النادي الطبي

Organic chemistry

Lec: Chapter 4

Done by: Walan Altarabsheh

Benzene

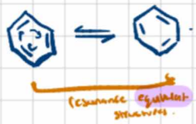
- cyclic compound C_6H_6
- 3 double bonds [Conjegated]
- 6 pi electrons
- All carbons, SP_2 hybridization, trigonal planar, 120° bond angle
- All H → chemically equivalent
- Bond order = 1.5

neucleophile (Nu) [electron rich] ⟹ يتفاعل البنزين مع مواد محبة electron زي الـ ... ، لكن الروابط الموجودة بيه البنزين لا يتفاعل بالإضافة إنما بالاستبدال و تسمى هذه التفاعلات: Electrophilic aromatic substitution reaction (EAS)

No reaction
Check slide [illegible]

has [2] resonance equivalent structures = in energy

resonance → Delocalization of pi electrons in a compound [very fast]



resonance equivalent structures.

→ البنزين من أكثر المركبات استقرار في الطبيعة و يعود الفضل بالاستقرار لوجود الـ resonance

الشكل الحقيقي في البنزين ⟸ لا يوجد فيه روابط احادية ولا ثنائية

→ تكون الروابط طولها متوسط ← طيب شو الروابط؟ بين الـ double bond (2) و الـ single bond (1)

benzene bond order = 1.5 [طول كل الروابط متساوي في البنزين]

resonance hybrid structure ← اسم الشكل الحقيقي للبنزين

* مع الشرقة

---

(2)

Benzene nomenclature [naming]

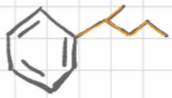
↓ حالات (3)

Mono-substituted benzene

* Alkyl Benzene *

← زي الـ cycloAlkane: اسم التفرع ثم Benzene

• لكونه في الـ mono، ما بنحط 1 عند اسم التفرع



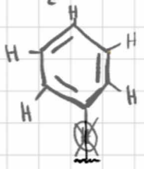
Benzene as a substituent:

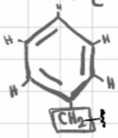
= بنزين شلنا منه 1H

2 cases

Phenyl → C_6H_5
لو البنزين عامل لحاله تفرع

Benzyl → $C_6H_5CH_2$
لو البنزين عامل تفرع مع CH_2





* لو CH_2 ← Benzyl لو اشي ثاني ← Phenyl

Di-Substituted Benzene

not common → ليس في الجدول
common → في الجدول

Both Substituents are NOT Common

ليس مما في الجدول، أي بالإضافة إلى ...

• نرتب التفرع alphabetical

• هنا حالة خاصة فقط الـ Di-Substituted benzene [تعبر عن مواقع التفرعات بأحرف بعد أرقام]

- 1,2 → ortho (o)
- 1,3 → Meta (m)
- 1,4 → para (p)

لو كتبنا بالأرقام أو الأحرف فكلاهما صح 100%

1 Common + 1 not Common

• الـ Common هو إلي بأخذ رقم ① + الـ parent name على اسم التفرع الـ common

Both Substituents are Common

• لحسبها نعطي رقم ① لما يكونوا Both common؟
→ حسب الأولويات

COOH > SO_3H > COH (aldehyde) > CO (ketone) > OH > NH_2 > OCH_3 > CH_3

* الـ parent name يسمى باسم الـ Common Substituent ذو الأولوية الأعلى

Tri-Substituted Benzene

* لا نستخدم o,p,m

All Substituents NOT Common

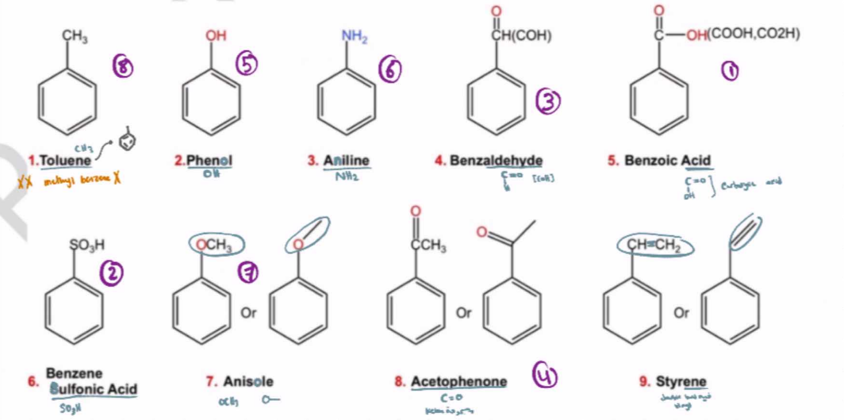
1- إعطاء التفرعات أقل قيمة
2- التركيبتين تساوى ← إعطاء الأولوية الـ alphabetical
→ زي الـ Cycloalkane

1 ≤ Common Substituents

→ يكون الـ parent name باسم الـ Common

ـ ساعتها بكون البنزين التفرع و السلسلة (parent name)

◀ يوجد لبعض التفرعات على البنزين اسماء شائعة (**Common name**) لازم نسمي البنزين بيها وهظول بصم زي اسمك :



ـ لو التفرع ولا واحد من الجدول ⇐ not common و يسمى ① اسم المجموعة ② benzene

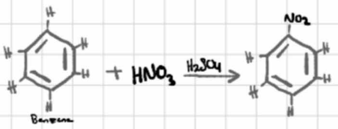
* لو طلب الـ Common name ⇐ نذكر اسم الـ Alkyl ثم الـ halogen ex: Benzyl bromide

notes :

الصيغة	الاسم لما يكون تفرع
OCH_3	methoxy
NH_2	amino
OH	hydroxy
ketone CO	oxo
aldehyde COH	Formyl

---

6)



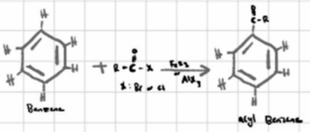
E^+ : NO_2^+ [Nitronium ion]
product: Nitrobenzene
Reagent / catalyst: HNO_3 / H_2SO_4

لكل تفاعل من الـ 6
1- Reagent : لازم نعرف
2- catalyst
3- product
4- E^+ electrophile

جميع الـ Catalysts في تفاعلات البنزين → Lewis acid catalysts

Nitration Reaction H → NO_2

5)



E^+ : R-C(=O)+ [acylium ion]
product: Acyl Benzene
Reagent / catalyst: Acyl halide / FeX_3 or AlX_3

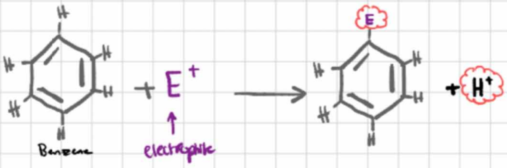
Note : if R < CH_3 → Acetophenone ; H → Benzaldehyde } مهم

* يتم ربط الـ Acyl بالـ Benzene عن طريق الـ C=O *

Fredel-Crafts **Acylation reaction** H → Acyl group

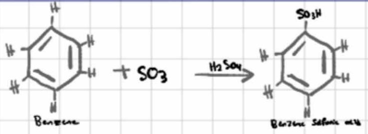
4

Mechanism of Substitution reaction :



استبدال ذرة هيدروجين من البنزين بالـ E^+ المتفاعل، لا يوجد فرق أي هيدروجين من الـ 6 يتم استبدالها.

4)



E^+ : SO_3H^+ [sulfonic ion]
product: benzenesulfonic Acid
Reagent / catalyst: SO_3 / H_2SO_4 → نفس الـ nitration & catalyst

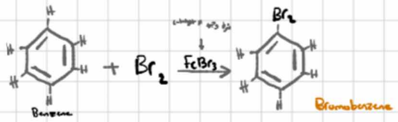
* ممكن يجيبها بالامتحان : Fuming sulfuric acid = SO_3 in the presence of H_2SO_4 *

Note: لا يمكن تحضير الـ phenol عن طريق تفاعل البنزين مع NaOH لأن كلاهما (Nu) ← لا يحدث تفاعل، نحضر الـ phenol عن طريق تحضير الـ Benzene sulfonic acid في البداية ثم مفاعلته مع NaOH بوجود حرارة.

لتحضير الـ phenol ← ① sulfonation ② NaOH

Sulfonation Reaction H → SO_3H

1)

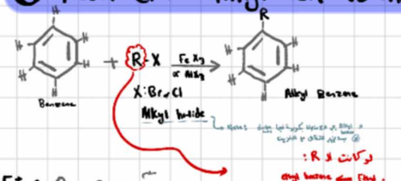


E^+ : Br^+ [Bromonium ion]
product: Bromobenzene
Reagent / catalyst: Br_2 / $FeBr_3$

Bromination reaction H → Br

3)

① Fredel-Crafts Alkylation reaction :

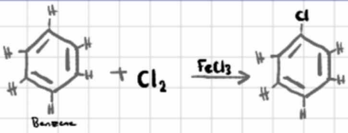


لو كانت الـ R :
Ethyl → ethyl benzene
methyl → Toluene

E^+ : R^+ (carbocation)
product: alkyl benzene
Reagent / catalyst: Alkyl halide / FeX_3 or AlX_3

Alkylations Reactions — 2 methods: ① Fredel-Crafts Alkylation reaction ② Alkylation from alkene reaction

2)



E^+ : Cl^+ [chloronium ion]
product: Chlorobenzene
Reagent / catalyst: Cl_2 / $FeCl_3$

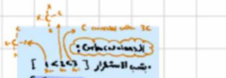
Chlorination Reaction H → Cl

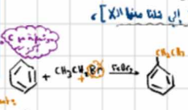
كيف نكتب الناتج ؟؟

① نحول الـ Alkyl halide (R-X) إلى Carbocation [نحذف X و إضافة ⊕ عند الكربونة إلي شلنا منها الـ X]،

② يحدث زيم [الـ Carbocation] مع البنزين من الكربونة إلي عليها ⊕

الـ Carbocation:
• يكتسب الاستقرار [1<2<3]
• عندها خاصية Carbocation rearrangement
يعيد ترتيبها نفسها و تنقل الـ ⊕ إلى كربونة عندها أقل عدد H ← مثلاً 99 الاستقرار



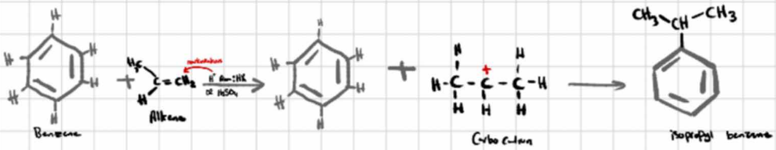


Carbocation rearrangement:

① نتقل من primary إلى Secondary ← أكثر استقرار

② rearrangement → no result
ما بنقدر تنقل الـ ⊕ لأن كربونة quaternary XX ← ما فيها H

② Alkylation from Alkenes reaction :



Benzene + Alkene (H^+ from HX or H_2SO_4) → Carbocation → isopropyl benzene

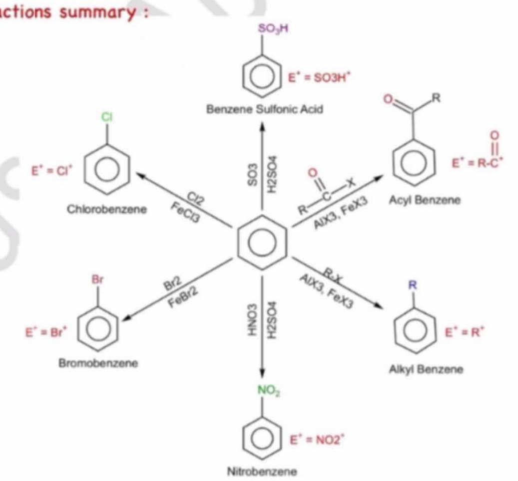
mechanism :

① إضافة Alkene إلى البنزين بوجود حمض [HX or H_2SO_4]
② يتفاعل الـ H^+ [اجا من الـ Alkene] حسب Markovnikov لتكوين Carbocation ← ما بنعمله Carbocation rearrangement
③ الـ Carbocation المكون يتفاعل مع البنزين

* حسب Markovnikov نضيف الـ ⊕ الـ 3 < 2 < 1 carbons والـ H للكربونة إلي عندها أكثر H

☒ ← يحدث Carbocation rearrangement للـ Carbocation إلي تكون، إلي بطلع معنا غير بتفاعله.

› Reactions summary :



كل التفاعلات الـ 6 لكي 1st electrophilic aromatic substitution reactions

2nd electrophilic aromatic substitution reactions

بنزين عليه تفرع [صار له واحد من الـ 6 تفاعلات إلي فوق]، حدث له استبدال ثاني وتم إضافة تفرع ثاني جديد

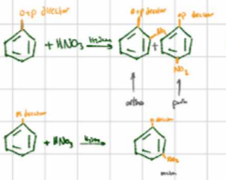
① التفرع الاول بتحكم بالتفاعل الثاني من ناحيتين

① يتحكم بالـ Reactivity البنزين في التفاعل الثاني ← ?? سرعة التفاعل الثاني عن طريق ؟ نشاط البنزين. / إلي سرعة التفاعل الثاني عن طريق نشاط البنزين.

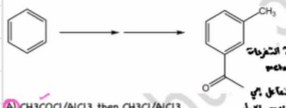
Reactivity → تقسم تفرعات البنزين إلى قسمين:
- EDG [electron donating group] ~ activators ~ تفاعل أسرع
- EWG [electron withdrawing group] ~ Deactivators ~ تفاعل أبطأ

سرعة التفاعلات:

② يتحكم بموقع التفرع الجديد:
- ortho + para directors (ortho < para)
- meta directors

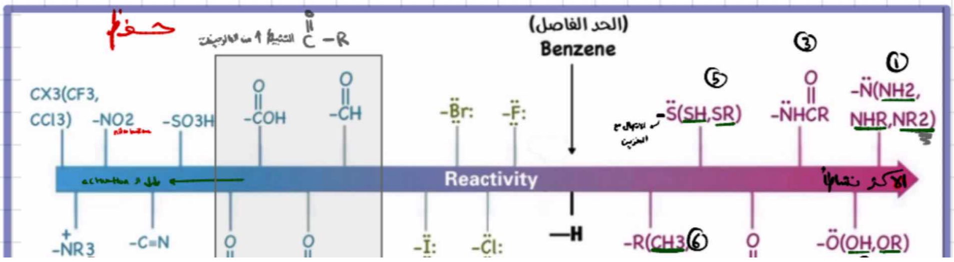


Q: The best sequence for the following transformation is ? سنوات



1 - علاقة التفرعات ببعضهم هي meta
2 - بدنا التفاعل إلي بعطينا meta بالأول

A) CH3COCl/AlCl3 then CH3Cl/AlCl3
B) COCH3 then CH3
C) CH3Cl/AlCl3 then CH3COCl/AlCl3
D)COCl/AlCl3 then CH3Cl/AlCl3

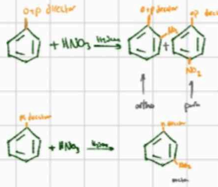


① التفرع الاول بتحكم بالتفاعل الثاني من ناحيتين

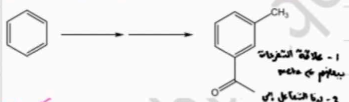
① يتحكم بال **Reactivity** البنزين في التفاعل الثاني ← ؟؟ سرعة التفاعل الثاني عن طريق ؟ نشاط البنزين. إلى سرعة التفاعل الثاني عن طريق لو نشاط البنزين.

- **Reactivity** ← تقسم تفرعات البنزين إلى قسمين:
  - EWG [electron withdrawing group] ~ Deactivators ~ تفاعل أبطئ
  - EDG [electron donating group] ~ activators ~ تفاعل أسرع
- سرعة التفاعلات:

② يتحكم بموقع التفرع الجديد:
- ortho + para directors
- ortho < para
- meta directors

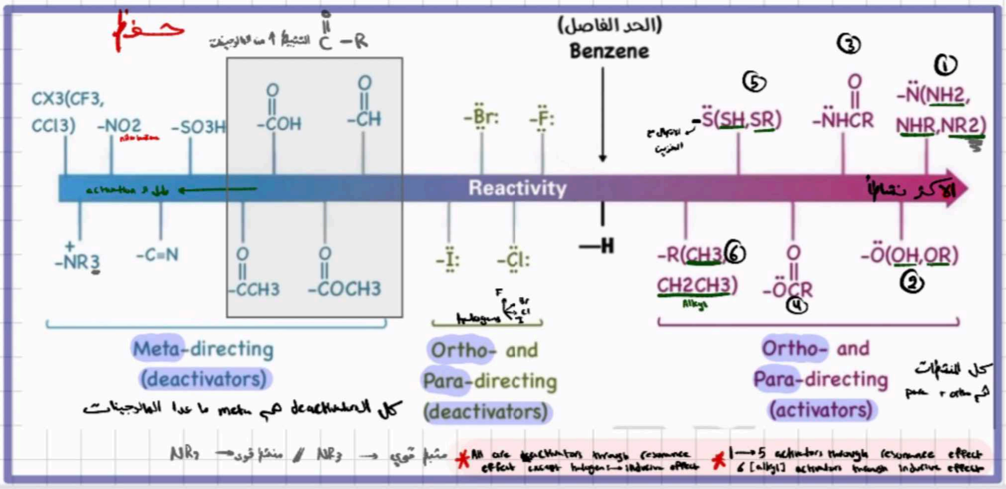


Q: The best sequence for the following transformation is ? سنوات



١- علاقة التفرعات ببعضهم هي meta
٢- بدنا التفاعل الي بعطينا meta بالاول

A) $CH_3COCl/AlCl_3$ then $CH_3Cl/AlCl_3$
B) $COCH_3$ then CH_3
C) $CH_3Cl/AlCl_3$ then $CH_3COCl/AlCl_3$
D) $COCl/AlCl_3$ then $CH_3Cl/AlCl_3$



مهم **Synthesis of disubstituted benzene**

بنزين عليه تفرعين، بسألنا شو التفاعلات إلي صدت عليه لينتج الشكل النهائي.

ال trick هون إنه نعرف ترتيب التفاعلات؟ لأنه على أساسه يتم تحديد إذا الناتج m,p,o؟

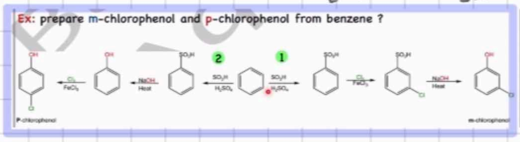
طريقة الحل: ① نحدد إذا بدنا نحضر o+p ولا m

② o+p ← نحط التفاعل إلي بكون o+p بالاول [من الجدول ↑] (ونفس الاشي لـ m)

تحضير ال Phynol مع إشي

لو بدنا (m):
- تفاعل ال SO_3H
- نعمل واحد من التفاعلات ال6 [قبل تكوين الphynol]
- تفاعل ال NaOH [مكان ال SO_3H]

Ex: prepare m-chlorophenol and p-chlorophenol from benzene ?



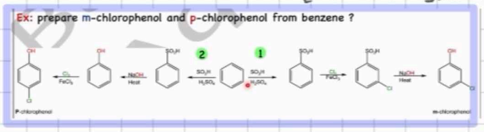
لو بدنا (o+p):
- تفاعل ال SO_3H
- تفاعل ال NaOH [هيك صار Phynol]
- نعمل واحد من التفاعلات ال6 [مكان ال SO_3H]

الطريقة الحل : (1) نحدد إذا بدنا نحضر o+p ولا m

(2) o+p ← نحط التفاعل إلي بكون o+p بالاول [من الجدول ↑] (رتنش الاثني لـ m)

تحضير الـ Phynol مع إشي :

لو بدنا (m) : ○ تفاعل الـ SO_3H
○ نحط واحد من التفاعلات الـ 6 [قبل تكوين الـ phynol]
○ تفاعل الـ NaOH [مكان الـ SO_3H]



لو بدنا (o+p) : ○ تفاعل الـ SO_3H
○ تفاعل الـ NaOH [هيك صار phynol]
○ نحط واحد من التفاعلات الـ 6 [مكان الـ SO_3H]

Other Aromatic compound

~ غير البنزين ~

شروط المركب يكون Aromatic :

* Cyclic
* Sp2 hyperdized [all atoms]
* Fully conjugated = - = - =
** Huckel rule → $n = \frac{(Pi\ e - 2)}{4}$

عدد صحيح ← Aromatic / غير صحيح ← non-aromatic

* لازم اجتماع كل الشروط