

Benzene and Aromatic Compounds

كل الأسماء هون حفظ

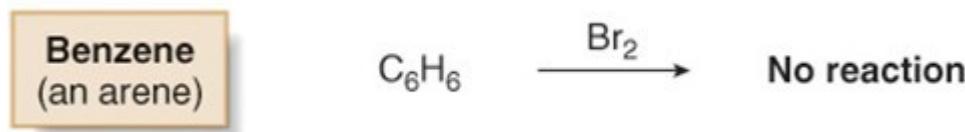
Chapter 15
Organic Chemistry, 8th *Edition*
John McMurry

Background

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

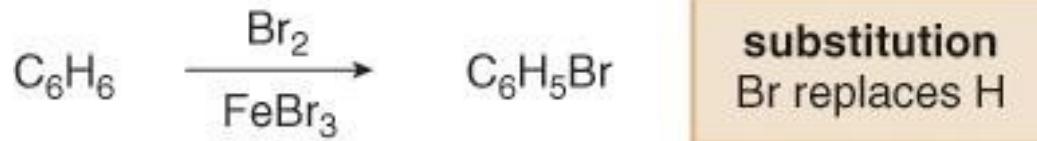
- Benzene (C_6H_6) is the simplest aromatic hydrocarbon (or arene).
- Four degrees of unsaturation.
 - أربع درجات من عدم التشبع.
 - إنه مستوي.
- It is planar.
- All C—C bond lengths are equal. جميع أطوال روابط C—C متساوية.
- Whereas unsaturated hydrocarbons such as alkenes, alkynes and dienes readily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

في حين أن الهيدروكربونات غير المشبعة مثل الألكينات والألكاينات 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.

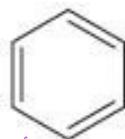
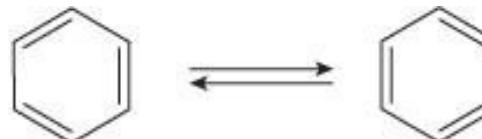


Background

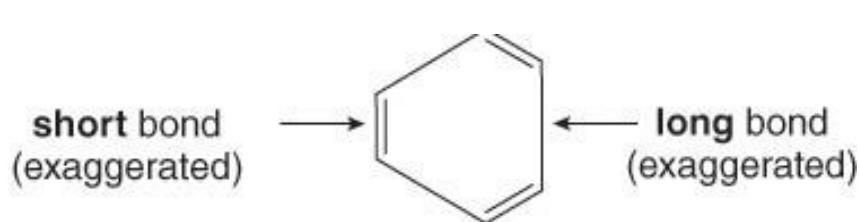
اقرر أوغست كيكولي (1865) أن البنزين عبارة عن خليط متوازن سريعاً من مركبين، يحتوي كل منهما على حلقة سداسية الأعضاء بثلاث روابط متباينة.

- 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.

→ Kekulé description:
An equilibrium



→

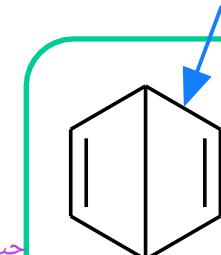


هذا الهيكل يعني أن روابط C-C يجب أن يكون لها طولان مختلفان.

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

- All C–C bond lengths are equal!

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

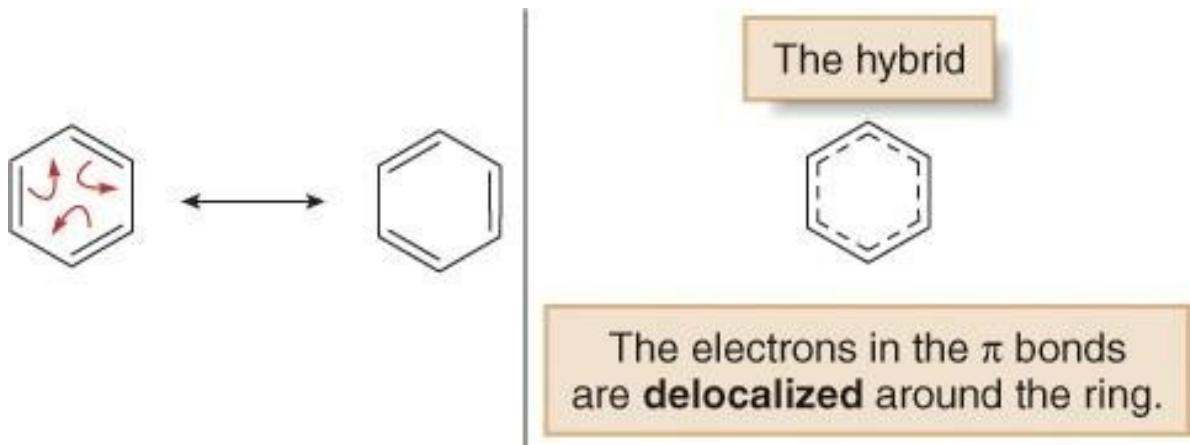


James Dewar (1967) : the Dewar benzene was prepared in 1962 but it is not stable and it converts to benzene

The Structure of Benzene: Resonance

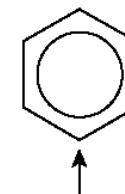
• البنية الحقيقية للبنزين هي هجين رئيسي من بنيني لويس.

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



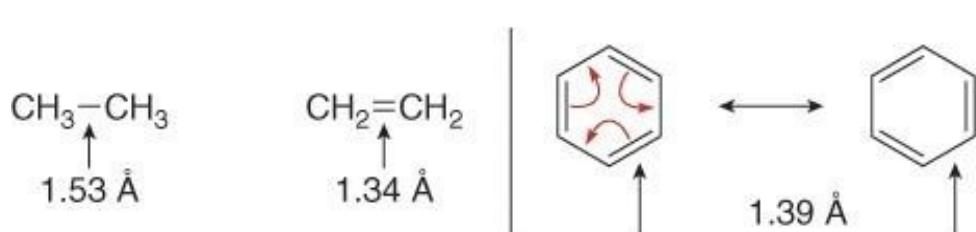
Some texts draw benzene as a hexagon with an inner circle:

ترسم بعض النصوص البنزين على
شكل مسدس بدائرة داخلية:



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

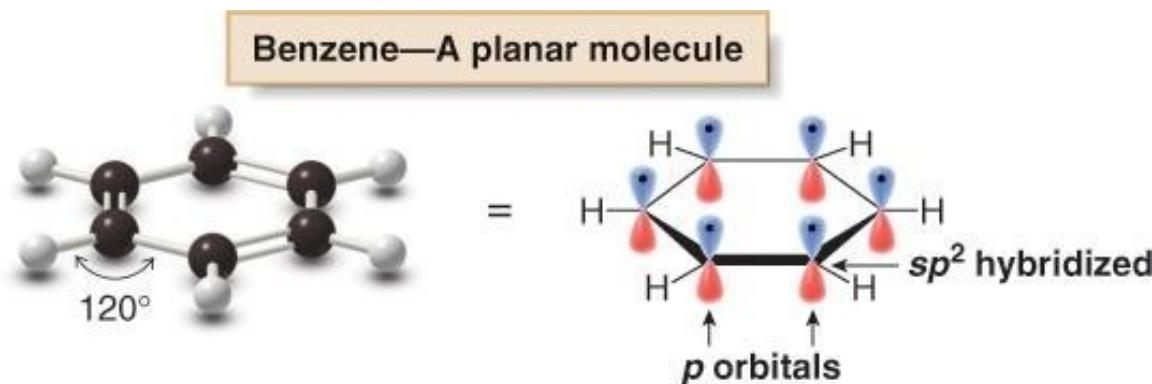
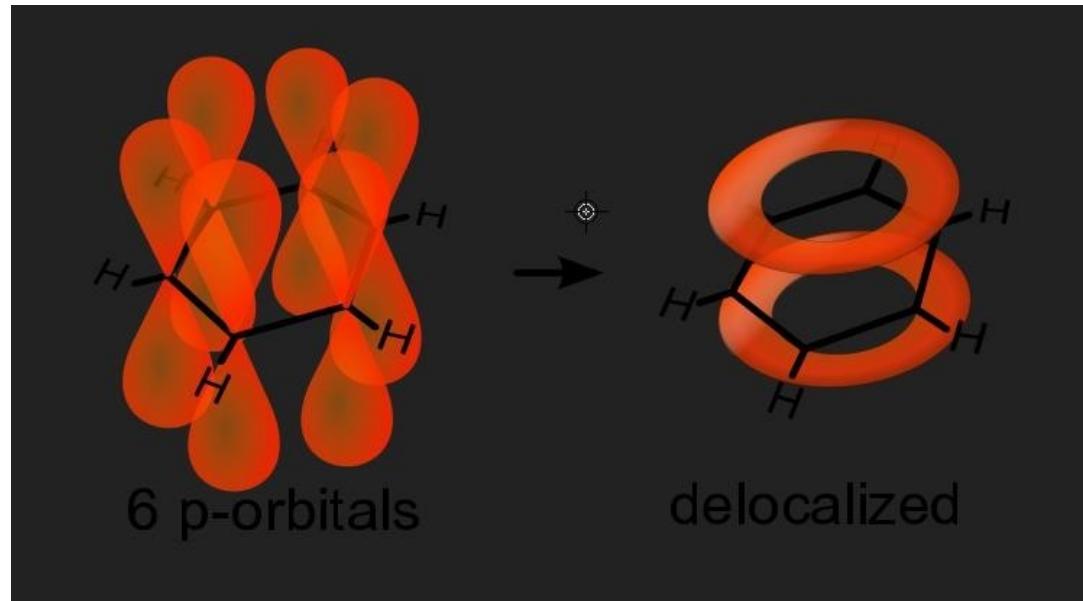
تمثل الدائرة إلكترونات π الستة،
موزعة على ذرات الحلقة الستة.



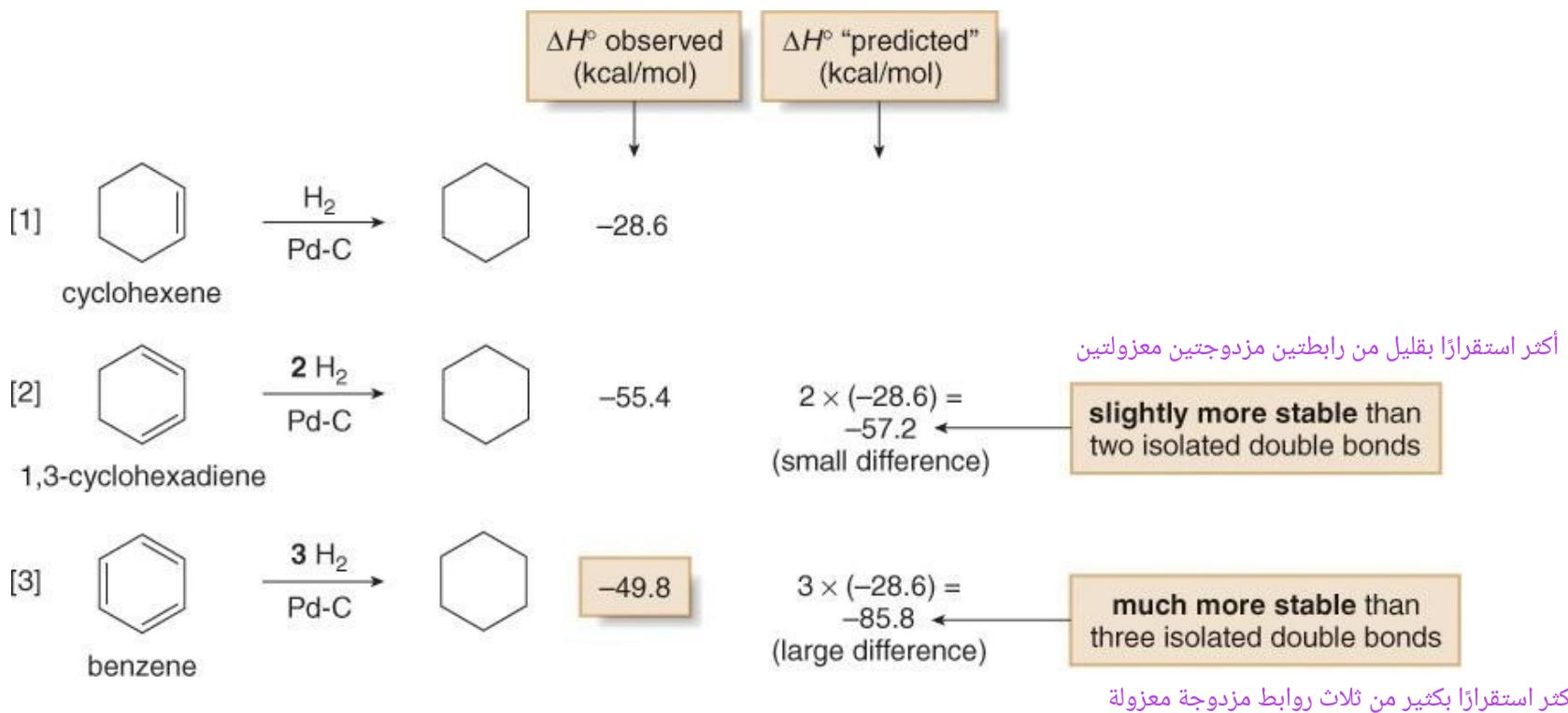
The C–C bonds in benzene are equal and intermediate in length.

روابط C–C في البنزين متساوية ومتوسطة الطول.

The Structure of Benzene: MO

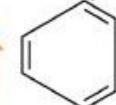


Aromaticity – Resonance Energy

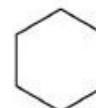


Benzene with three "regular" C=C bonds

Energy ↑



$\Delta H^\circ = -85.8 \text{ kcal/mol}$
(hypothetical)



Benzene is 36 kcal/mol lower in energy.

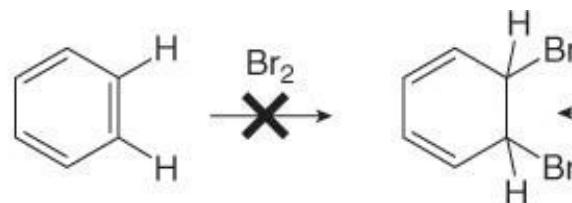
$\Delta H^\circ = -49.8 \text{ kcal/mol}$
(observed)

Stability of Benzene - Aromaticity

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

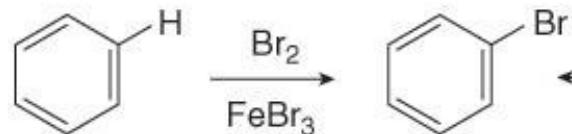
- Benzene does not undergo addition reactions typical of other highly unsaturated compounds, including conjugated dienes.

Addition does **not** occur.



An addition product would no longer contain a benzene ring.

Substitution occurs.



A substitution product still contains a benzene ring.

The Criteria for Aromaticity

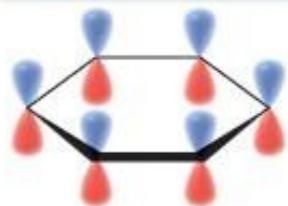
Four structural criteria must be satisfied for a compound to be aromatic.

يجب استيفاء أربعة معايير هيكيلية ليكون المركب عطرياً.

(1) يجب أن يكون الجزيء حلقي مغلق

[1] A molecule must be cyclic.

Cyclic compound

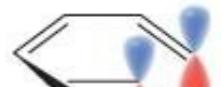


benzene

Every *p* orbital overlaps with two neighboring *p* orbitals.

aromatic

Acyclic compound



1,3,5-hexatriene

no overlap

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

not aromatic

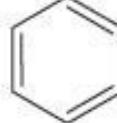
The Criteria for Aromaticity

(2) يجب أن يكون الجزيء متراجفاً تماماً (جميع الذرات sp^2).

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

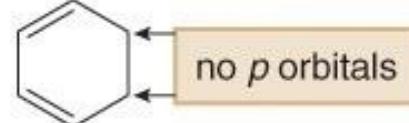
single-double-single-double-single-double

A completely conjugated ring

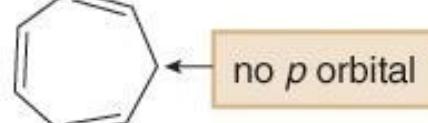


benzene
a p orbital on **every** C
aromatic

These rings are not completely conjugated.



1,3-cyclohexadiene
not aromatic



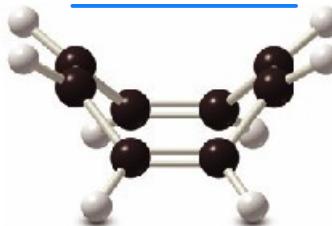
1,3,5-cycloheptatriene
not aromatic

[3] A molecule must be planar.

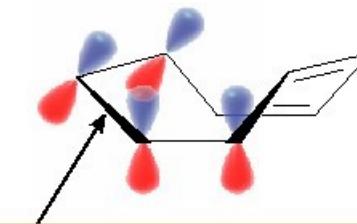
[3] يجب أن يكون الجزيء مستوياً.



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 الأمينيومي قاعدة هوكل.

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

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

يجب أن يحتوي المركب العطري على $4n + 2$ إلكترون ($n = 0, 1, 2, \text{ وهكذا}$). • المركبات الحلقة والمستوية والمترافقة تماماً التي تحتوي على $4n$ إلكترون غير مستقرة بشكل خاص، ويقال إنها مضادة للعطر.

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

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

عدد الكترونات الروابط $\pi = 4n + 2$

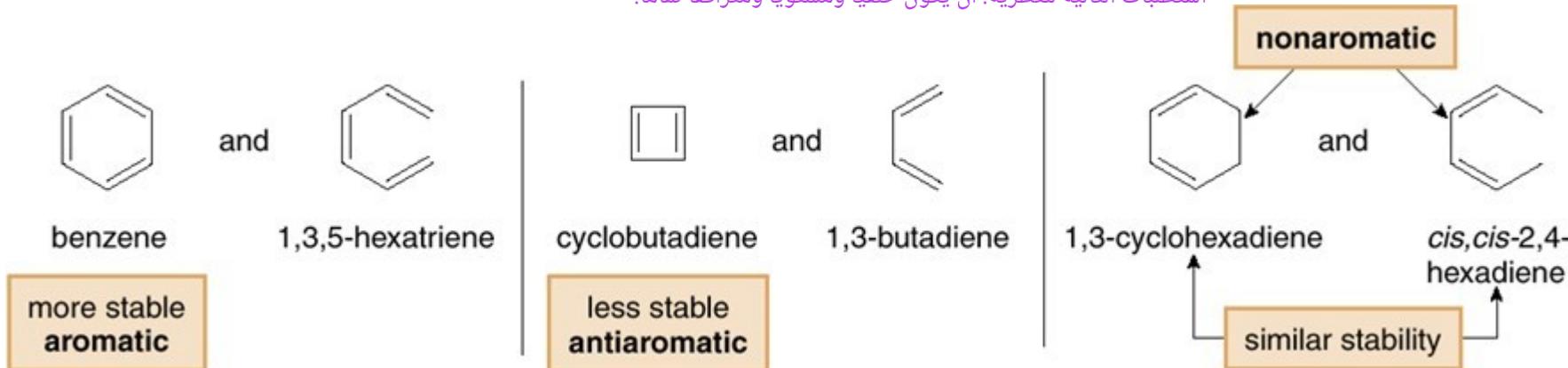
عدد صحيح n

The Criteria for Aromaticity—Hückel's Rule

1. عطري-مركب حلقي مستو متراافق تماماً مع $4n + 2$ إلكترونات π .

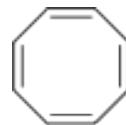
1. Aromatic—A cyclic, planar, completely conjugated compound with $4n + 2$ π electrons.
2. مضاد عطري-مركب حلقي مستو متراافق تماماً مع $4n$ إلكترونات π .
2. Antiaromatic—A cyclic, planar, completely conjugated compound with $4n$ π electrons.
3. Not aromatic (nonaromatic)—A compound that lacks one (or 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 للعطريّة: أن يكون حلقياً ومستوياً ومتراافقاً تماماً.



Examples of Aromatic Rings

Cyclooctatetraene
 8π electrons

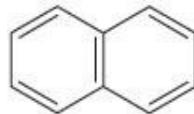


planar
antiaromatic



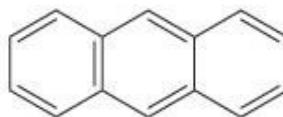
puckered
nonaromatic

حلقتيں بنزین



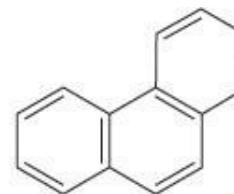
naphthalene
 10π electrons

ثلاث حلقات

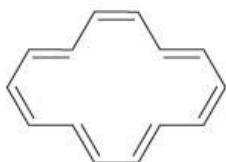


anthracene
 14π electrons

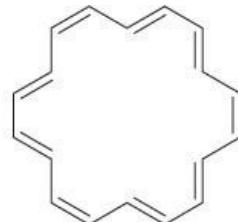
ثلاث حلقات



phenanthrene
 14π electrons

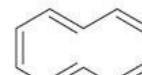


[14]-annulene
 $4n + 2 = 4(3) + 2 =$
 14π electrons
aromatic



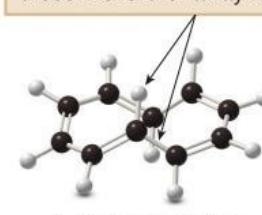
[18]-annulene
 $4n + 2 = 4(4) + 2 =$
 18π electrons
aromatic

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



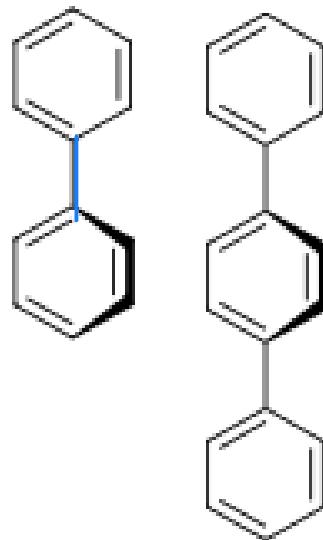
[10]-annulene
 10π electrons
not aromatic

=



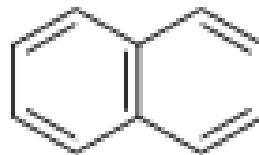
The molecule puckers to keep
these H's further away from each other.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



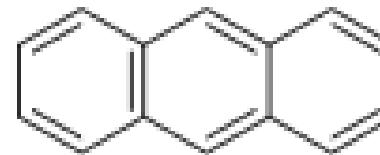
biphenyl

No interactions
between rings



naphthalene

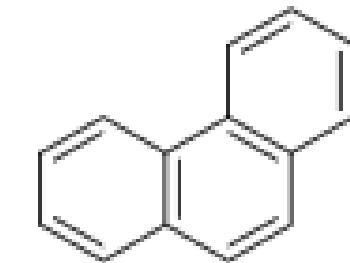
61 kcal/mol



anthracene

84

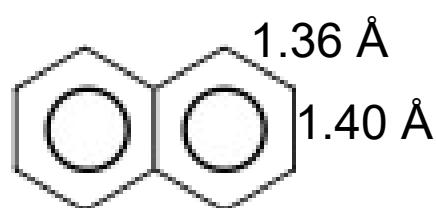
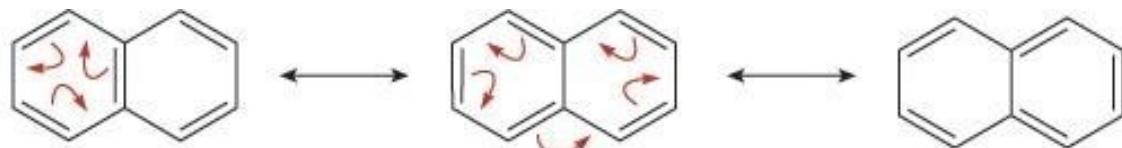
kcal/mol



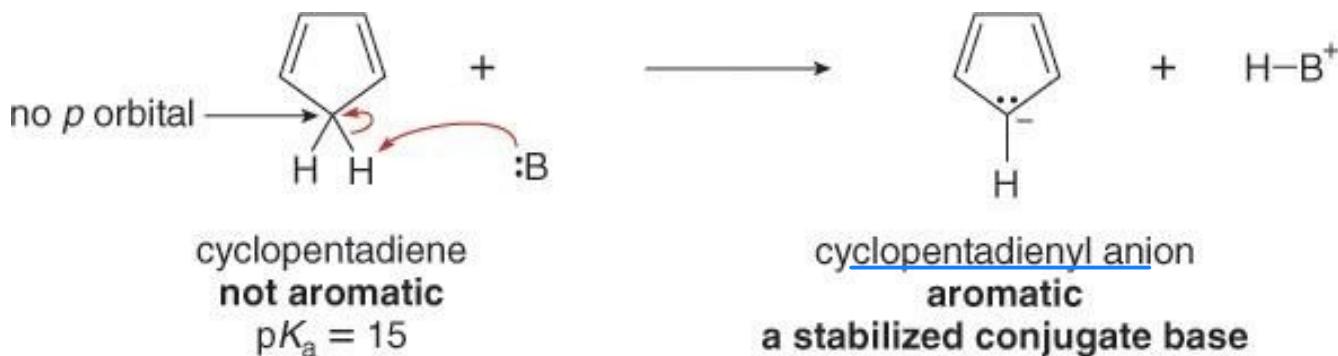
phenanthrene

92 kcal/mol

Three resonance structures
for naphthalene



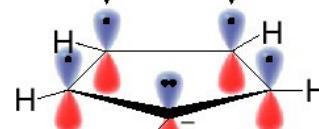
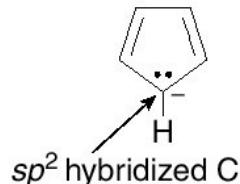
Other Aromatic Compounds



The cyclopentadienyl anion

The ring is completely conjugated with **6 π electrons**.

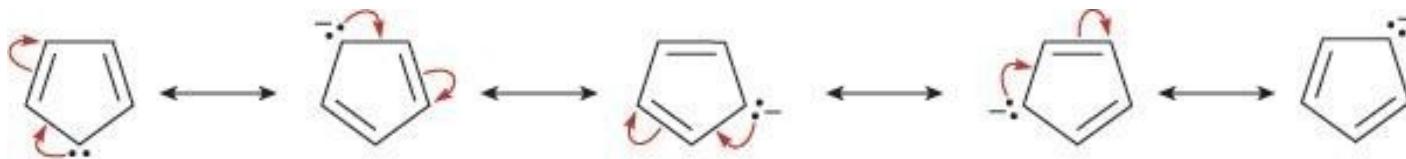
قاعدة متراقة مستقرة الحلقة
متراقة تماماً مع 6 إلكترونات π



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 سيكlopنتادينيل عطري لأنه حلقي، مستو، متراقق تماماً، وله ستة إلكترونات π .



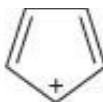
Other Aromatic Compounds



cyclopentadienyl anion

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

aromatic



cyclopentadienyl cation

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

antiaromatic

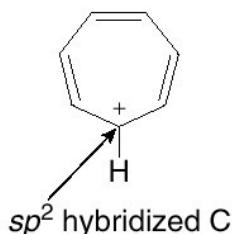


cyclopentadienyl radical

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

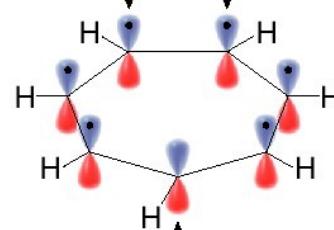
nonaromatic

The tropylium cation



- 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.

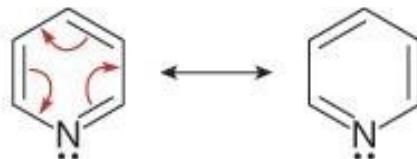
The ring is completely conjugated with **6 π electrons**.



One p orbital is vacant.

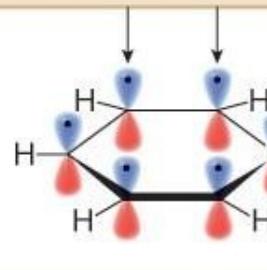
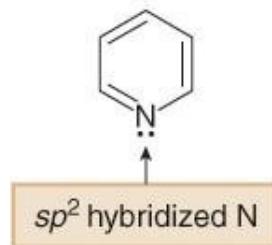
• كاتيون التروبيليوم عطري لأنّه حلقي، ومستوٍ، ومتقنٌ تماماً،
وله ستة إلكترونات غير متموضعٍ فوق ذرات الحلقة السبع.

Aromatic Heterocycles



two resonance structures for pyridine
6 π electrons

Six π electrons are delocalized in the ring.



The lone pair occupies an sp^2 hybrid orbital, perpendicular to the direction of the six p orbitals.

A p orbital on N overlaps with adjacent p orbitals, making the ring completely conjugated.

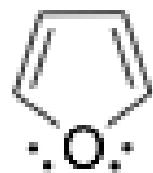
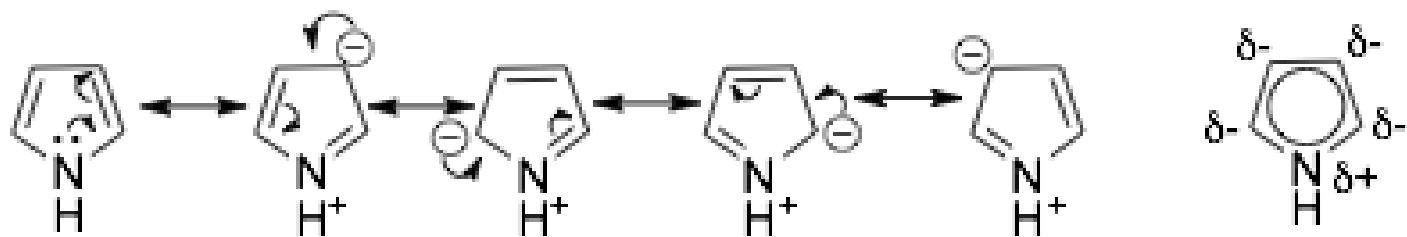
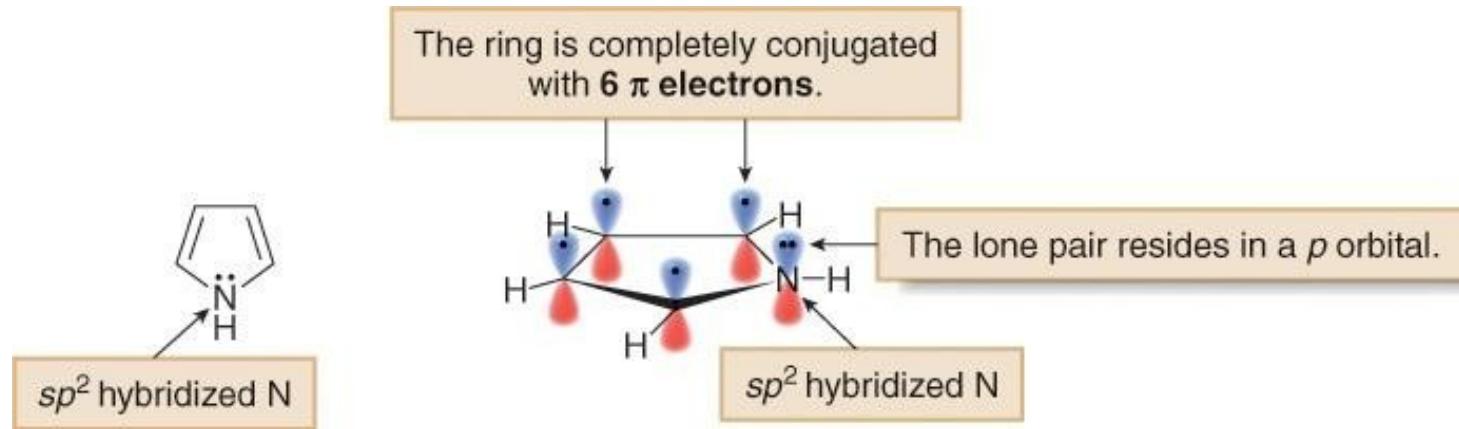
2H-pyran
4 π electrons
nonaromatic



2H-pyrilium ion
6 π electrons
aromatic



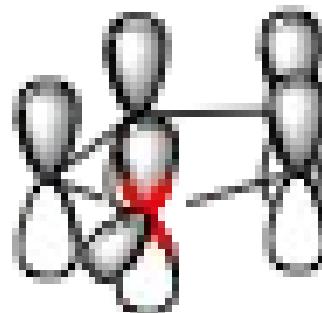
Aromatic Heterocycles



furan

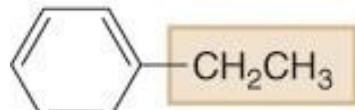


thiophen



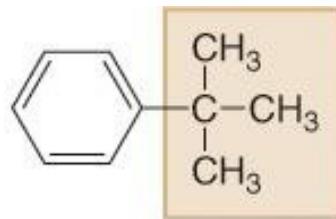
Nomenclature: 1 Substituent

Systematic:



ethyl group

ethylbenzene



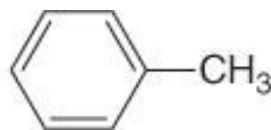
tert-butyl group
tert-butylbenzene



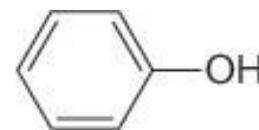
chloro group

chlorobenzene

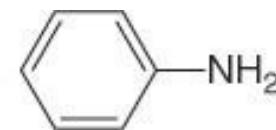
Common:



toluene
(methylbenzene)



phenol
(hydroxybenzene)

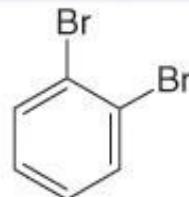


aniline
(aminobenzene)

Nomenclature: 2 Substituents

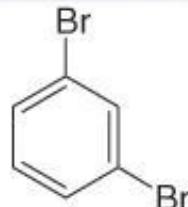
Identical: متزامر أو رباعي الاستبدال 1.2

1,2-disubstituted benzene
ortho isomer



1,2-dibromobenzene
o-dibromobenzene

1,3-disubstituted benzene
meta isomer



1,3-dibromobenzene
m-dibromobenzene

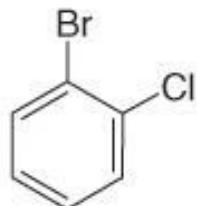
1,4-disubstituted benzene
para isomer



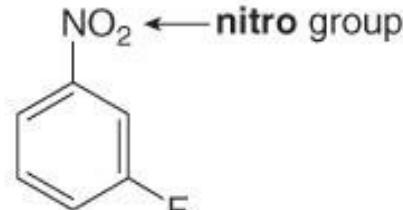
1,4-dibromobenzene
p-dibromobenzene

Different:

Alphabetize two different substituent names:

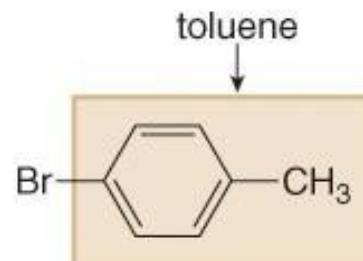


o-bromochloro-
benzene

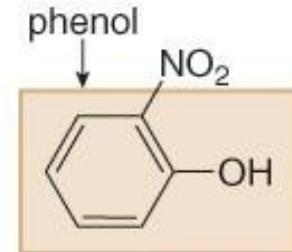


m-fluoronitro-
benzene

Use a common root name:



p-bromotoluene

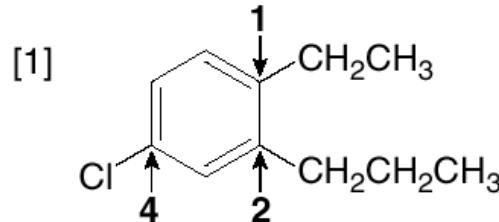


o-nitrophenol

Nomenclature: 3 or More Substituents

التسمية: 3 بدائل أو أكثر

Examples of naming polysubstituted benzenes

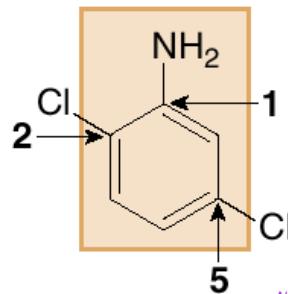


- Assign the lowest set of numbers.
- Alphabetize the names of all the substituents.

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

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.

حدد موضع المجموعة NH بالرقم “1”, ثم خصص أقل مجموعة ممكنة من الأرقام للبدائل الأخرى.

2,5-dichloroaniline

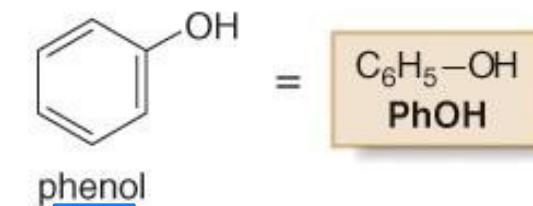
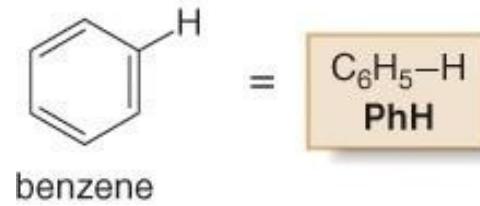
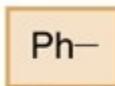
Nomenclature

• يطلق على مستبدل البنزين اسم مجموعة فينيل،
ويمكن اختصاره في هيكـل "-Ph".

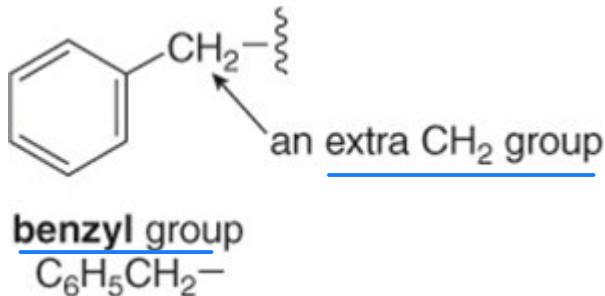
- A benzene substituent is called a phenyl group, and it can be abbreviated in a structure as "Ph-".



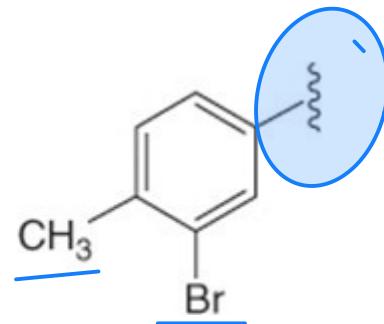
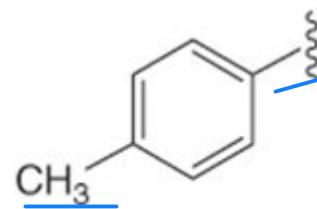
abbreviated as



- The benzyl group:



- Aryl groups:



Interesting Aromatic Compounds

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

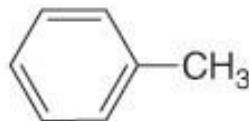
- Benzene and toluene, are obtained from petroleum refining and are useful starting materials for synthetic polymers.
- Compounds containing two or more benzene rings that share carbon—carbon bonds are called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Naphthalene, the simplest PAH, is the active ingredient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

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

The components of the gasoline additive BTX



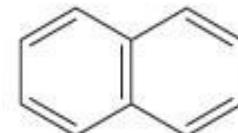
benzene



toluene



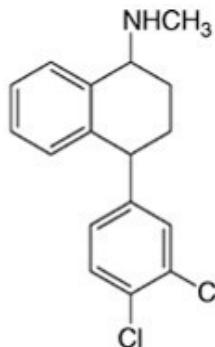
p-xylene



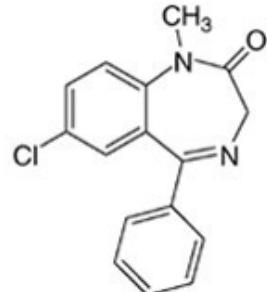
naphthalene
(used in mothballs)

Interesting Aromatic Compounds

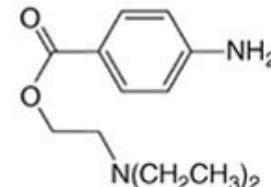
هذول قالت الدكتورة مو مطالبين
نحفظهم (الادوية)



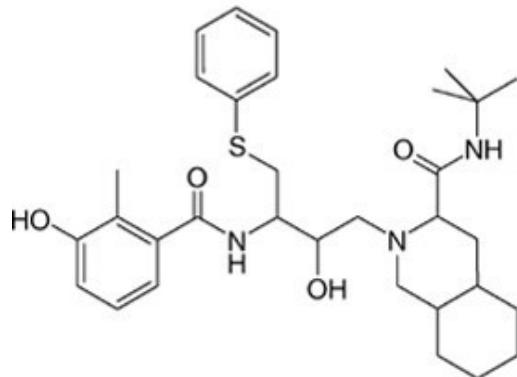
- Trade name: **Zoloft**
- Generic name: **sertraline**
- Use: a psychotherapeutic drug for depression and panic disorders



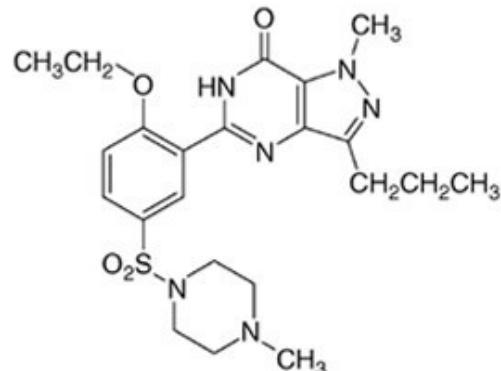
- Trade name: **Valium**
- Generic name: **diazepam**
- Use: a sedative



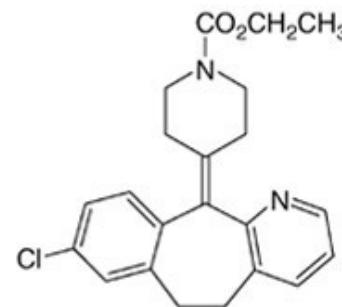
- Trade name: **Novocain**
- Generic name: **procaine**
- Use: a local anesthetic



- 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

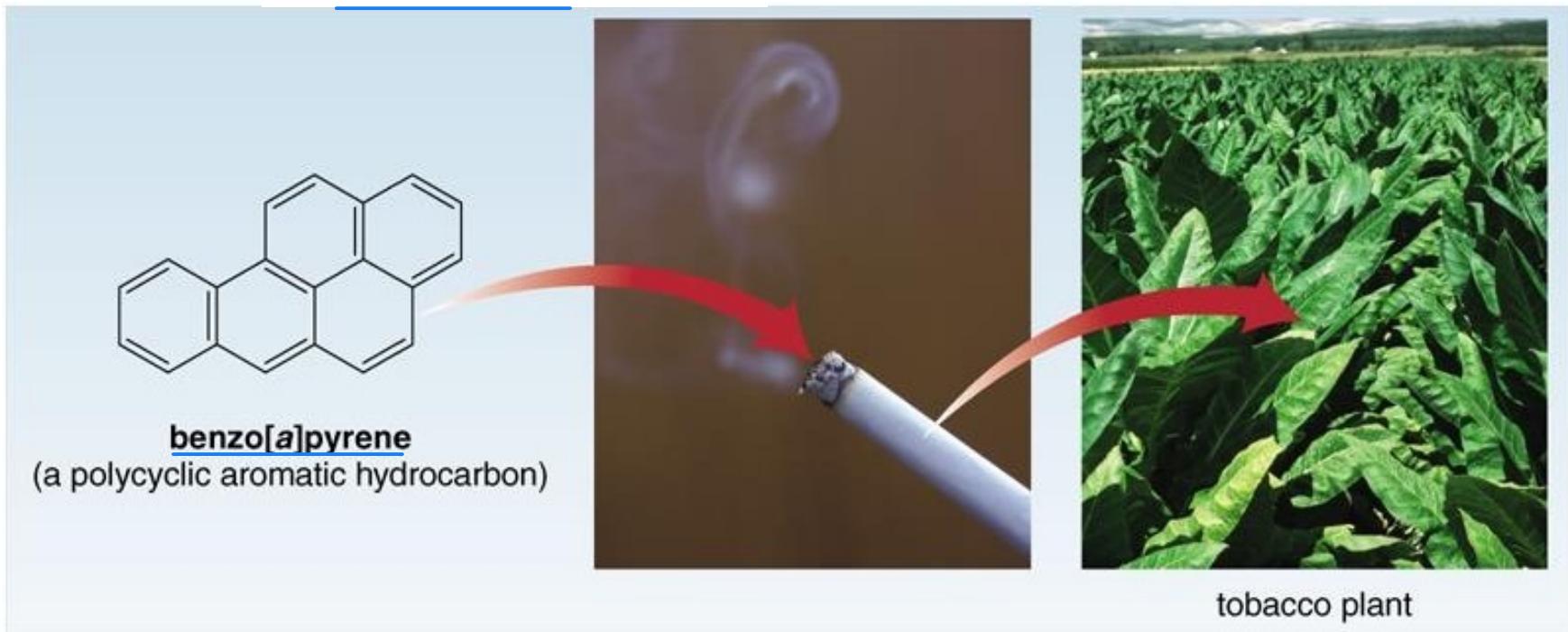


- Trade name: **Claritin**
- Generic name: **loratadine**
- Use: an antihistamine for seasonal allergies

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.



© David Young-Wolff/PhotoEdit

© Corbis

- 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 المماطلة إلى منتجات مسرطنة.

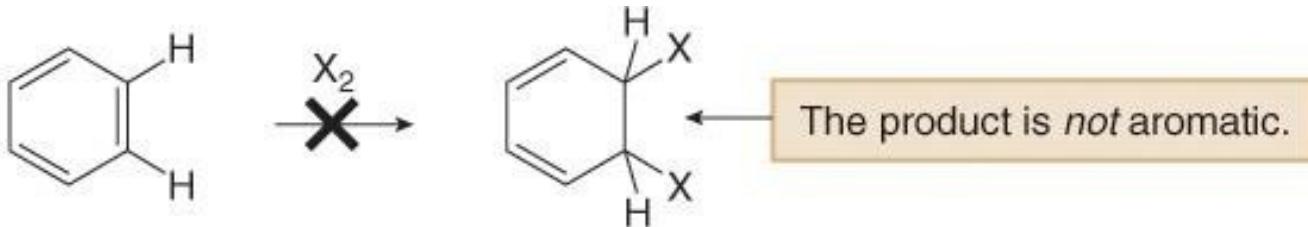
الاستبدال العطري المحب للإلكترونات

Electrophilic Aromatic Substitution

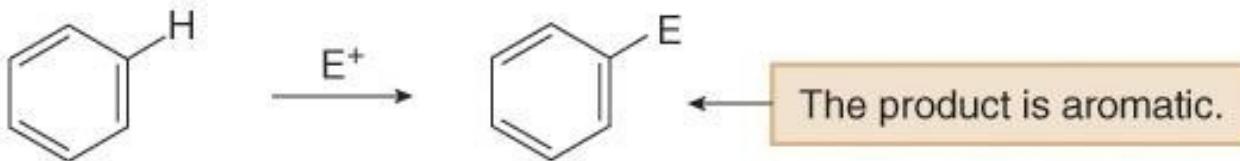
Chapter 16
Organic Chemistry, 8th *Edition*
John McMurry

Introduction

Addition

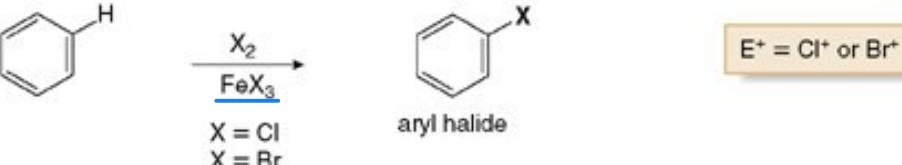
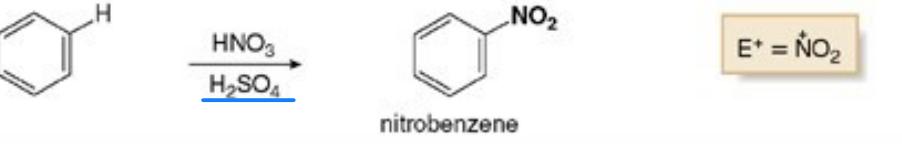
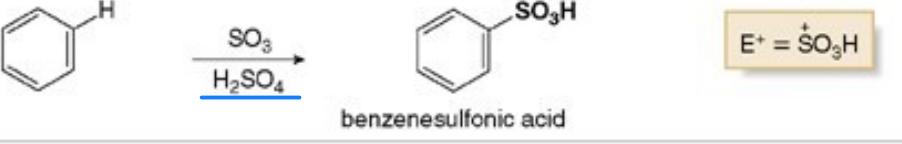
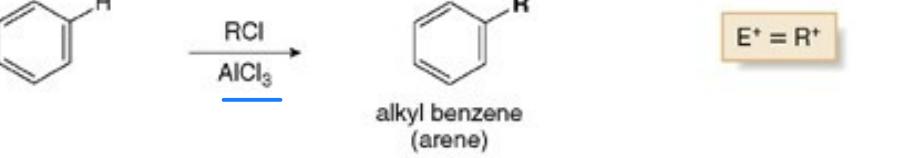
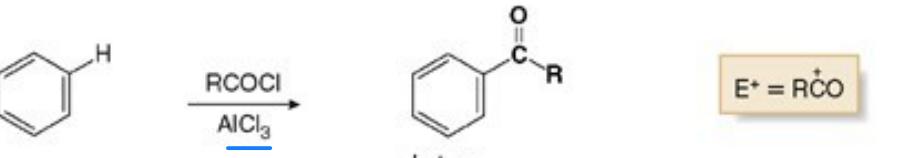


Substitution



Introduction

ملخص لكل التفاعلات

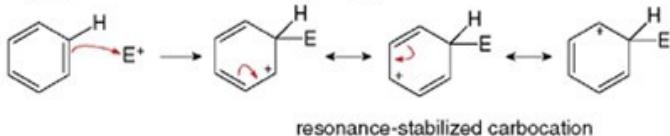
Reaction	Electrophile
<p>[1] Halogenation—Replacement of H by X (Cl or Br)</p> 	$E^+ = Cl^+ \text{ or } Br^+$
<p>[2] Nitration—Replacement of H by NO_2</p> 	$E^+ = NO_2$
<p>[3] Sulfonation—Replacement of H by SO_3H</p> 	$E^+ = SO_3H$
<p>[4] Friedel-Crafts alkylation—Replacement of H by R</p> 	$E^+ = R^+$
<p>[5] Friedel-Crafts acylation—Replacement of H by RCO</p> 	$E^+ = RCO$

Mechanism



Mechanism 18.1 General Mechanism—Electrophilic Aromatic Substitution

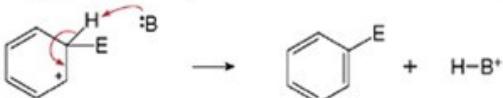
Step [1] Addition of the electrophile (E^+) to form a carbocation



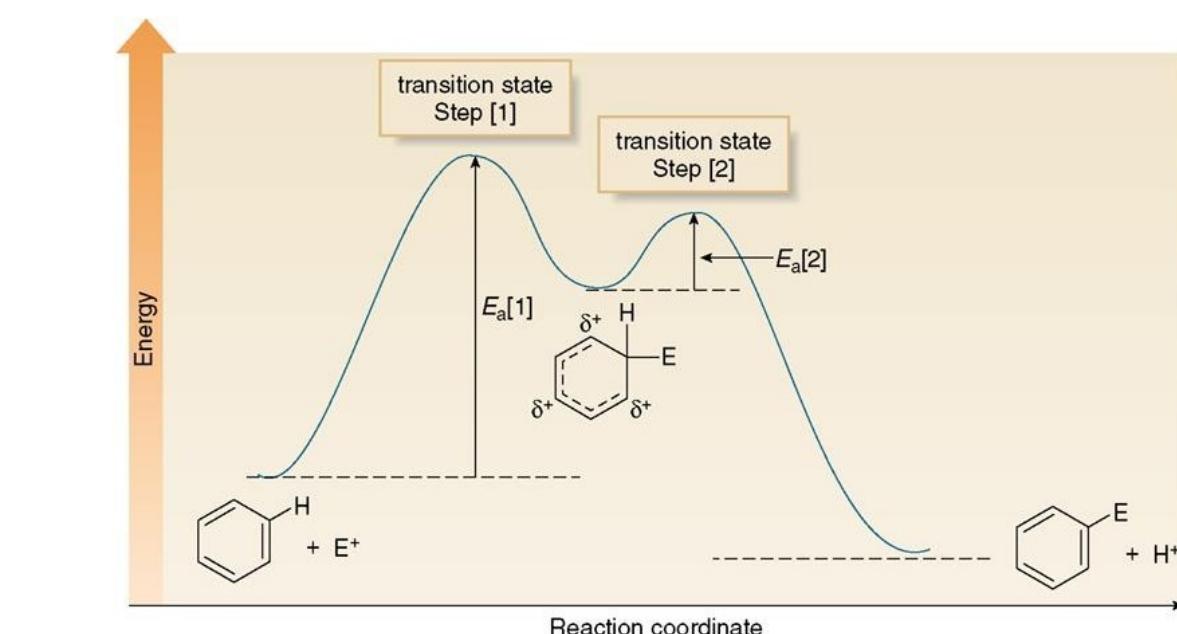
- Addition of the electrophile (E^+) forms a new C—E bond using two π electrons from the benzene ring, and generating a carbocation. This carbocation intermediate is not aromatic, but it is resonance stabilized—**three resonance structures can be drawn**.

- 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.



• تُشكل إضافة المحب للإلكترون (E) رابطة C-E الجديدة باستخدام الإلكترون π من حلقة البنزين، مما يولد كاربوكاتيون. هذا الوسيط الكاربوكاتيوني ليس عطرانياً، ولكنه مستقر بالرنين ويمكن رسم ثلاثة هيابكل رنينية.

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

• في الخطوة (2)، تُزيل القاعدة (ب): البيروتون من ذرة الكربون الحاملة للمحب للإلكترون، مما يعيد تكوين الحلقة العطرية. هذه الخطوة سريعة نظراً لاستعادة عطرية حلقة البنزين.

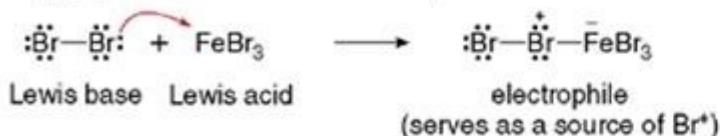
• يمكن استخدام أي من هيابكل الرنين للإضافة للوسيط الكربوكاتيوني لرسم الناتج. يؤثر اختيار هيابكل الرنين على كيفية رسم الأعمدة المنحنية، ولكنه لا يؤثر على هوية الناتج.

Halogenation



Mechanism 18.2 Bromination of Benzene

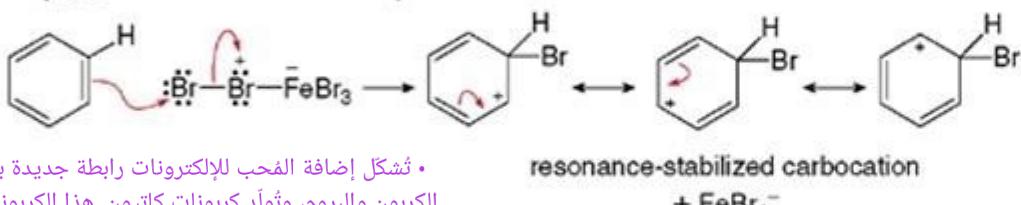
Step [1] Generation of the electrophile



- 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.

- 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

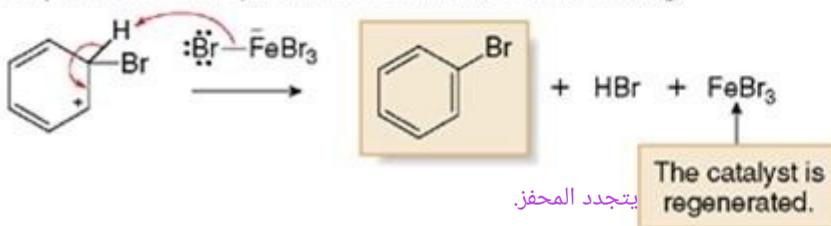


- تشكل إضافة الفحـب للإلكترونات رابطة جديدة بين الكربون والبروم، وثـولـد كـربـونـاتـ كـاتـيـونـ. هـذاـ الـكـربـونـ كـاتـيـونـ فـسـتـقـرـ رـنـيـيـاـ. يـمـكـنـ رـسـمـ ثـلـاثـ هـيـاـكـلـ رـنـيـيـةـ

- بروميد الحديد، المـكـونـ أـيـضاـ فـيـ هـذـاـ التـفـاعـلـ هوـ الـقـاعـدـةـ المـسـتـخـدـمـةـ فـيـ الـخـطـوـةـ (3)ـ

- 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

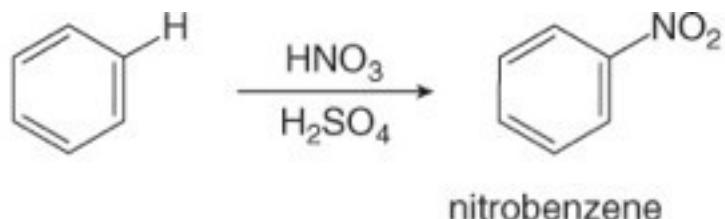


- FeBr_4^- removes the proton from the carbon bearing the Br , thus re-forming the aromatic ring.
- FeBr_3 , a catalyst, is also regenerated for another reaction cycle.

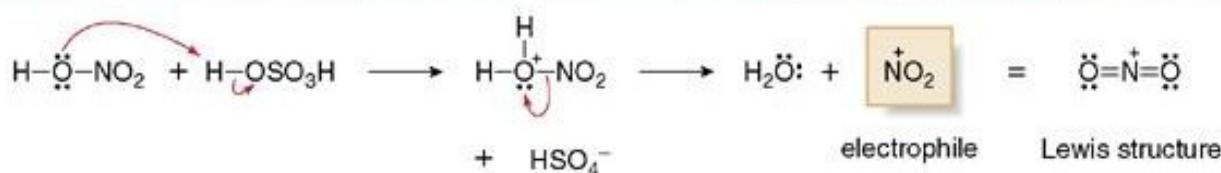
- برومـيدـ الـحـدـيدـ، يـزـيلـ الـبـرـوـتـونـ مـنـ ذـرـةـ الـكـربـونـ الـحـامـلـ لـلـبـرـوـمـ، مـاـ يـعـيدـ تـكـوـنـ الـحـلـقـةـ الـعـطـرـيـةـ.

- برومـيدـ الـحـدـيدـ، وـهـوـ عـاـمـلـ حـفـازـ يـعـادـ تـولـيدـ أـيـضاـ لـدـورـةـ تـقـاعـلـ أـخـرـيـ.

Nitration



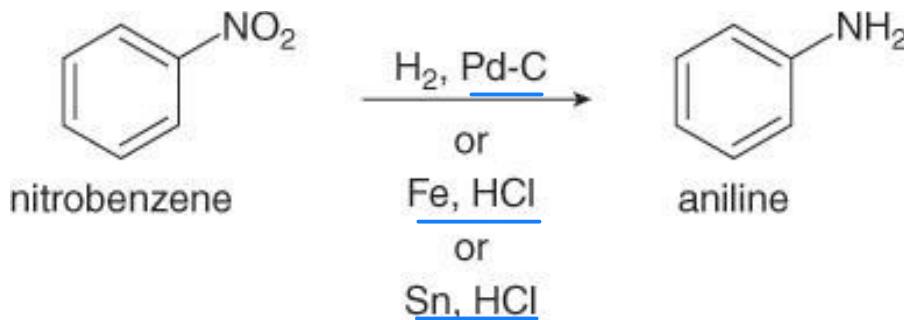
Mechanism 18.3 Formation of the Nitronium Ion ($^+\text{NO}_2$) for Nitration



Nitro Group Reduction

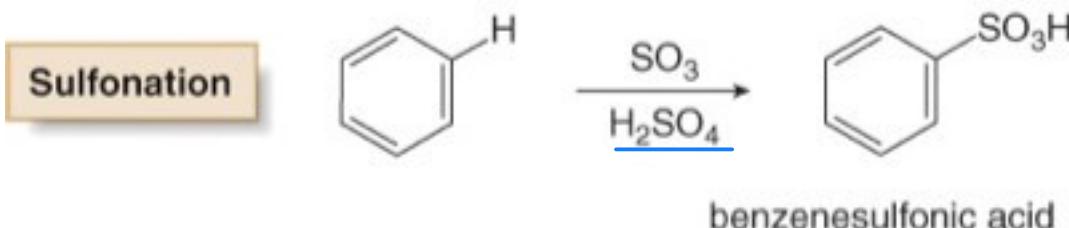
Aromatic nitro groups (NO_2) can readily be reduced to amino groups (NH_2) under a variety of conditions.

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

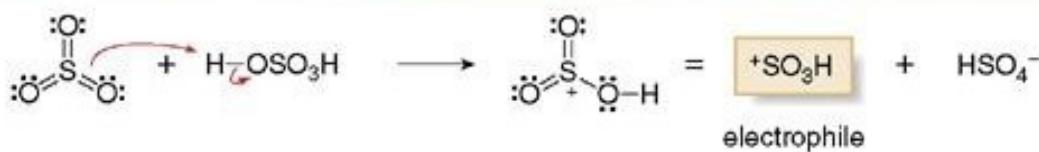


ليش بتنف اللفه هاي كلها
عشان غني مع غني
الكترونات ما بينفع

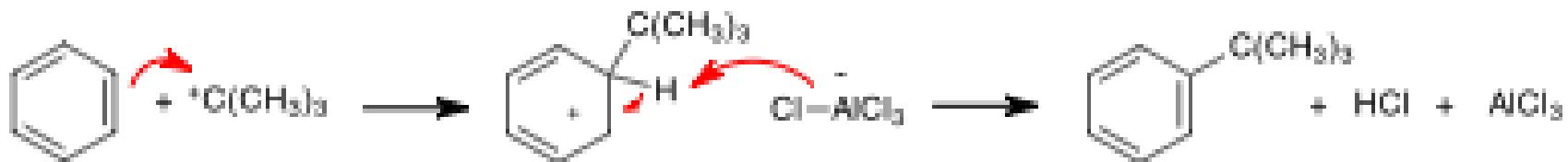
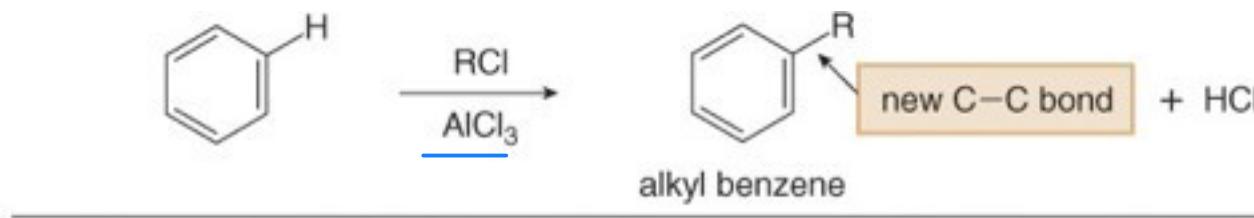
Sulfonylation



Mechanism 18.4 Formation of the Electrophile $^+SO_3H$ for Sulfonylation



Friedel-Crafts Alkylation



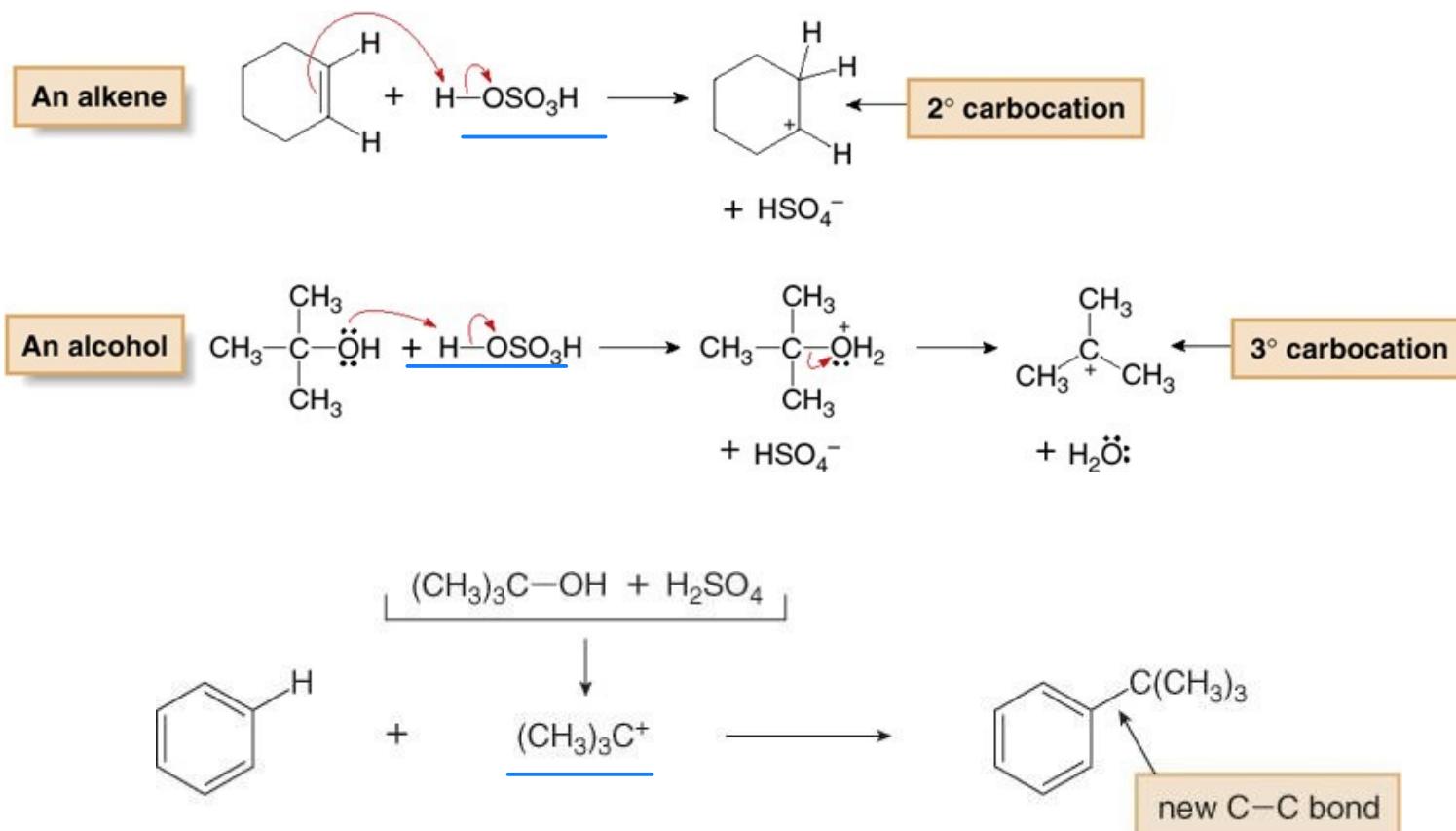
Best with 2ry and 3ry halides

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.

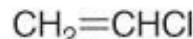


Limitations

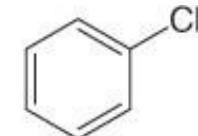
(1) لا تتفاعل هاليدات الفينيل وهاليدات الأريل في ألكلة فريديل-كرافتز.

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

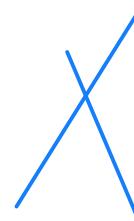
Unreactive halides in the Friedel-Crafts alkylation



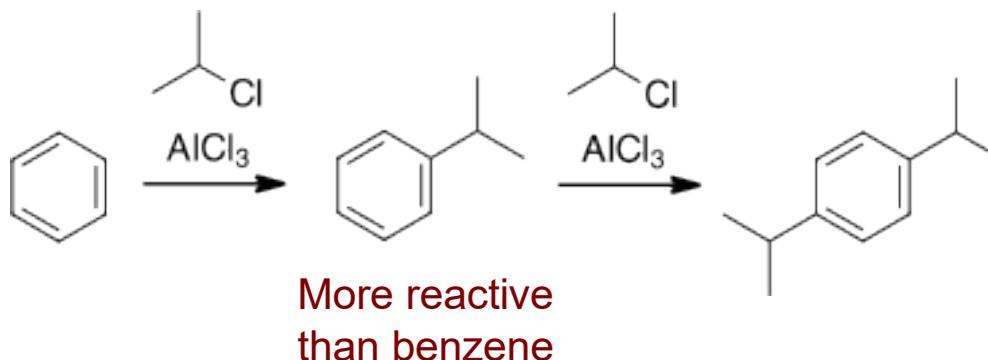
vinyl halide



aryl halide



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

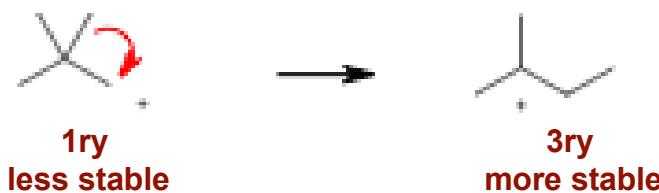
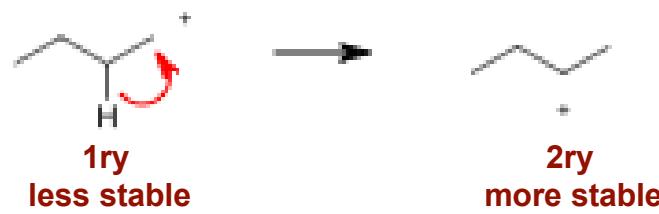
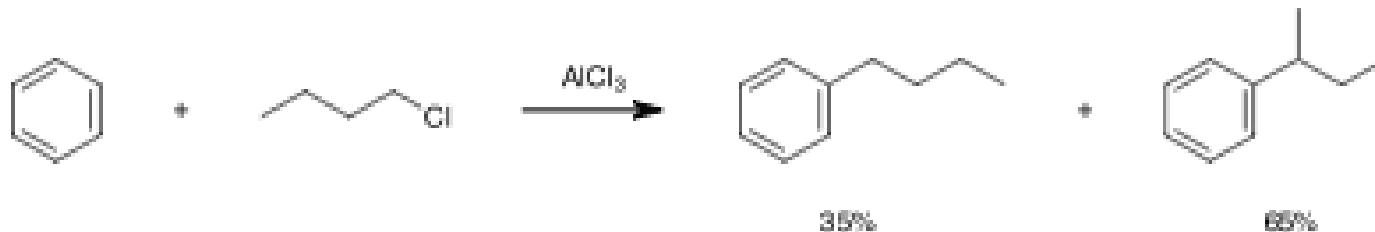


(2) يتم الحصول على المنتجات ثنائية الاستبدال في ألكلات F.-C، ولكن ليس في الأسيلات.

Limitations

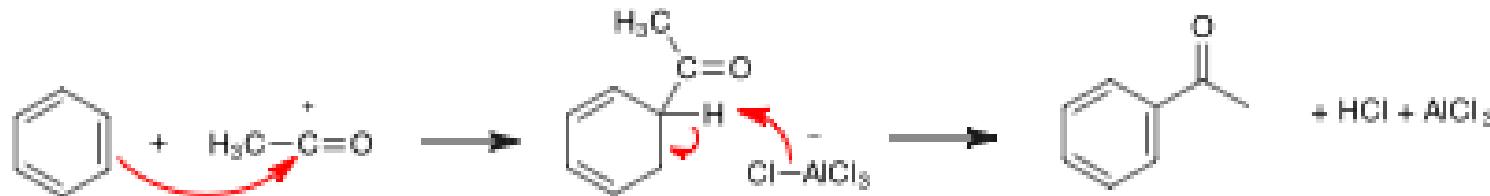
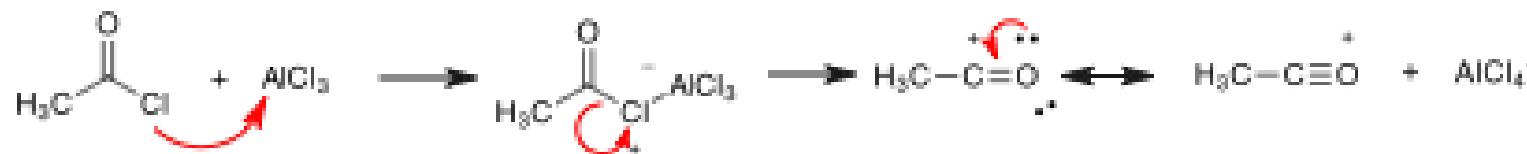
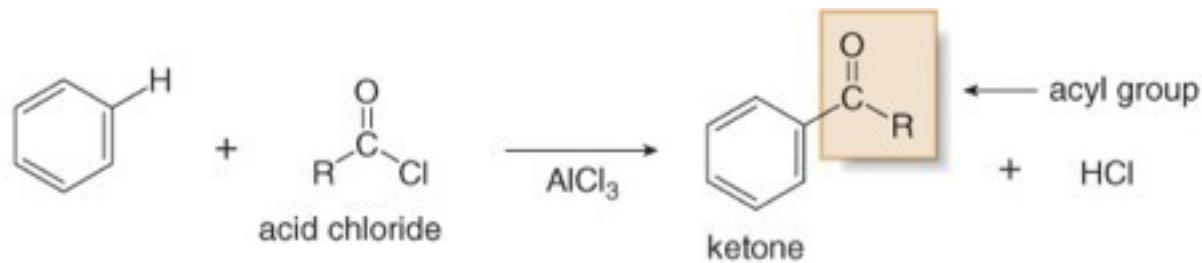
[3] يمكن أن تحدث إعادة ترتيب.

[3] Rearrangements can occur.



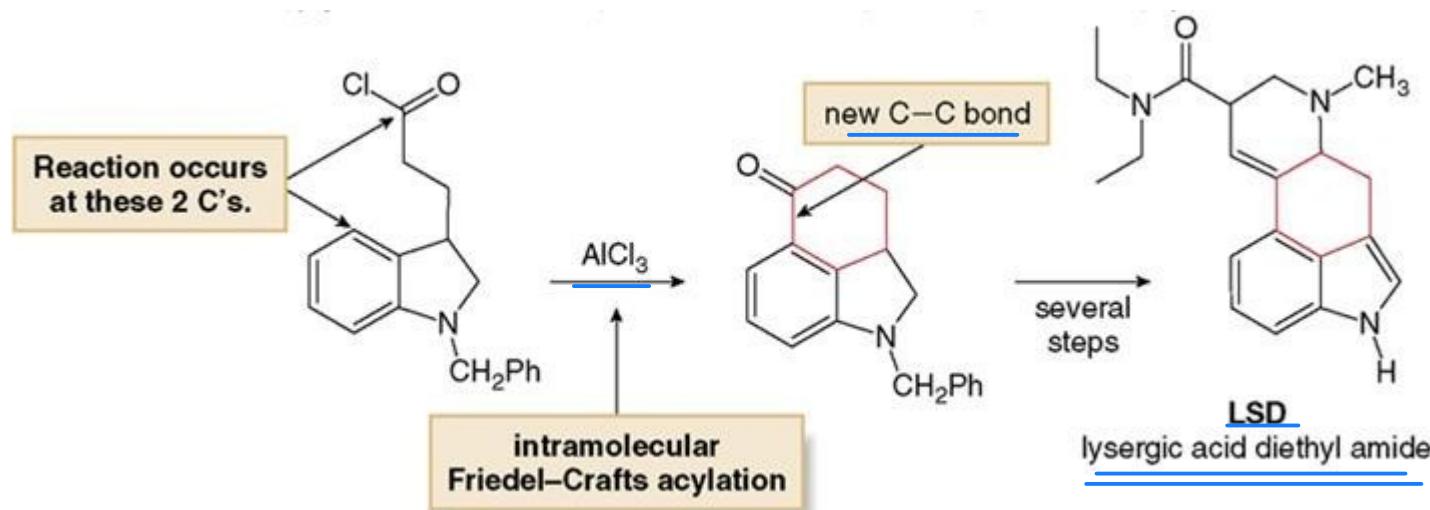
Friedel-Crafts Acylation

Friedel-Crafts acylation—
General reaction

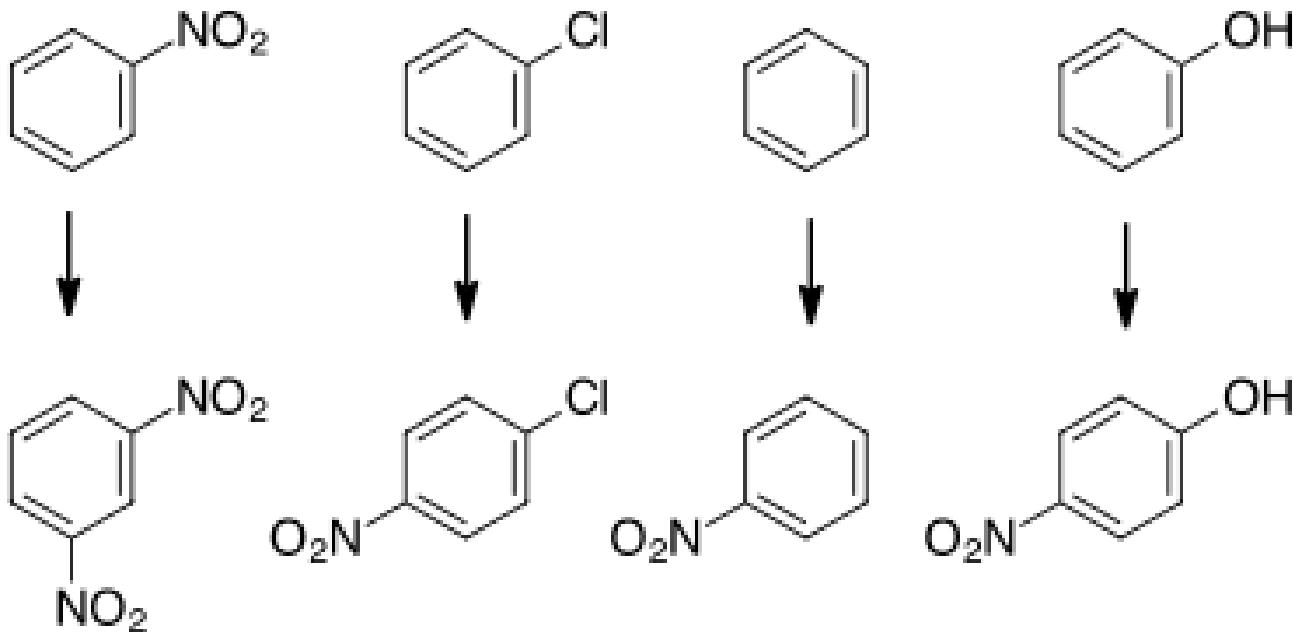


intramolecular Friedel-Crafts reactions.

تفاعلات فرييدل-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.

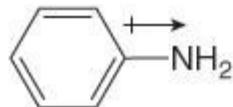
Substituted Benzenes

التأثيرات الاستقرائية (من خلال الروابط سيفما):

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

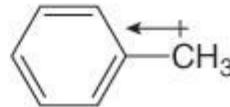


- /

يسحب . • أكثر كهرسلبية من N
كتافة الإلكترونون حتيها

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

Electron-donating inductive effect



+ /

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

• الذرات الأكثر سالبية كهربائياً من الكربون - بما في ذلك N و O و X - تسحب كثافة الإلكترونون بعيداً عن الكربون وبالتالي ظهر تأثيراً استقرائياً ساحباً للإلكترون. تبرع مجموعات الألكيل القابلة للاستقطاب بكثافة الإلكترونون، وبالتالي ظهر تأثيراً استقرائياً ساحباً للإلكترون.

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

- /	$-\text{NH}_3^+$ $-\text{CF}_3$ $-\text{NR}_2$	$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$	$-\text{OH}$ $-\text{OR}$	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$	$-\text{CHO}$ $-\text{COR}$ $-\text{COOH}$ $-\text{COOR}$	$-\text{CN}$	SO_3H SO_2R	$-\text{NO}_2$
-----	--	-----------------------------------	------------------------------	--	--	--------------	--	----------------

+ /	$-\text{CH}_3$ $-\text{Alkyl}$ $-\text{SiR}_3$
-----	--

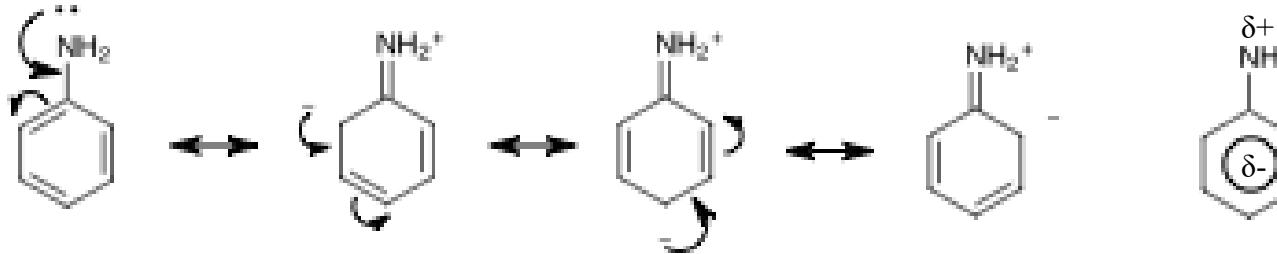
Substituted Benzenes

لا تلاحظ تأثيرات الزنين (من خلال π روابط) 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.

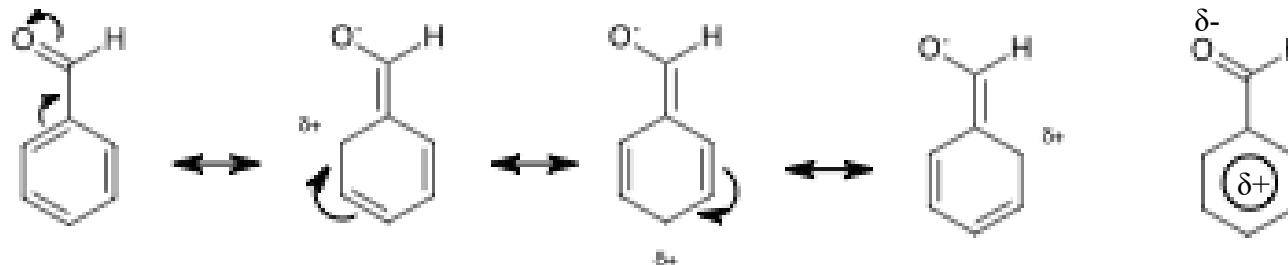
- Substituents containing lone pairs are electron donating (+ R)

• 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- Z, حيث Z أكثر كهربائية من Y هي مستقبلة للإلكترون (- R)



Substituted Benzenes: Activation

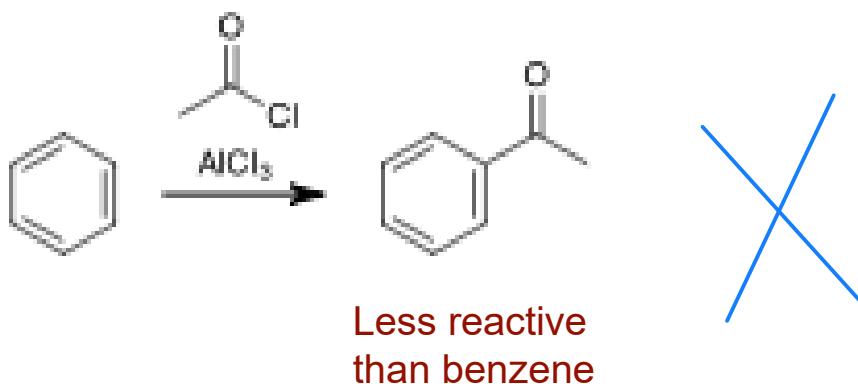
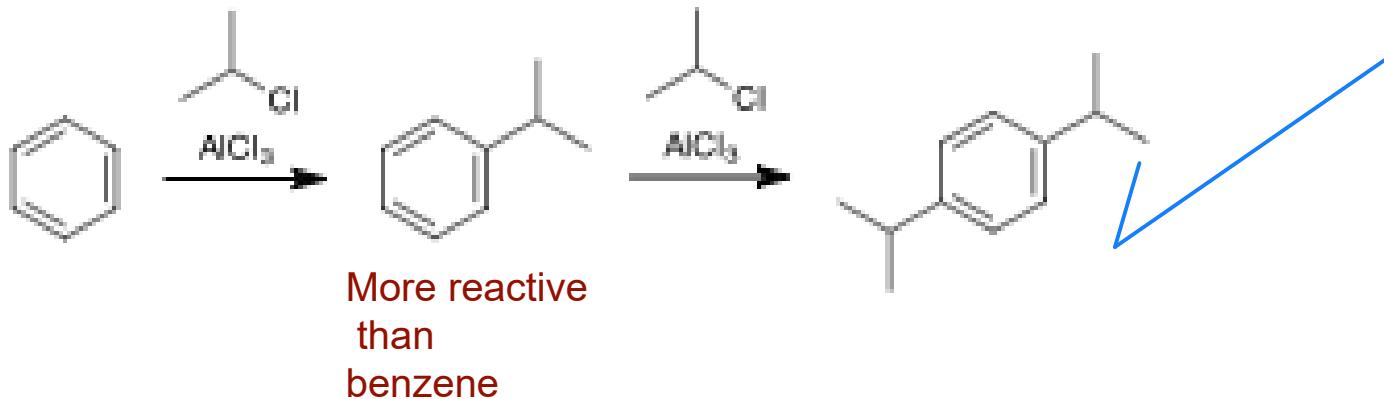
		+ R				- R		
		+R > -I		-I > +R				
- I	-NR ₃ CF ₃	-NH ₂ , -NHR -NR ₂	-OH -OR	-F -Cl -Br -I	-CHO -COR -COOH -COOR	CN	SO ₃ H SO ₂ R	-NO ₂
+ I	-CH ₃ -Alkyl -SiR ₃							

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.

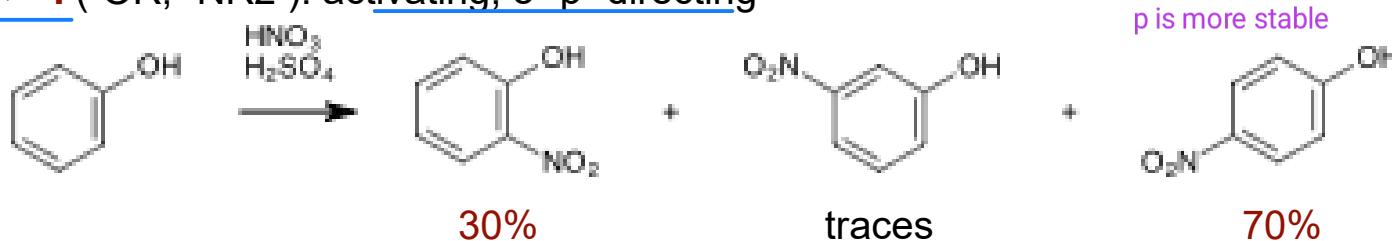
• للتبؤ بما إذا كان البنزين المستبدل أكثر أو أقل ثراءً بالإلكترونات من البنزين نفسه، يجب أن نأخذ في الاعتبار التوازن الصافي لكل من التأثيرات الاستقرائية والرئوية.

Substituted Benzenes: Activation

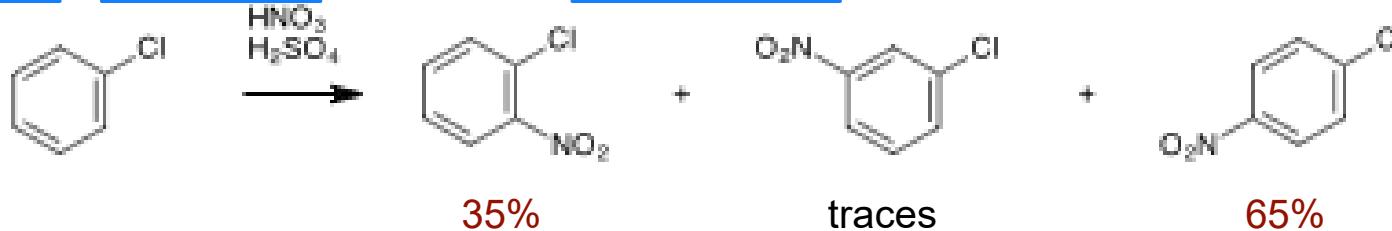


Substituted Benzenes: Orientation

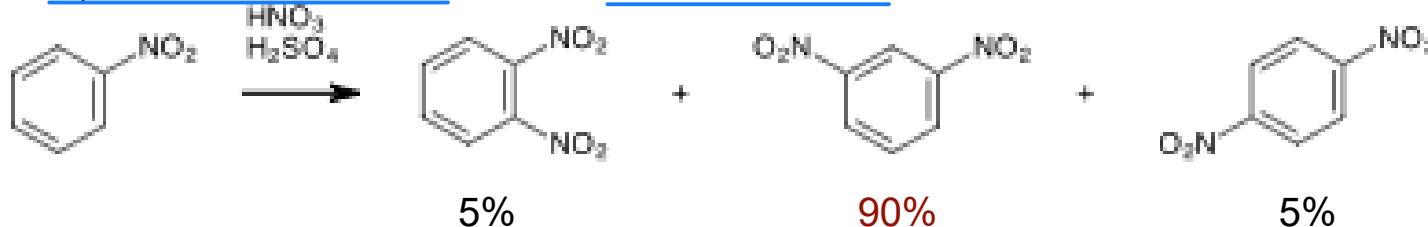
+R > -I (-OR, -NR₂): activating, o- p- directing



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

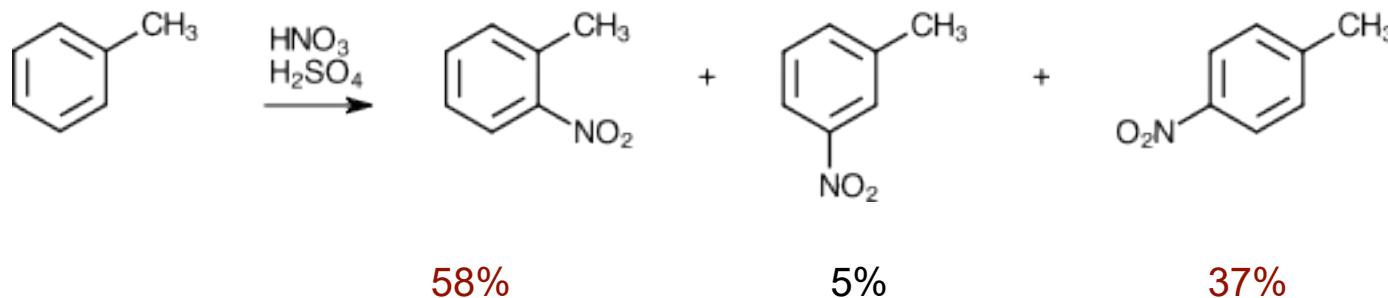


-I, -R (-NO₂, -SO₃H, -CN, -COR): deactivating, m- directing.

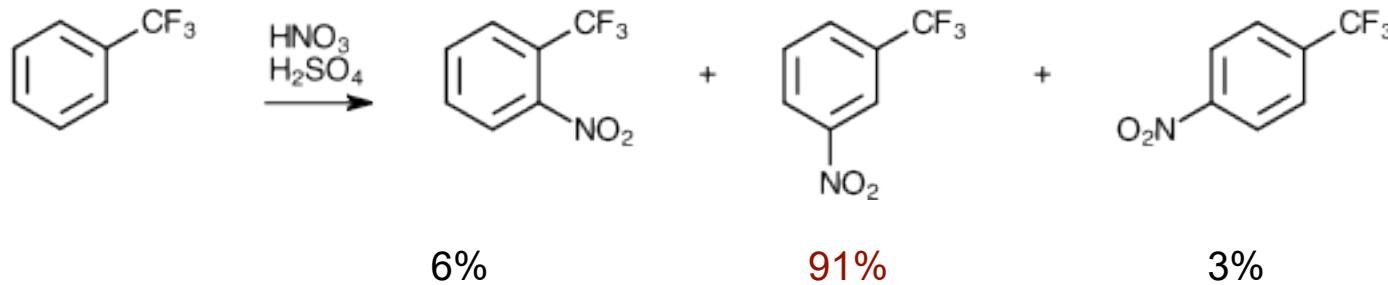


Substituted Benzenes: Orientation

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



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

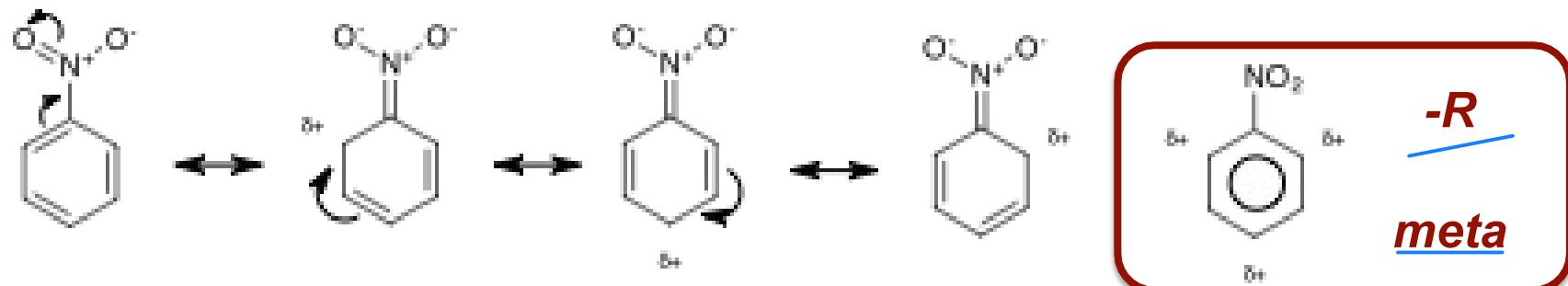
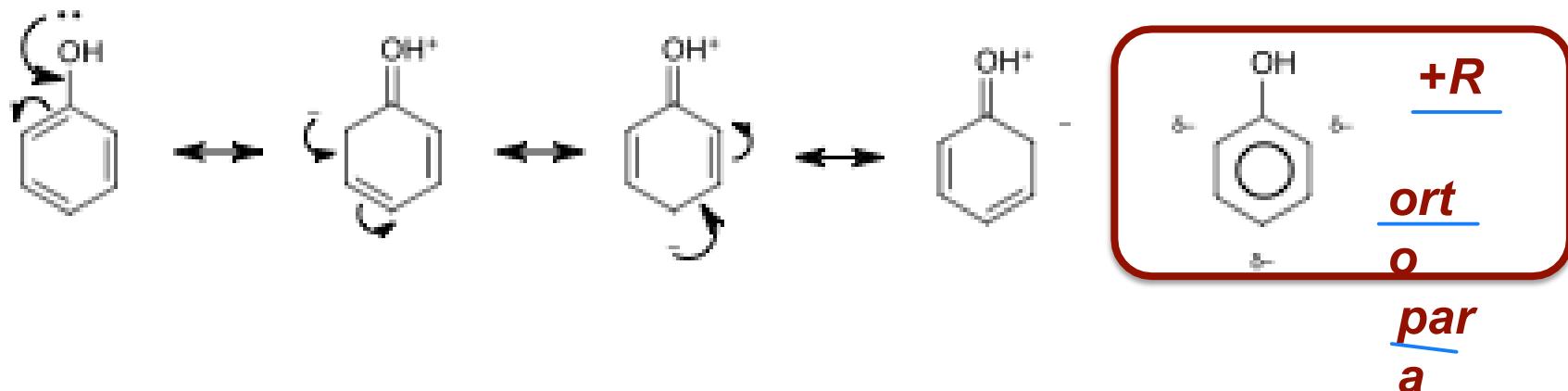


Substituted Benzenes: Orientation

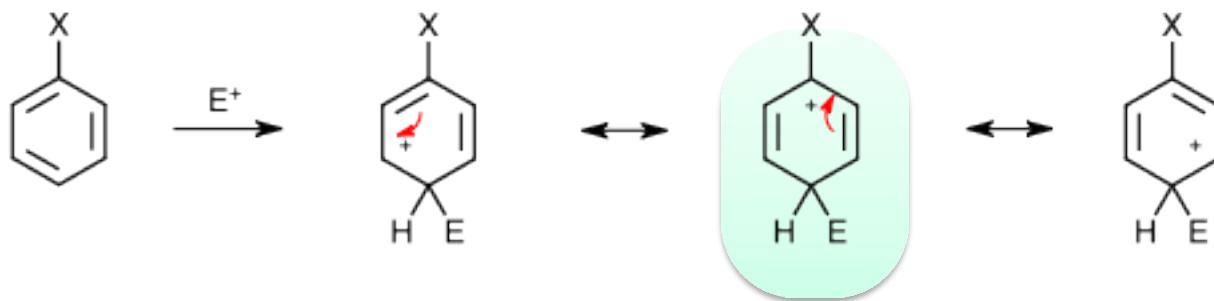
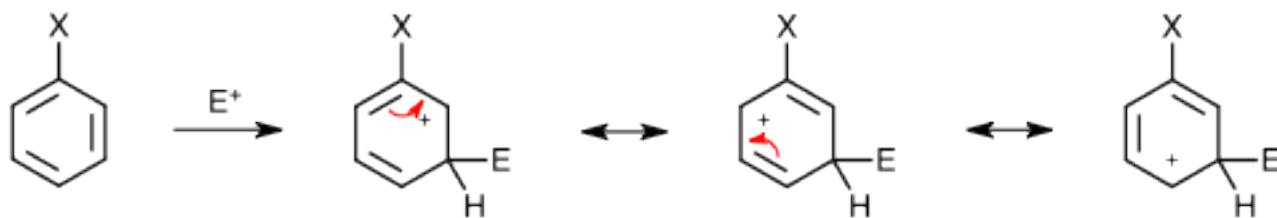
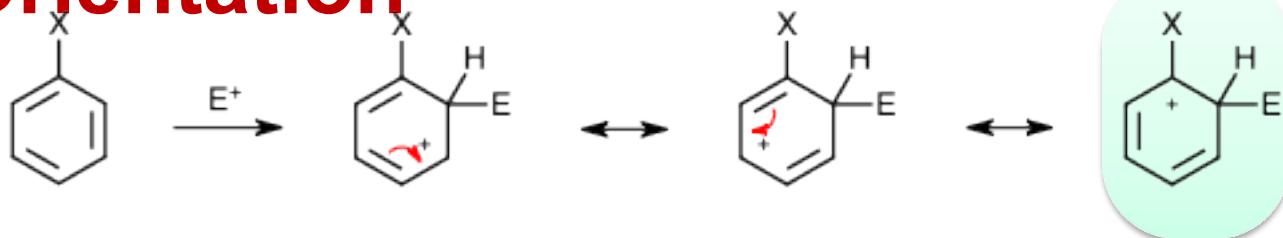
البنزينات المستبدلة: الاتجاه يكون السالب إما أورثو أو ميتا أو بارا للمستبدل الموجود

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

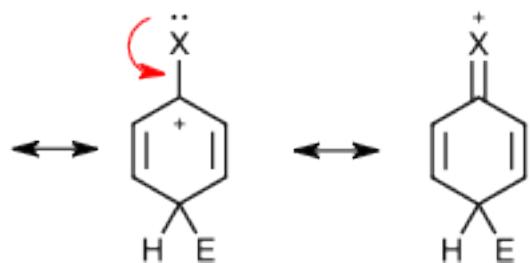
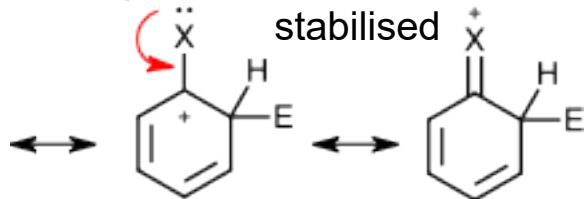


Substituted Benzenes: Orientation

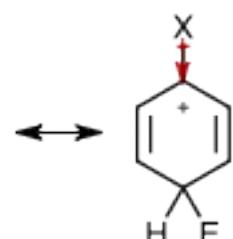
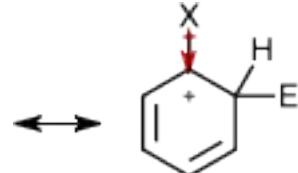


Substituted Benzenes: Orientation

-o, -p intermediates are resonance

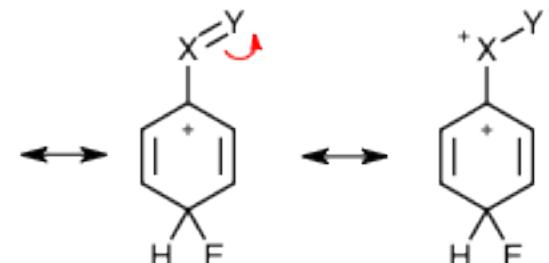
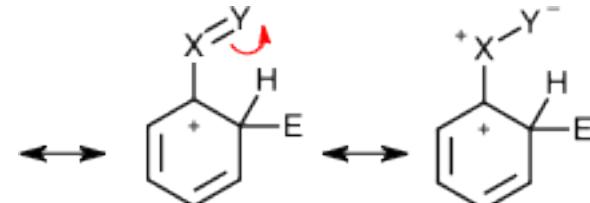


-o, -p intermediates are inductively stabilised



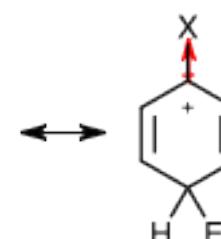
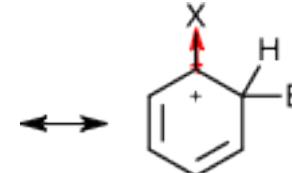
- R

-o, -p intermediates are resonance destabilised



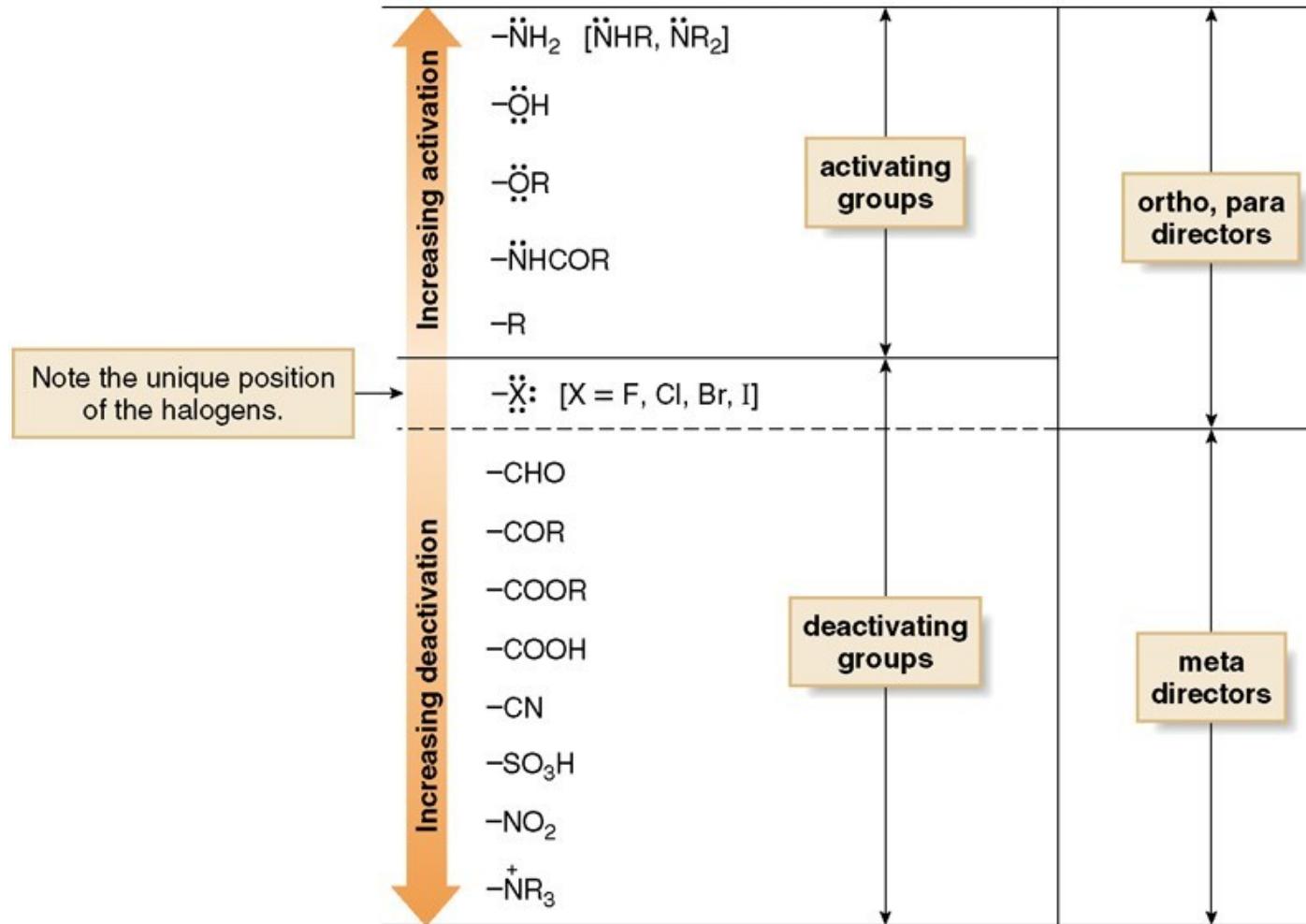
- I

-o, -p intermediates are inductively destabilised



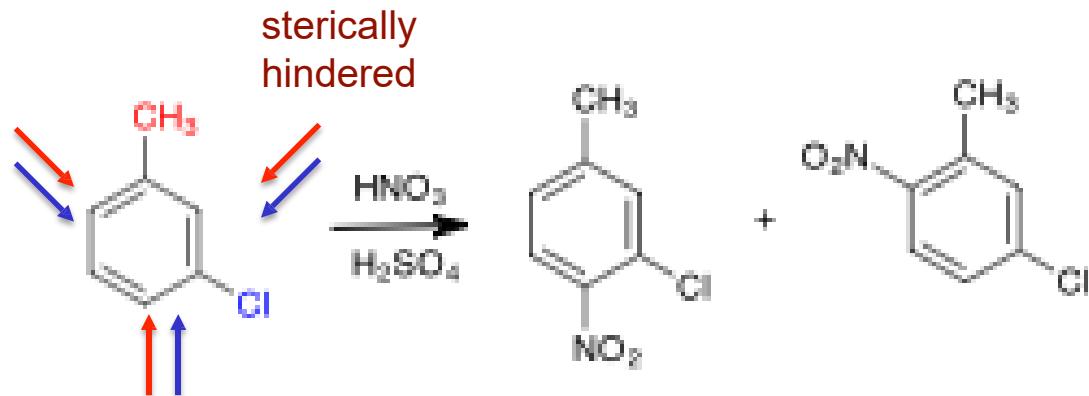
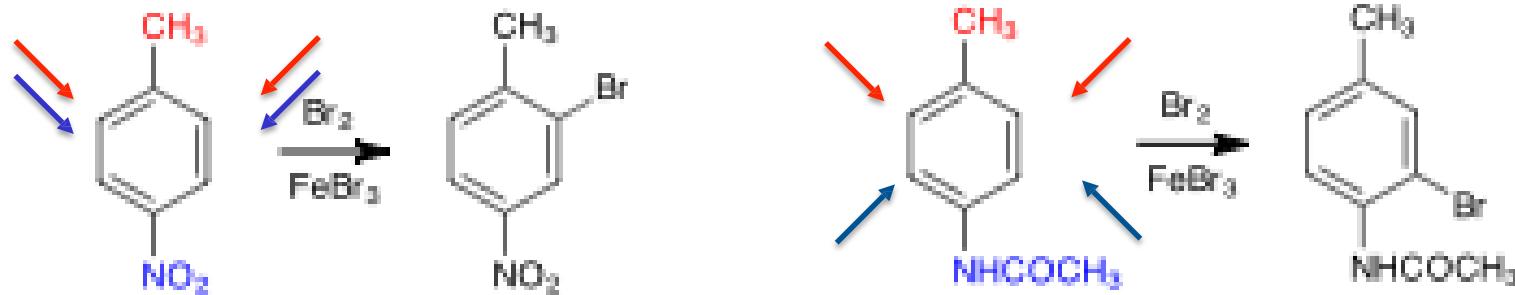
Substituent Effects. Summary

هون التلخيص

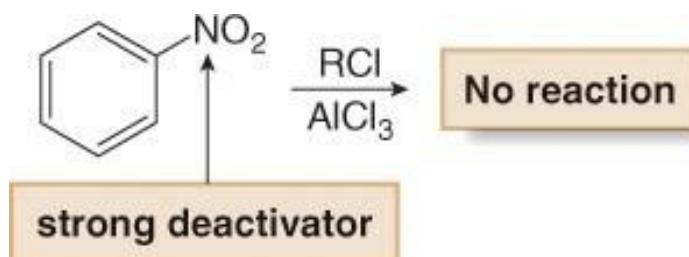
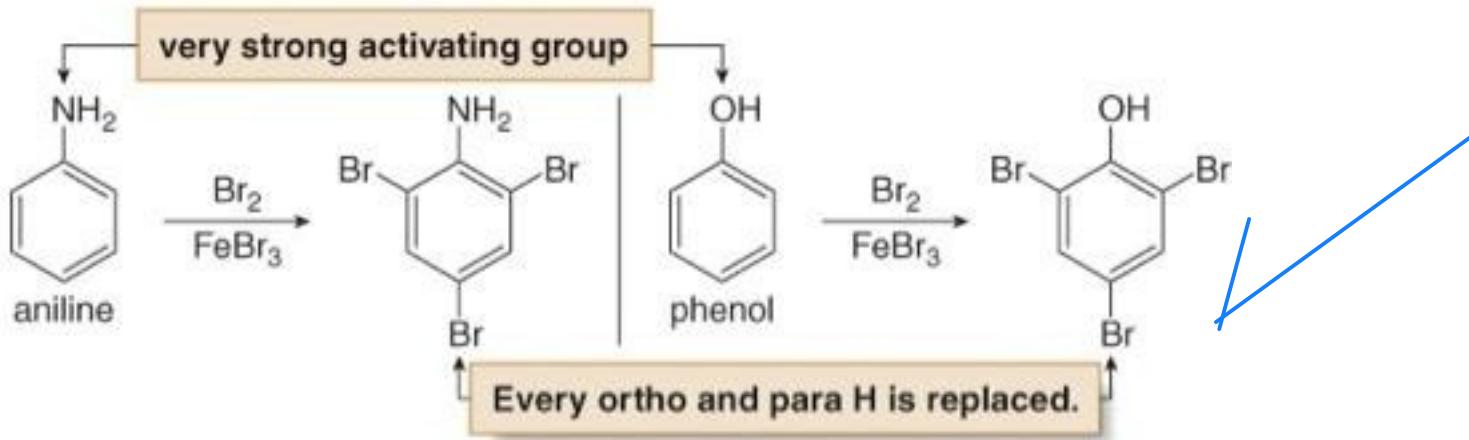


Disubstituted Benzenes

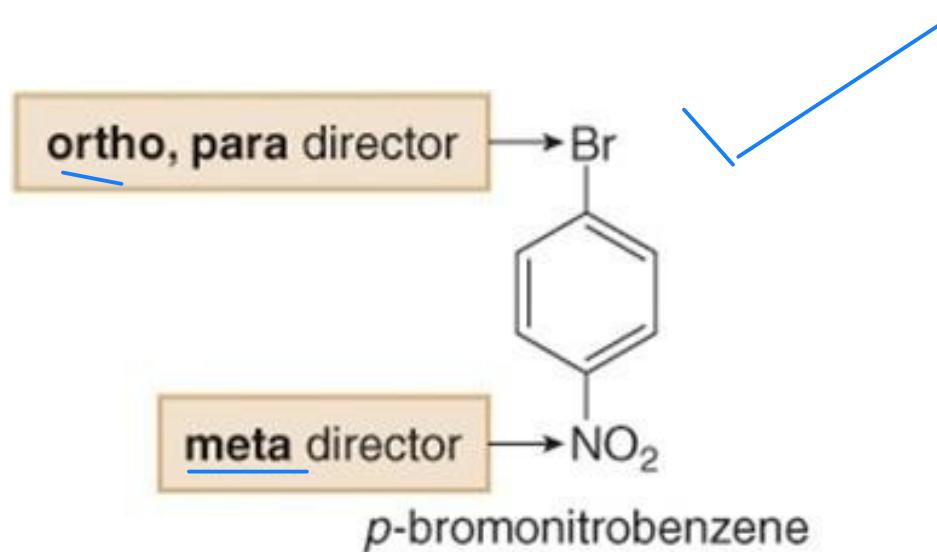
بنزينات ثنائية الاستبدال



Further Examples



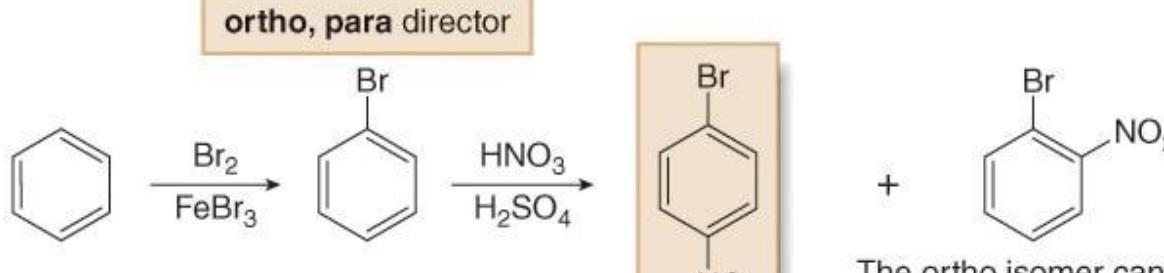
Synthesis of Polysubstituted Benzenes



Synthesis of Polysubstituted Benzenes

تصنيع البنزينات متعددة الاستبدال البنزينات

Pathway [1]: Bromination before nitration



The ortho isomer can be separated from the mixture.

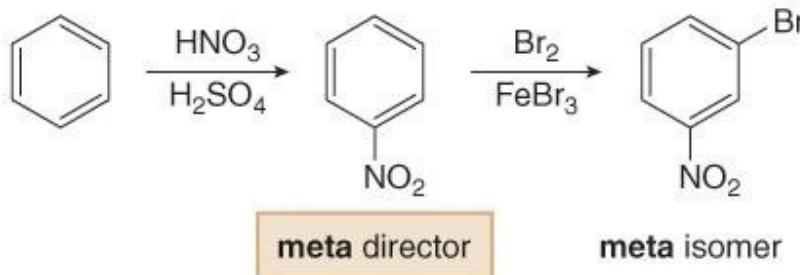
يمكن فصل أيزومر أورثو عن الخليط.

يعطي هذا المسار المنتج المطلوب.

This pathway gives the desired product.

Pathway [2]: Nitration before bromination

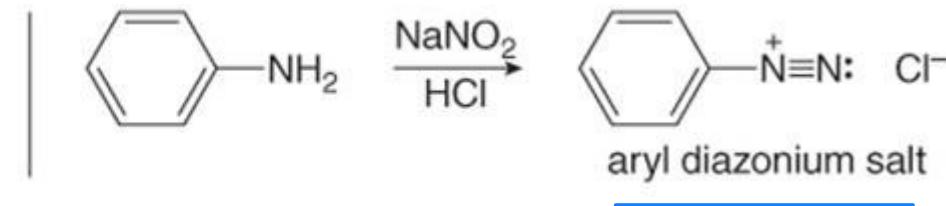
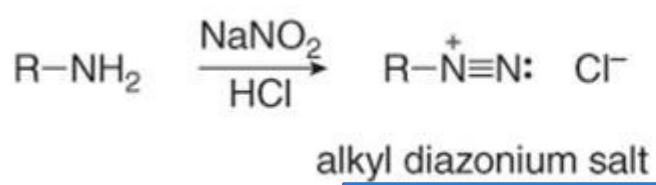
لا يشكل هذا المسار المنتج المطلوب.



This pathway does NOT form the desired product.

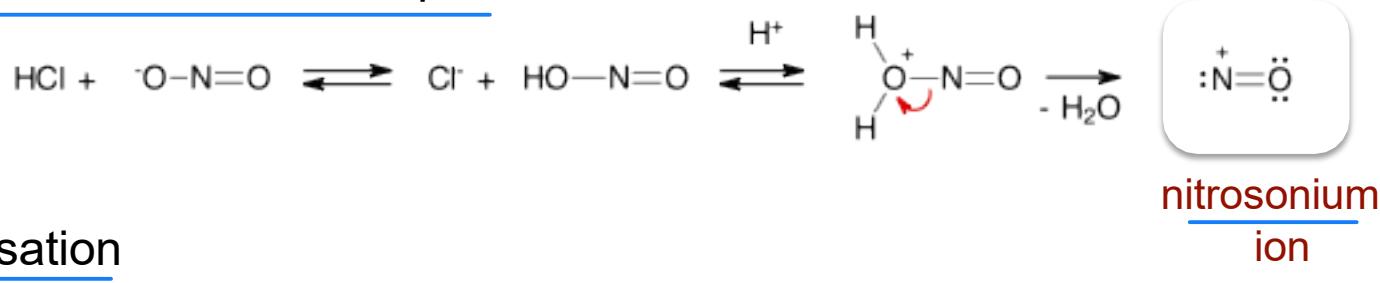
Reaction of Amines with Nitrous Acid

تفاعل الأمينات مع حمض النيتروز

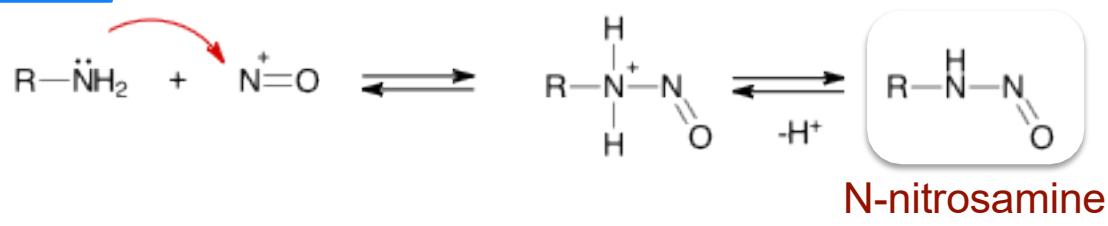


Reaction of Amines with Nitrous Acid

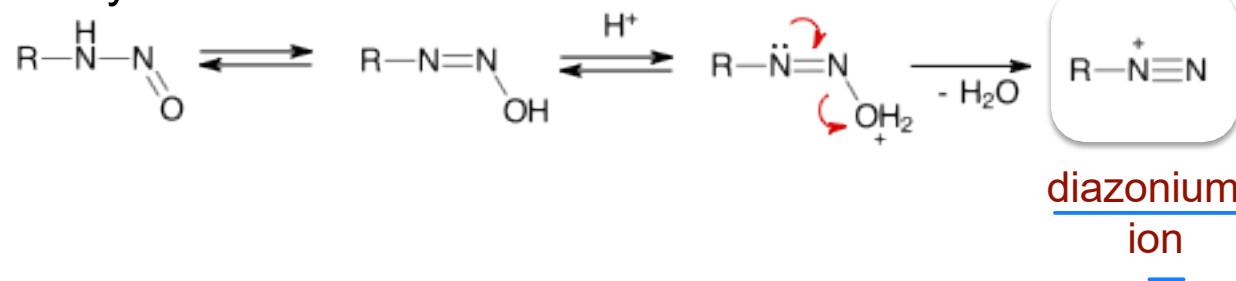
1. generation of the electrophile



2. nitrosation



3. acid-catalysed elimination

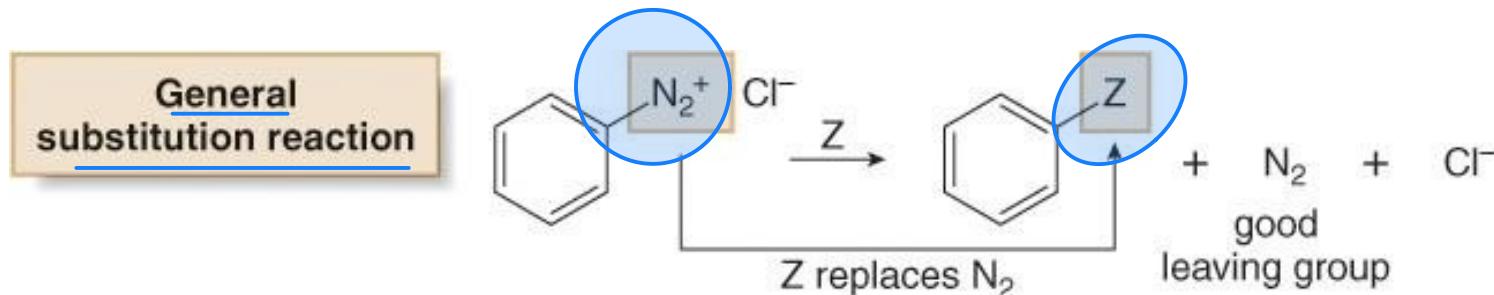


Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts

تفاعل 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 N_2 , a very good leaving group.
- The mechanism of these reactions varies with the identity of Z.

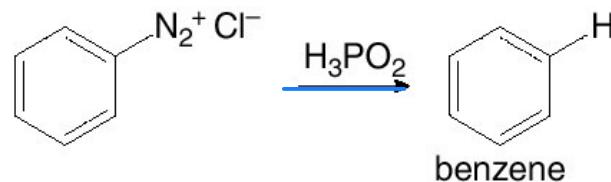
حيث يحل النيوكليلوفيل Z محل N_2 ، وهي مجموعة مغادرة جيدة جدًا. • تختلف آلية هذه التفاعلات باختلاف هوية Z



Substitution Reactions of Aryl Diazonium

Substitution by H—Synthesis of benzene

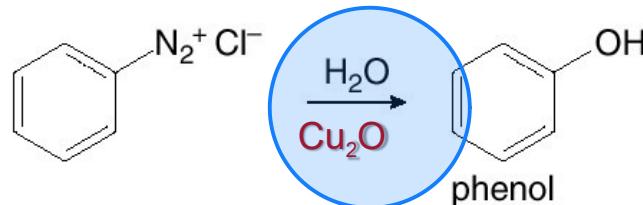
الاستبدال عن طريق H—تخليق البنزين



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

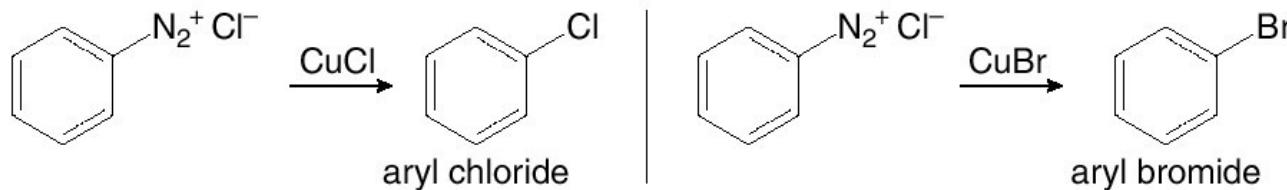
يتفاعل ملح ثنائي الأزون مع حمض الفوسفوريك لتكون البنزين. هذا التفاعل مفيد في اصطناع المركبات التي لها أنماط استبدال غير متوفرة بوسائل أخرى.

Substitution by OH—Synthesis of phenols



Substitution Reactions of Aryl Diazonium

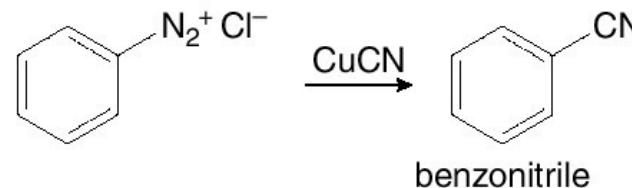
Substitution by Cl or Br—Synthesis of aryl chlorides and bromides



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 ساندمایر. وهو يوفر بديلاً للكلوراة المباشرة والبرومة للحلقة العطرية باستخدام Cl_2 أو Br_2 ومحفز حمض لويس.

Substitution by CN—Synthesis of benzonitriles

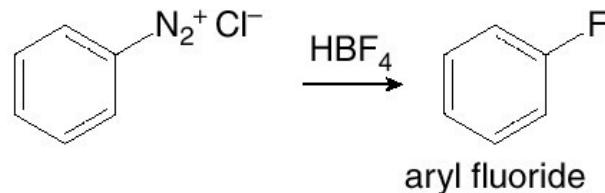


Since the cyano group can be converted into a variety of other functional groups, this reaction provides easy access to a wide variety of benzene derivatives.

نظرًا 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

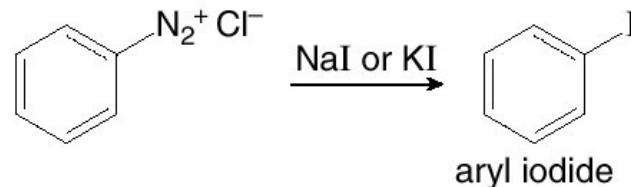
Substitution by F—Synthesis of aryl fluorides



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



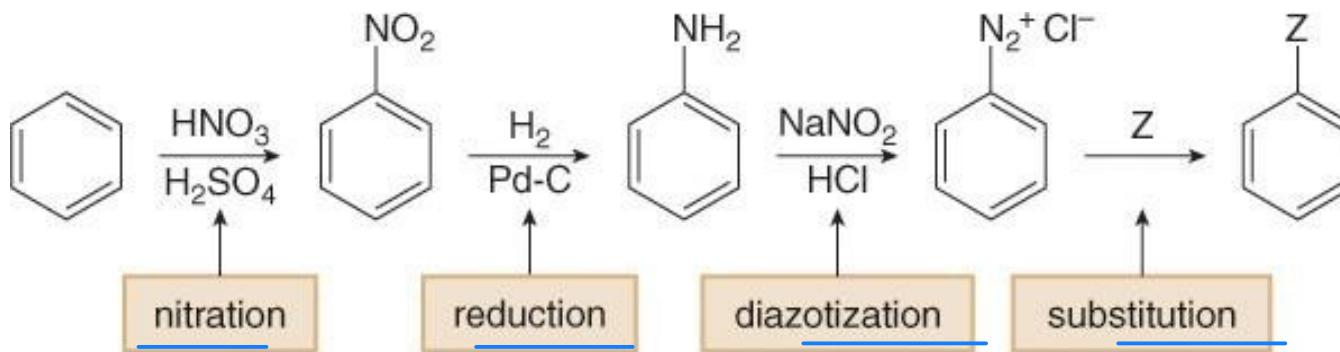
This is a useful reaction because aryl iodides cannot be produced by direct iodination with I_2 and a Lewis acid catalyst.

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. يُضع في اعتبارك التسلسل التالي المكون من أربع خطوات، لأنّه 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.

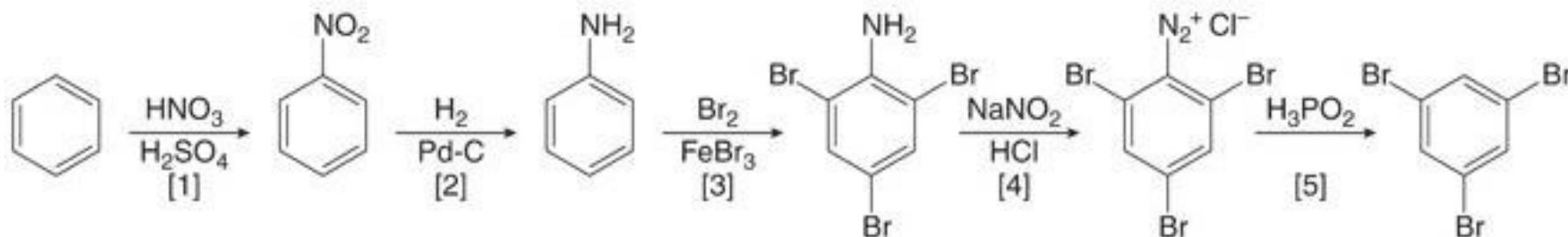


Substitution Reactions of Aryl Diazonium Salts



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

ذرات البروم هي موجهات أورثو وبارا تقع ميّتاً 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) من البنزين (الخطوتان 1) و (2). • برومة الأنيلين تعطي مشتق ثلاثي البروم في الخطوة (3).

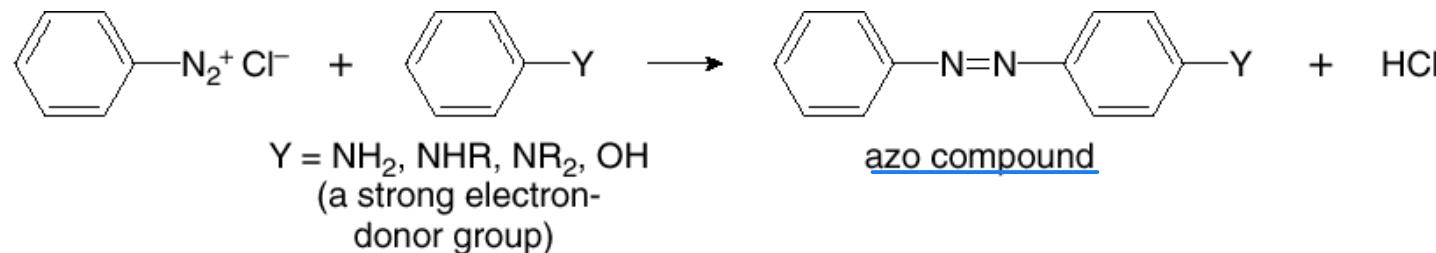
النترة التي تليها اختزال تشكل الأنيلين (C_6H_5NH) من البنزين (الخطوتان 1) و (2). • برومة الأنيلين تعطي مشتق ثلاثي البروم في الخطوة (3).

Coupling Reactions of Aryl Diazonium Salts

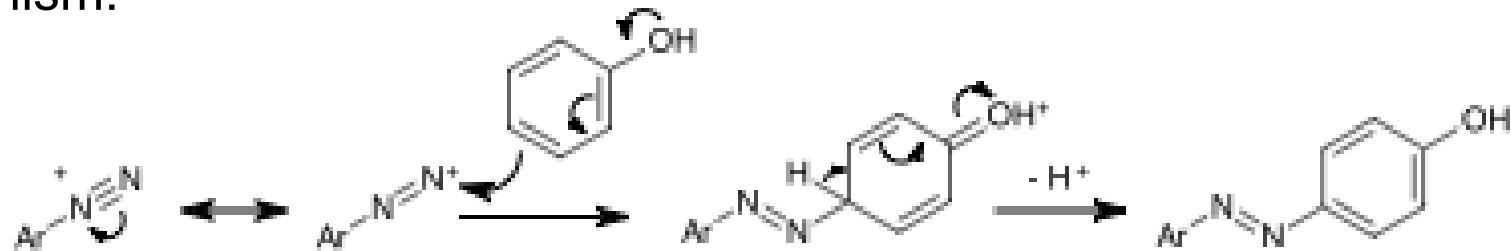
عند معالجة ملح diazonium بمركب عطري منشط بمجموعة مانحة قوية للإلكترونات، يحدث تفاعل استبدال ينتج عنه مركب آزو.

- 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:



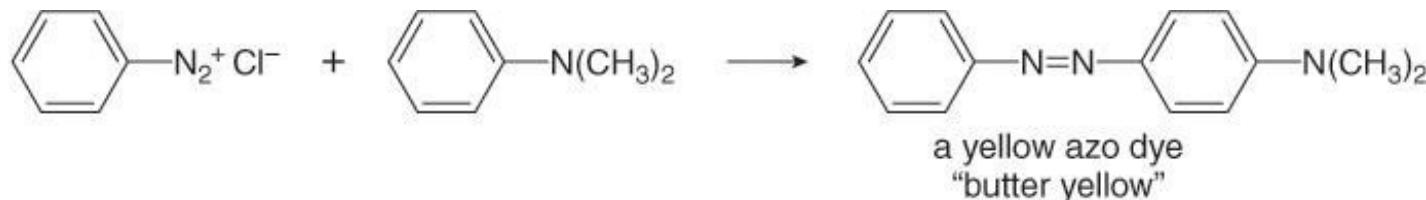
The para position is preferred for steric reasons

Azo Dyes

مركبات الأزو مترافقه بدرجة عاليه، مما يجعلها ملونه. العديد من هذه المركبات هي صبغات صناعية. كان اللون الأصفر الزيدي يستخدم 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.

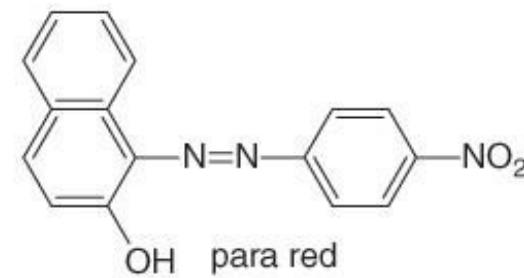
Example



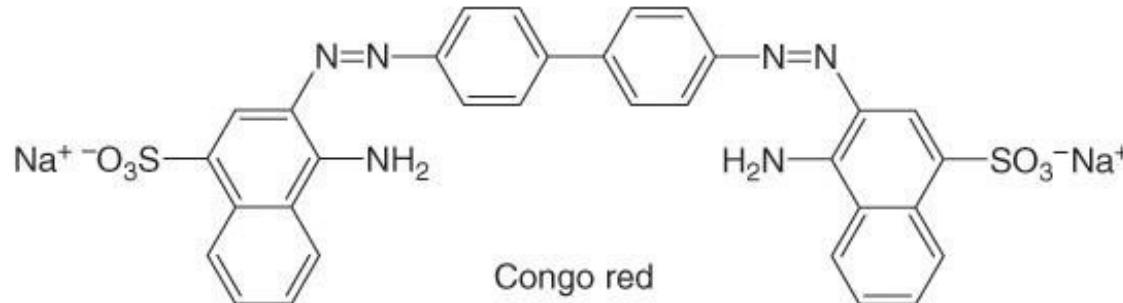
Three azo dyes



alizarine yellow R



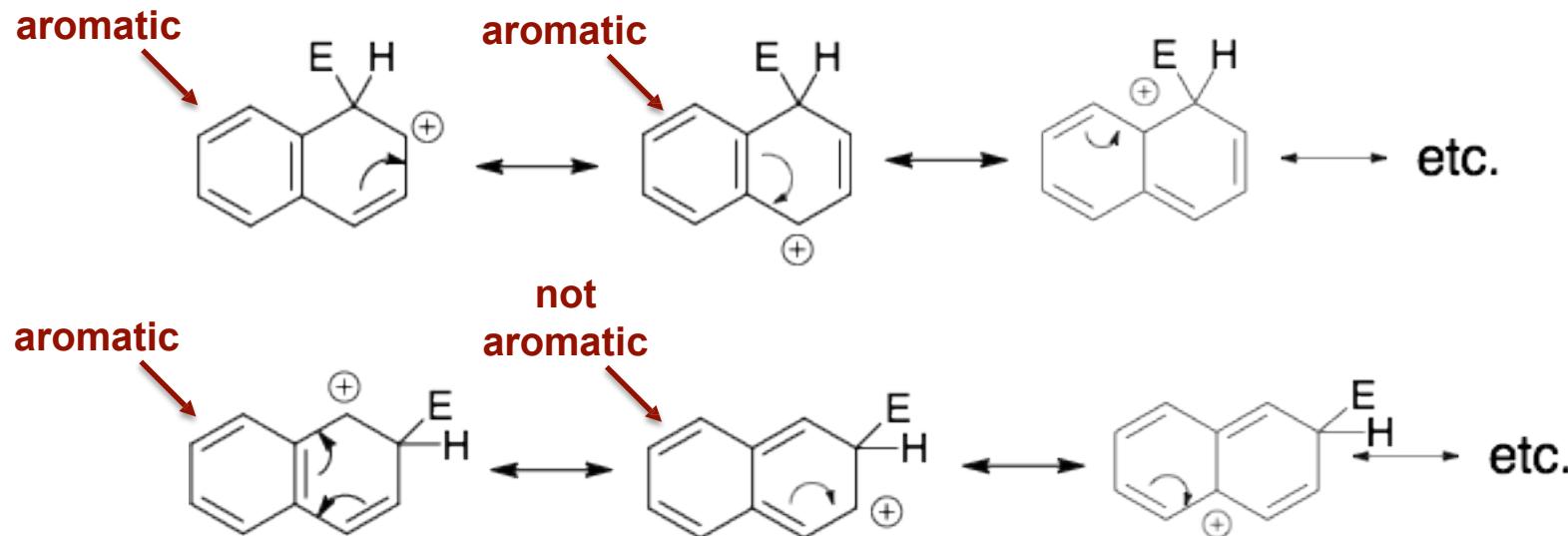
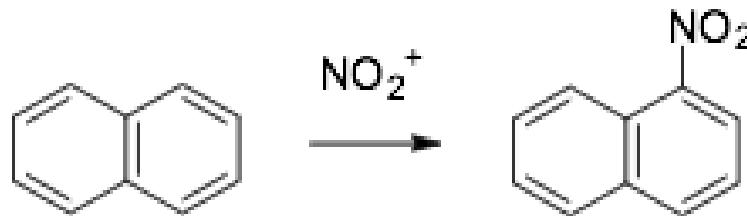
para red



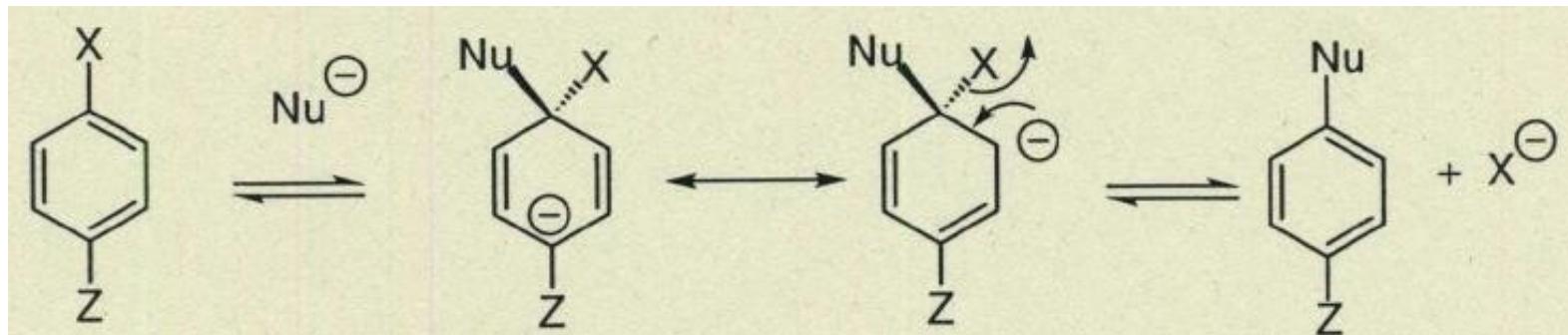
Congo red

$S_E Ar$ in Polycyclic Aromatic Compounds

في المركبات العطرية متعددة الحلقات SAR

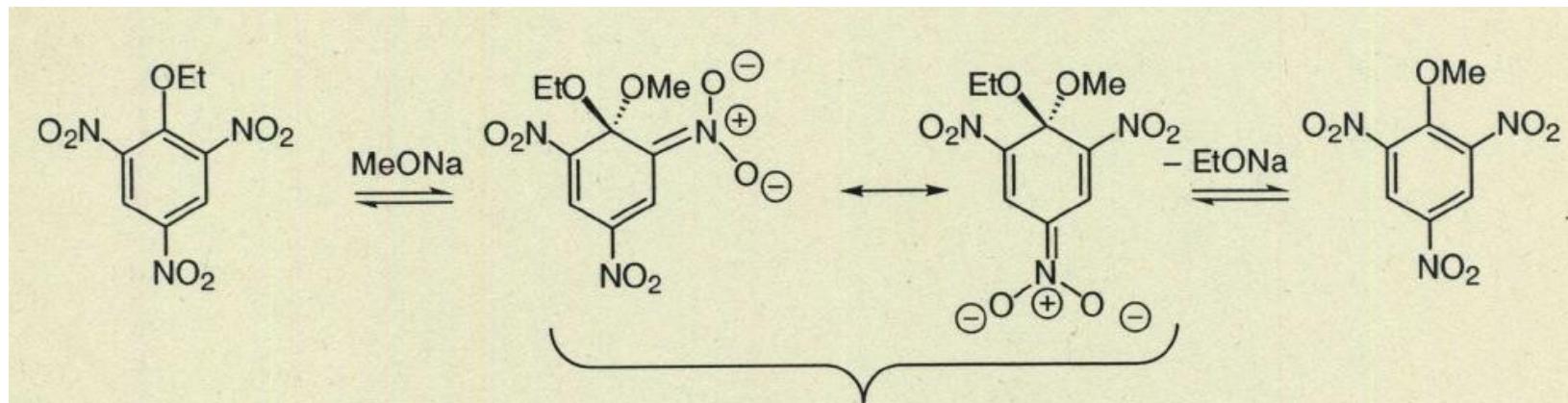


Nucleophilic Aromatic Substitutions, S_NAr



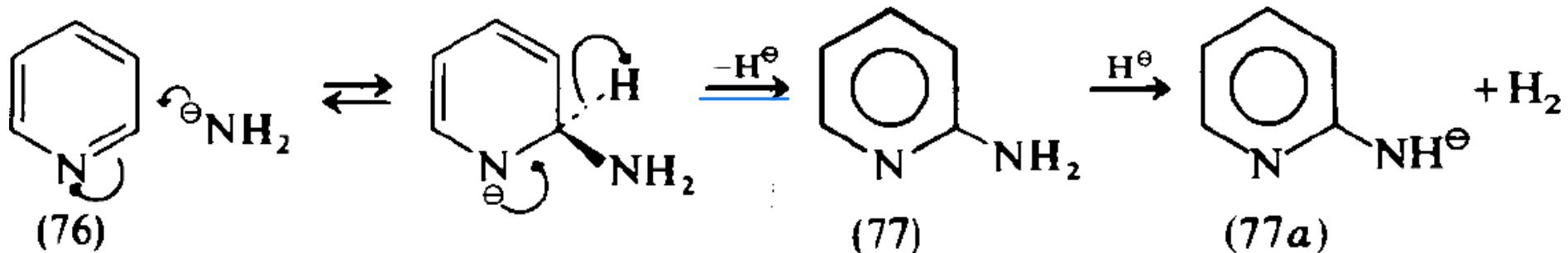
Z = Electron Accepting Substituent (sigma or π : NO_2 , CN , N_2^+ , SO_2R)
 X = Leaving Group

Example

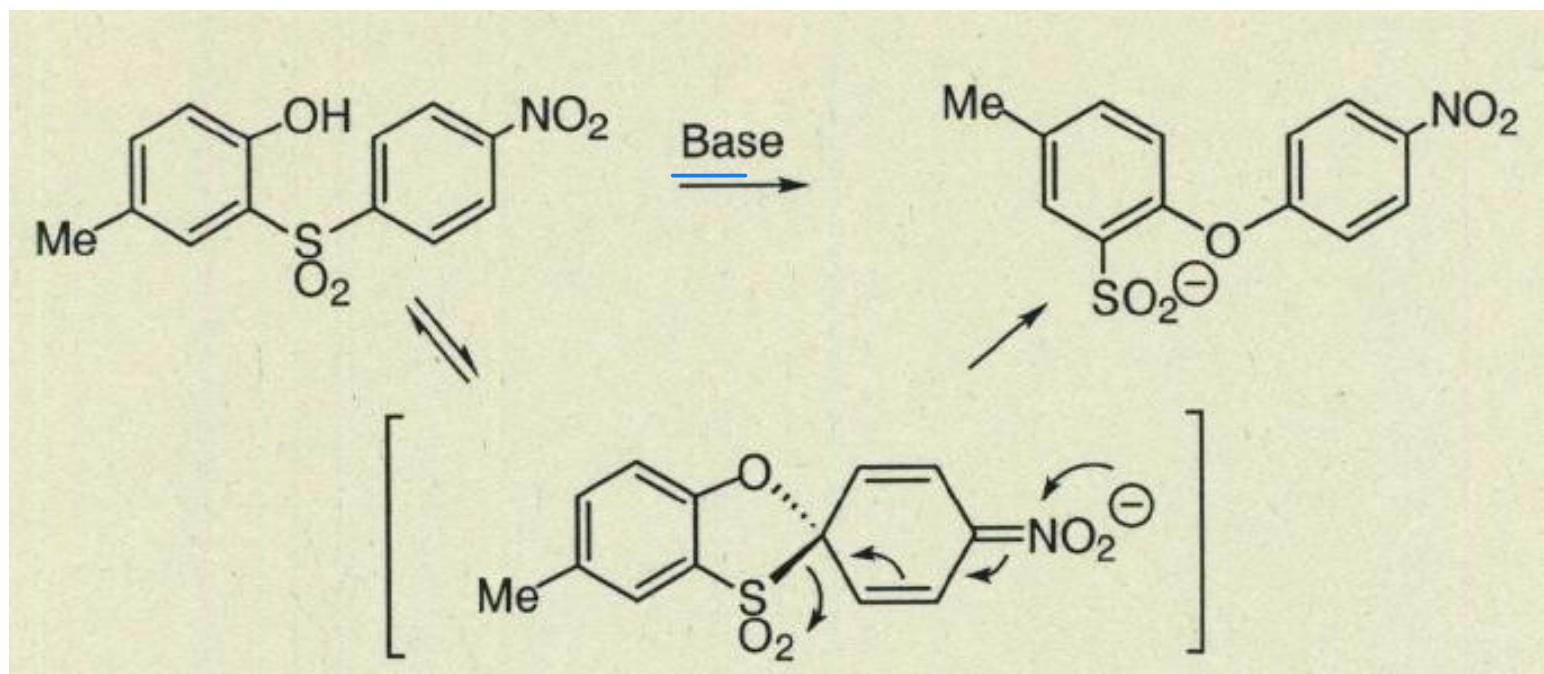


1)

Examples of S_NAr

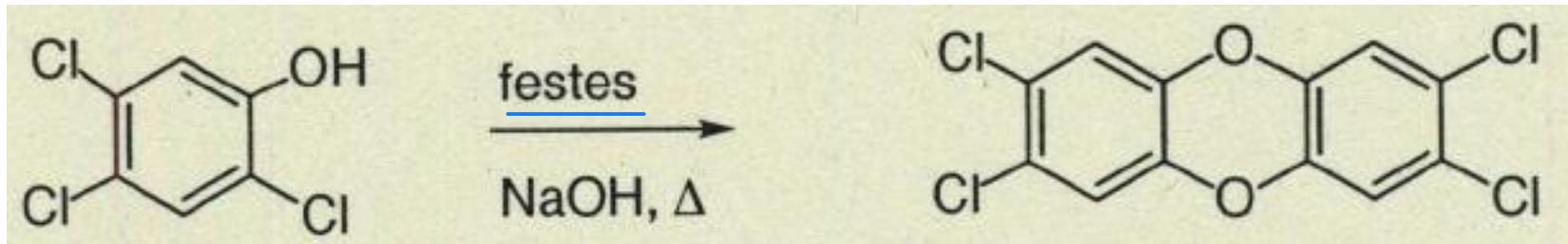


2)



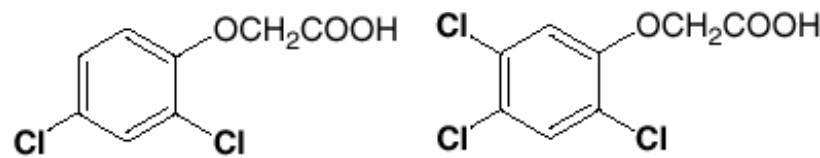
Examples of S_NAr

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.

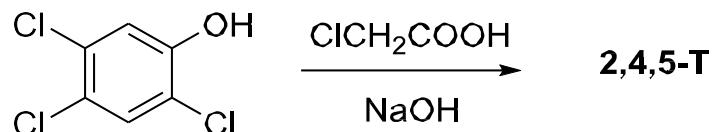
Herbicides were used extensively during the Vietnam War to defoliate dense jungle areas. The concentration of certain herbicide by-products in the soil remains high today.



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

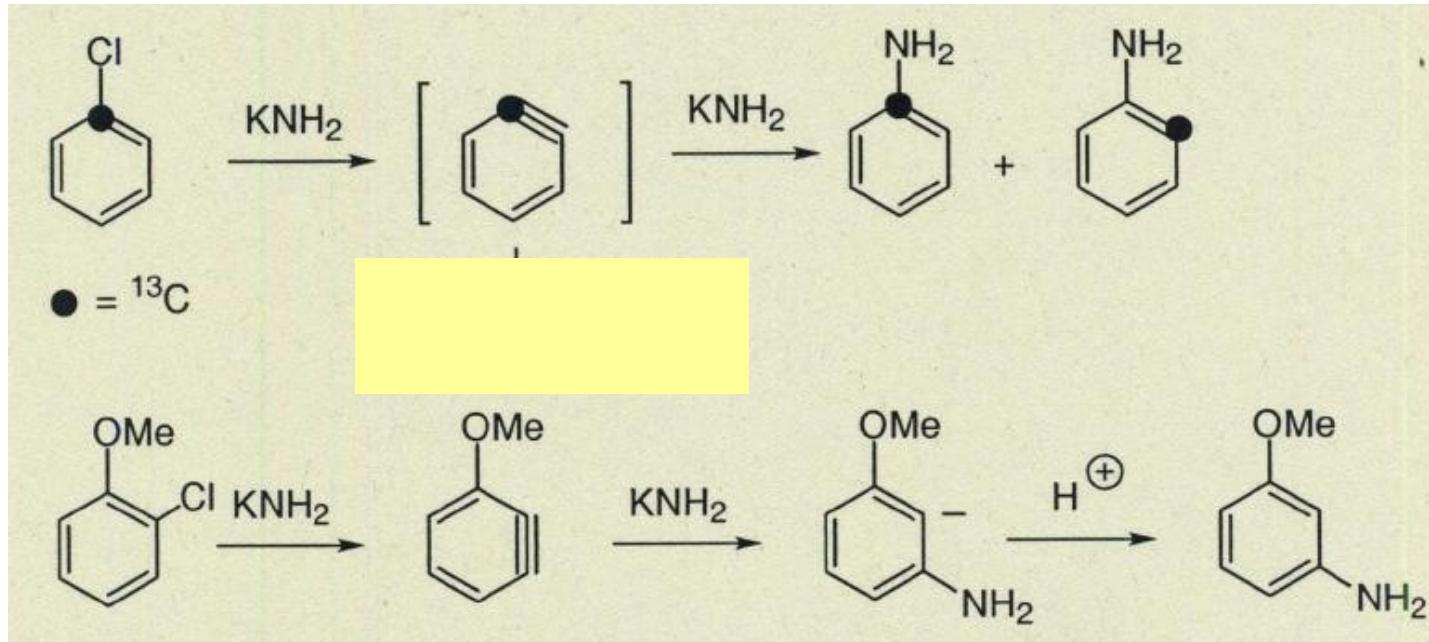
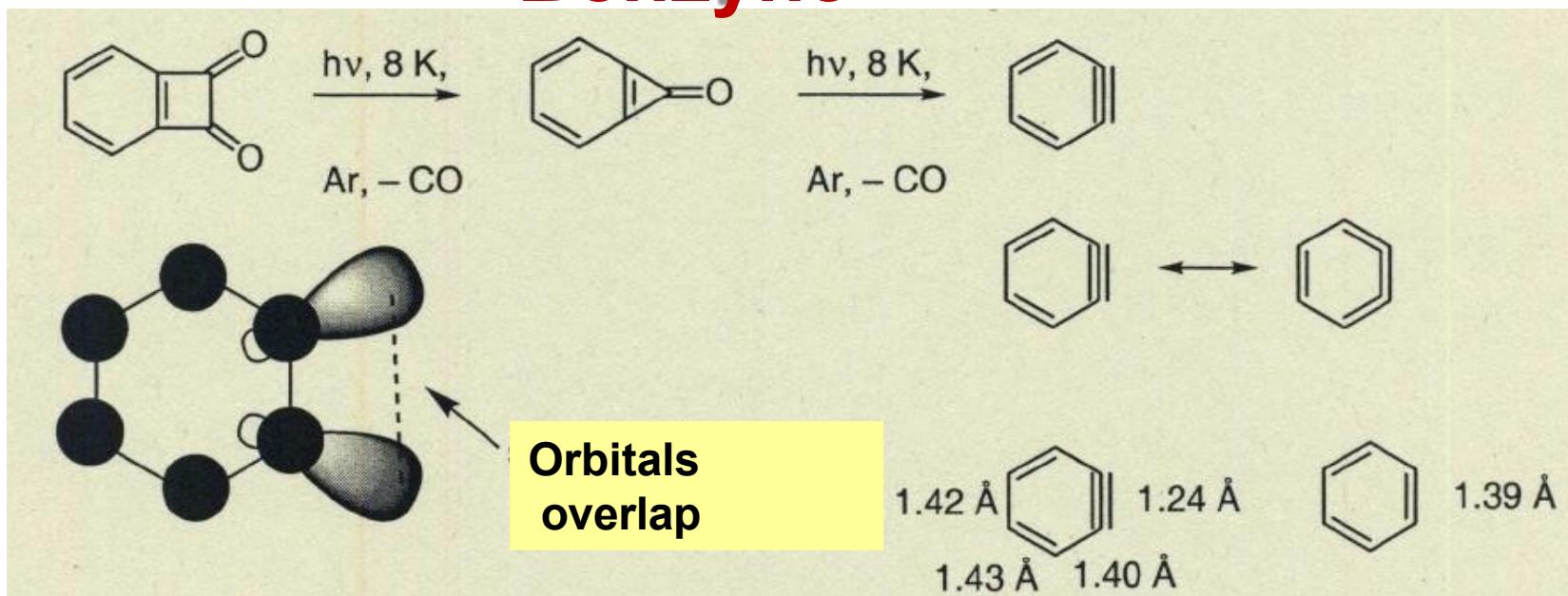
2,4,5-T
2,4,5-trichlorophenoxy-acetic acid herbicide

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



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

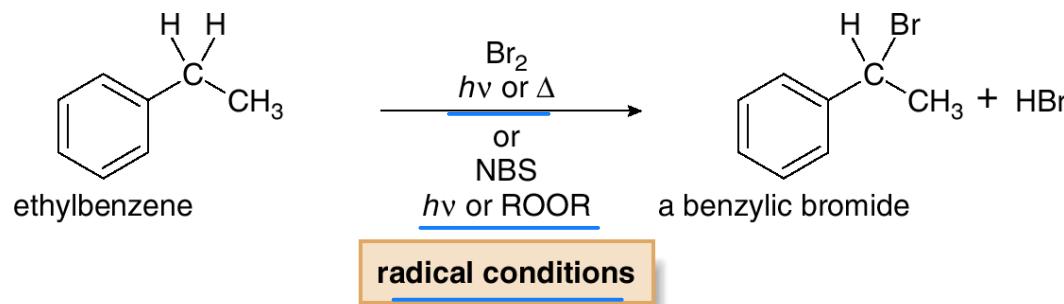
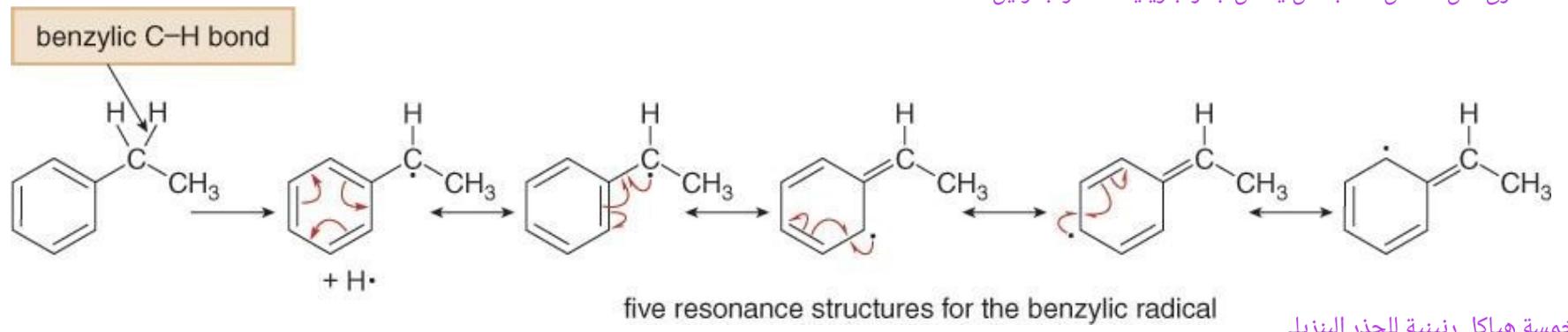
Benzyne



Side Chain Reactivity: Radical Halogenation

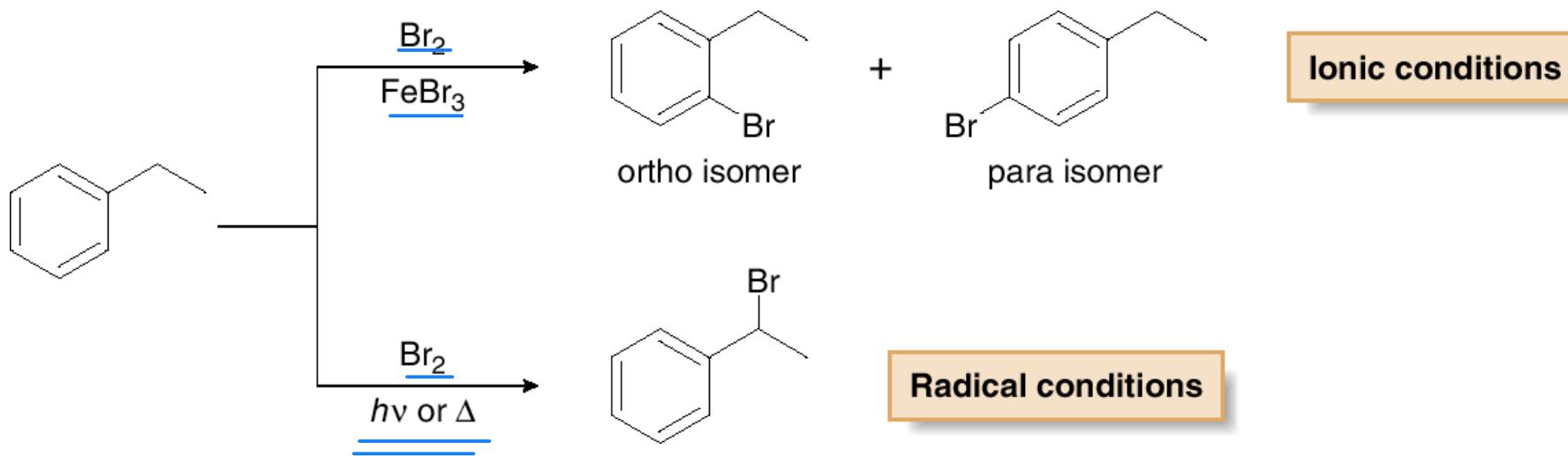
Benzyllic C—H bonds are weaker than most other sp^3 hybridized C—H bonds, because homolysis forms a resonance-stabilized benzylic radical.

تكون روابط CH البنزيلية أضعف من معظم روابط CH المهجنة sp^3 الأخرى، لأن التحلل المتجانس يشكل جذراً بنزيلياً مستقراً بالرنين.



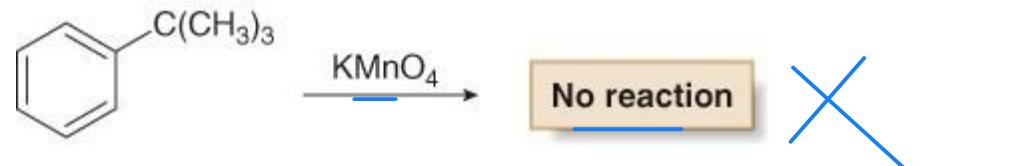
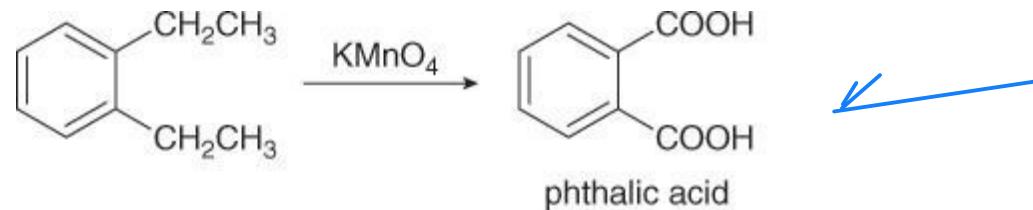
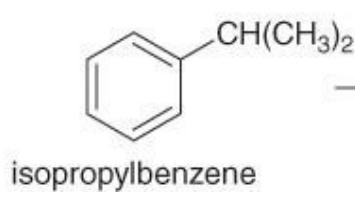
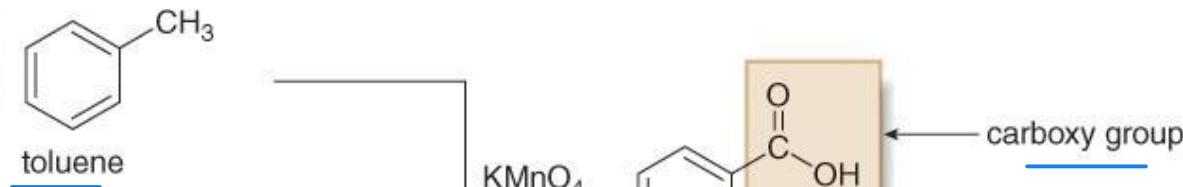
Side Chain Reactivity

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



Side Chain Reactivity: Oxidation

Examples



Side Chain Reactivity: Reduction

تفاعلية السلسلة الجانبية: الاختزال

