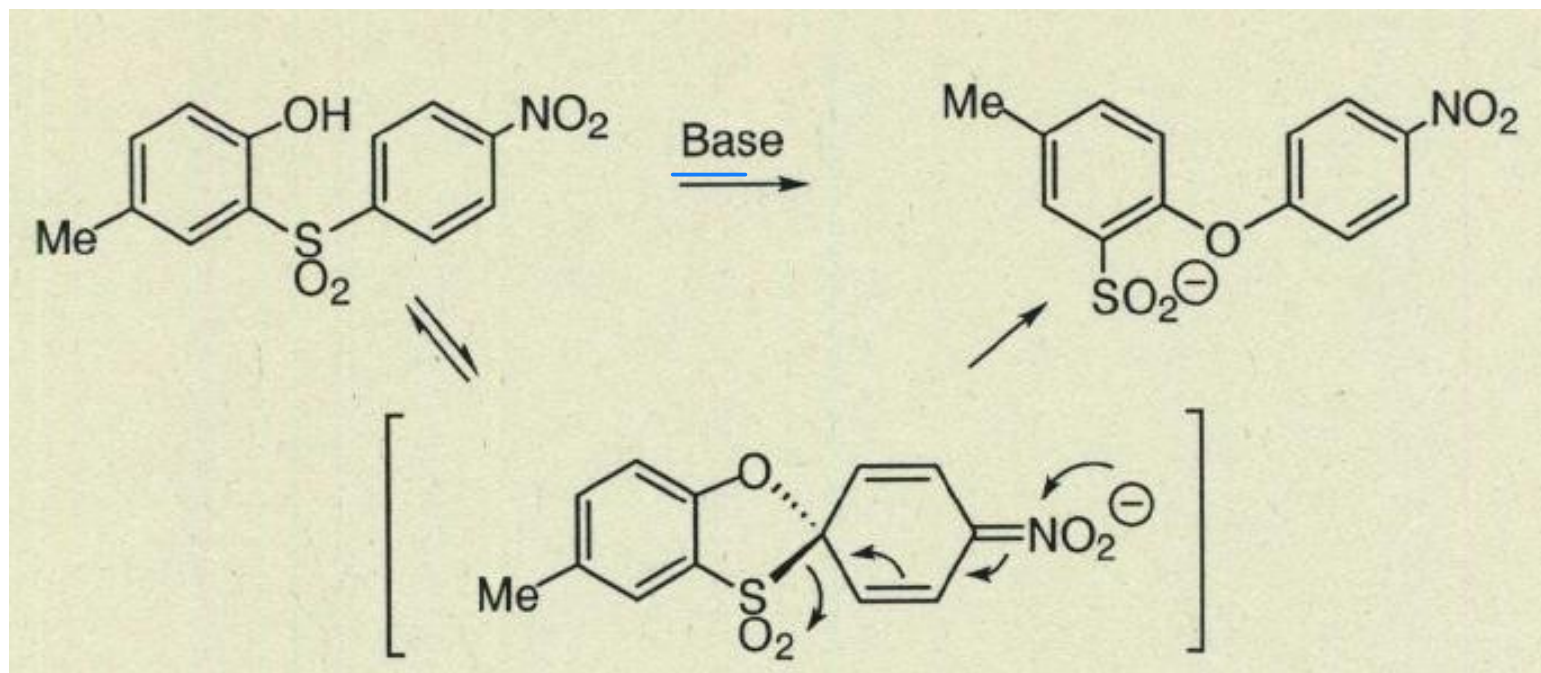


Examples of S_NAr

1)

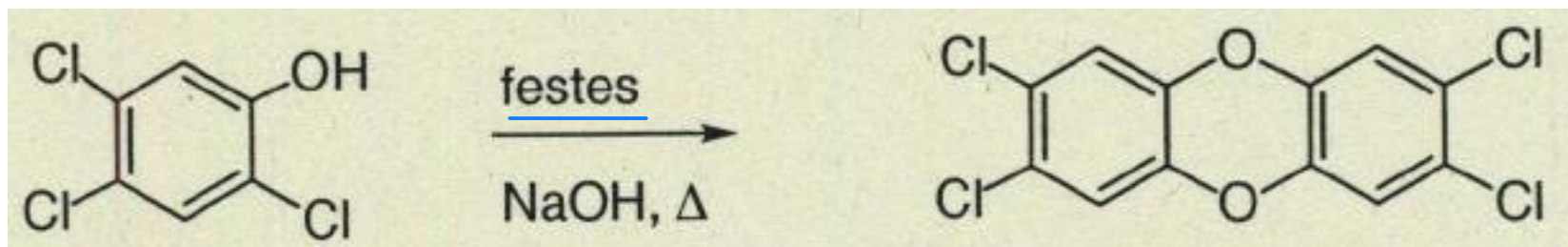


2)



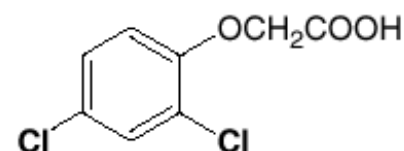
Examples of S_NAr

3)

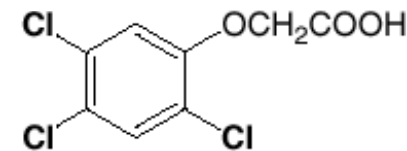


استخدمت مبيدات الأعشاب على نطاق واسع خلال حرب فيتنام لإزالة أوراق مناطق الغابات الكثيفة. ولا يزال تركيز بعض نواتج مبيدات الأعشاب الثانوية في التربة مرتفعاً حتى اليوم.

Herbicides were used extensively during the Vietnam War to defoliate dense jungle areas. The concentration of certain herbicide by-products in the soil remains high today.

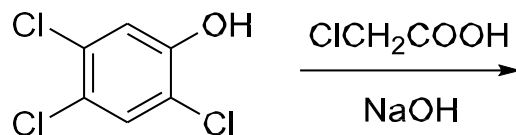


2,4-D
2,4-dichlorophenoxy-
acetic acid
herbicide



2,4,5-T
2,4,5-trichlorophenoxy-
acetic acid
herbicide

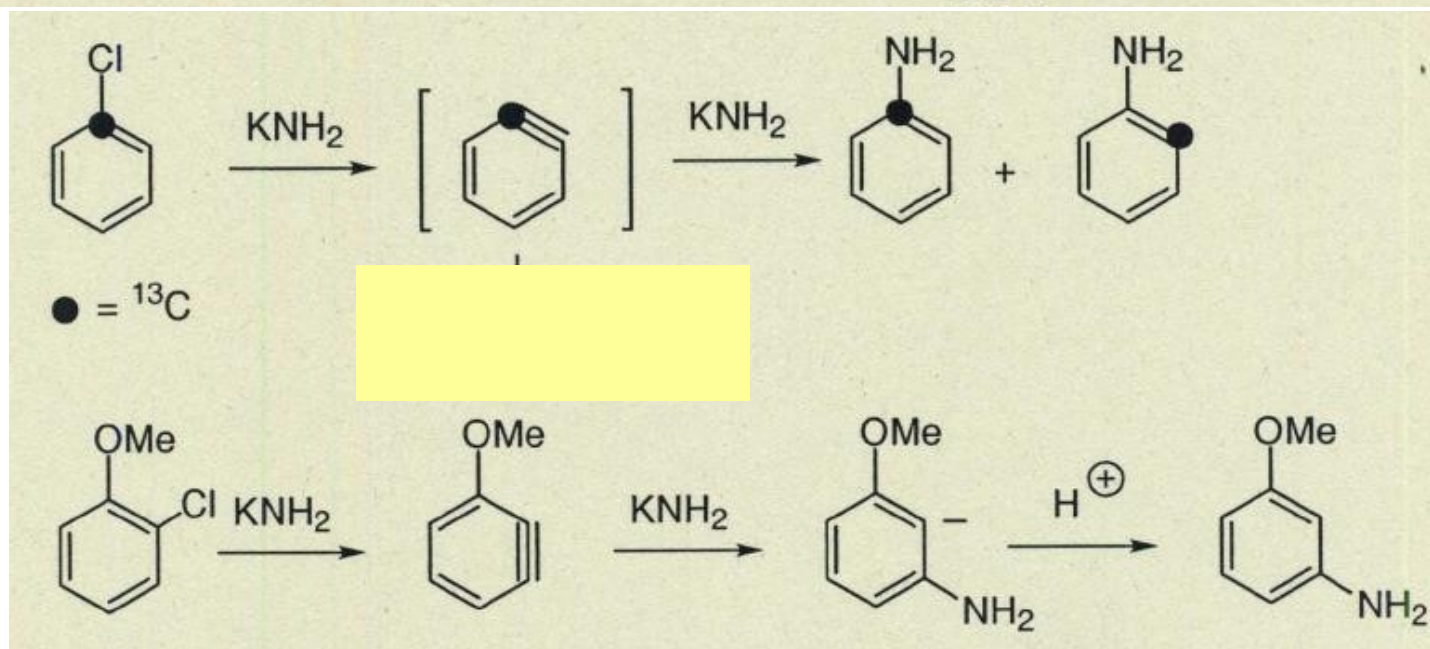
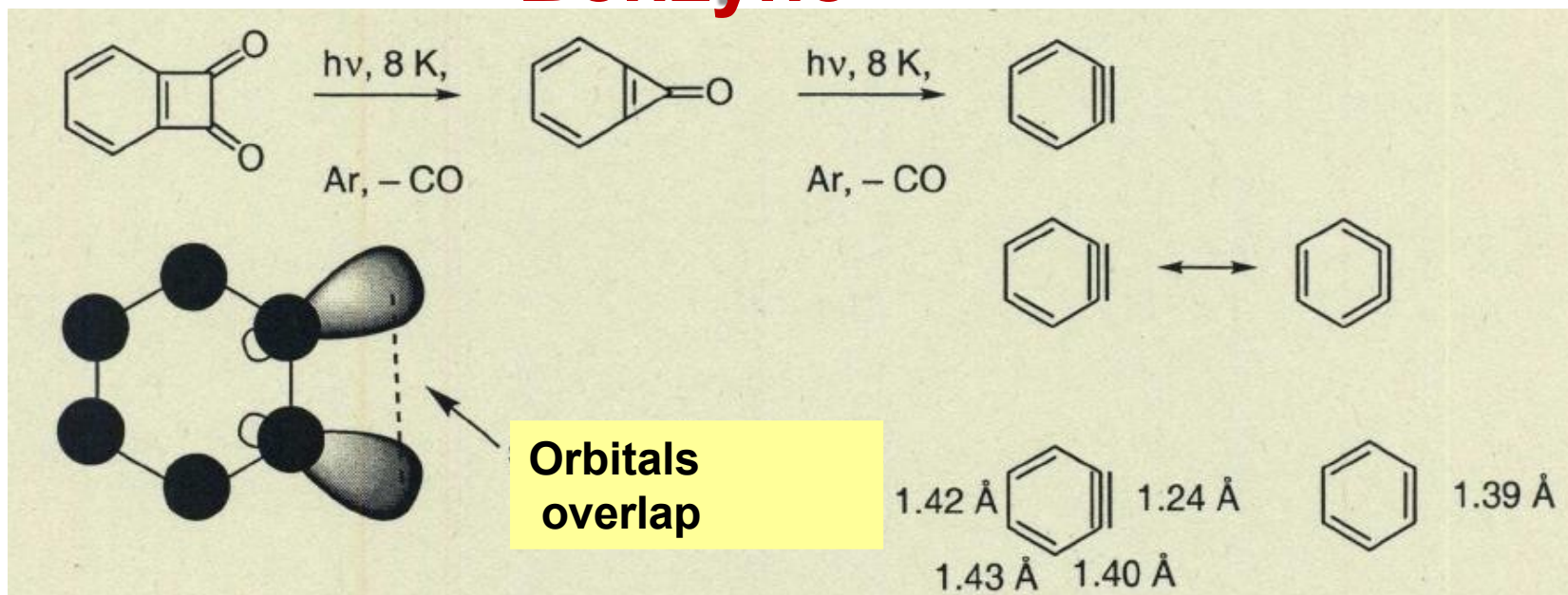
the active components in **Agent Orange**,
a defoliant used in the Vietnam War



2,4,5-T

المكونات النشطة في العامل البرتقالي، وهو مادة
مزيل للأوراق استخدمت في حرب فيتنام

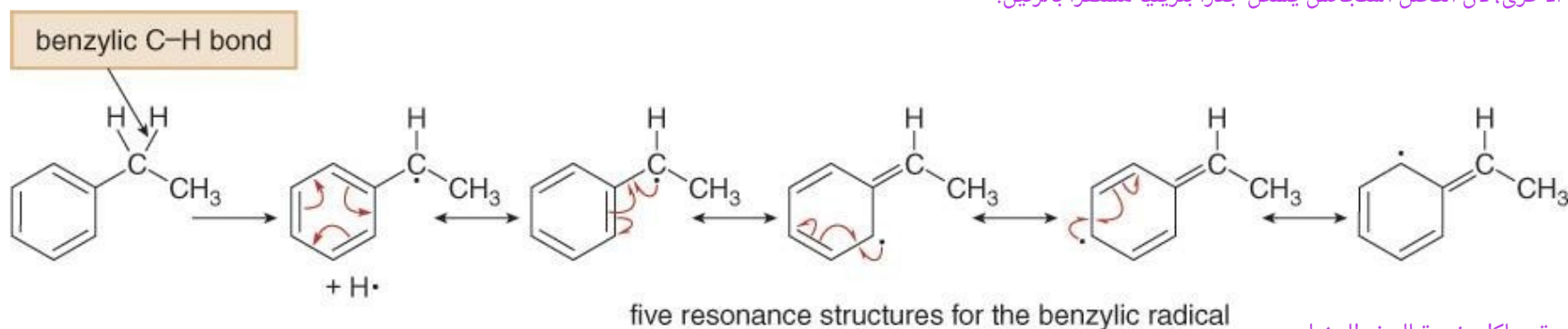
Benzyne



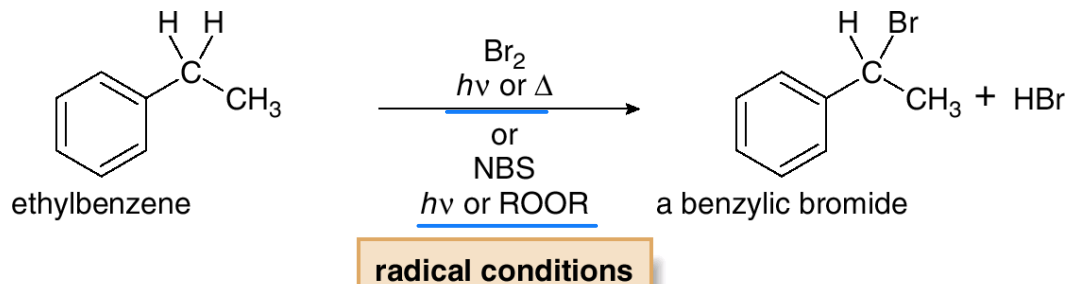
Side Chain Reactivity: Radical Halogenation

Benzylic C—H bonds are weaker than most other sp^3 hybridized C—H bonds, because homolysis forms a resonance-stabilized benzylic radical.

تكون روابط CH البنزيلية أضعف من معظم روابط CH المهجنة sp الأخرى، لأن التحلل المتجانس يشكل جذرًا بنزيليًا مستقرًا بالرنين.

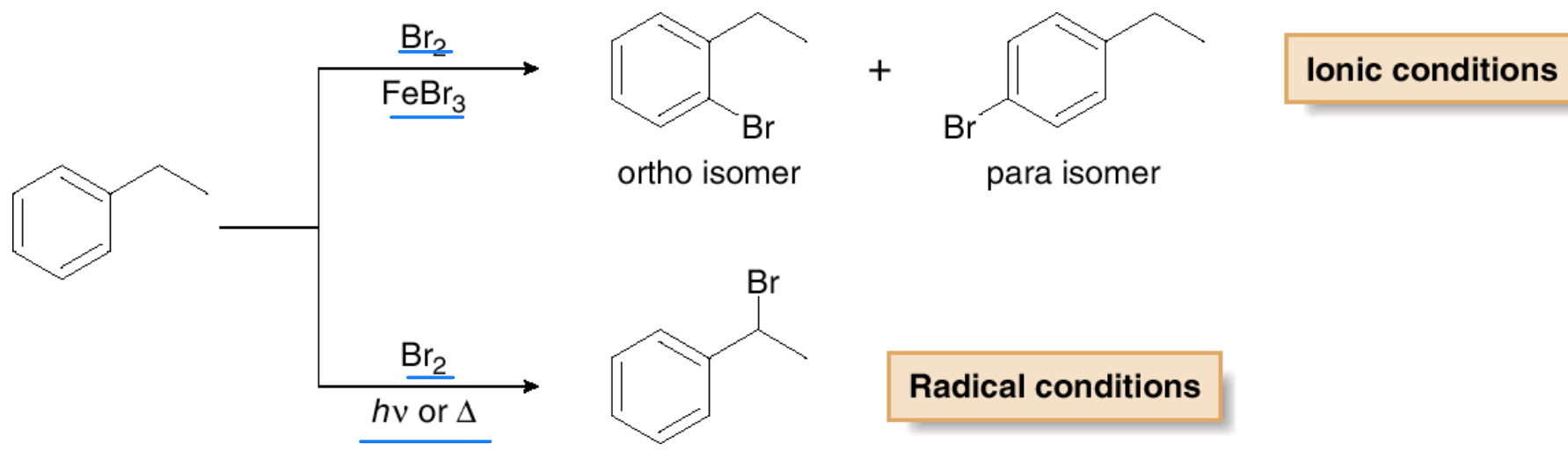


خمسة هياكل رنينية للجذر البنزيلي



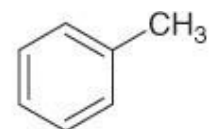
Side Chain Reactivity

يعني من خلال ظروف وعوامل التفاعل يتحكم بمكان
الاضافة سواء على البنزين او السلسلة الجانبية

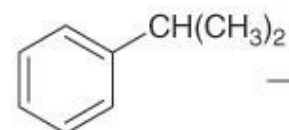


Side Chain Reactivity: Oxidation

Examples

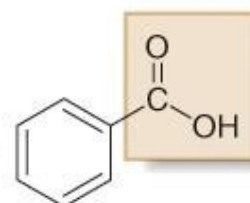


toluene



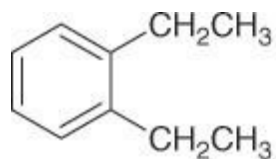
isopropylbenzene

KMnO₄

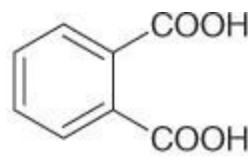


benzoic acid

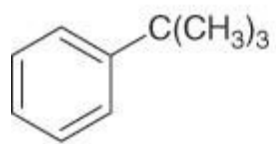
← carboxy group



KMnO₄



phthalic acid



KMnO₄

No reaction

Side Chain Reactivity: Reduction

تفاعلية السلسلة الجانبية: الاختزال

