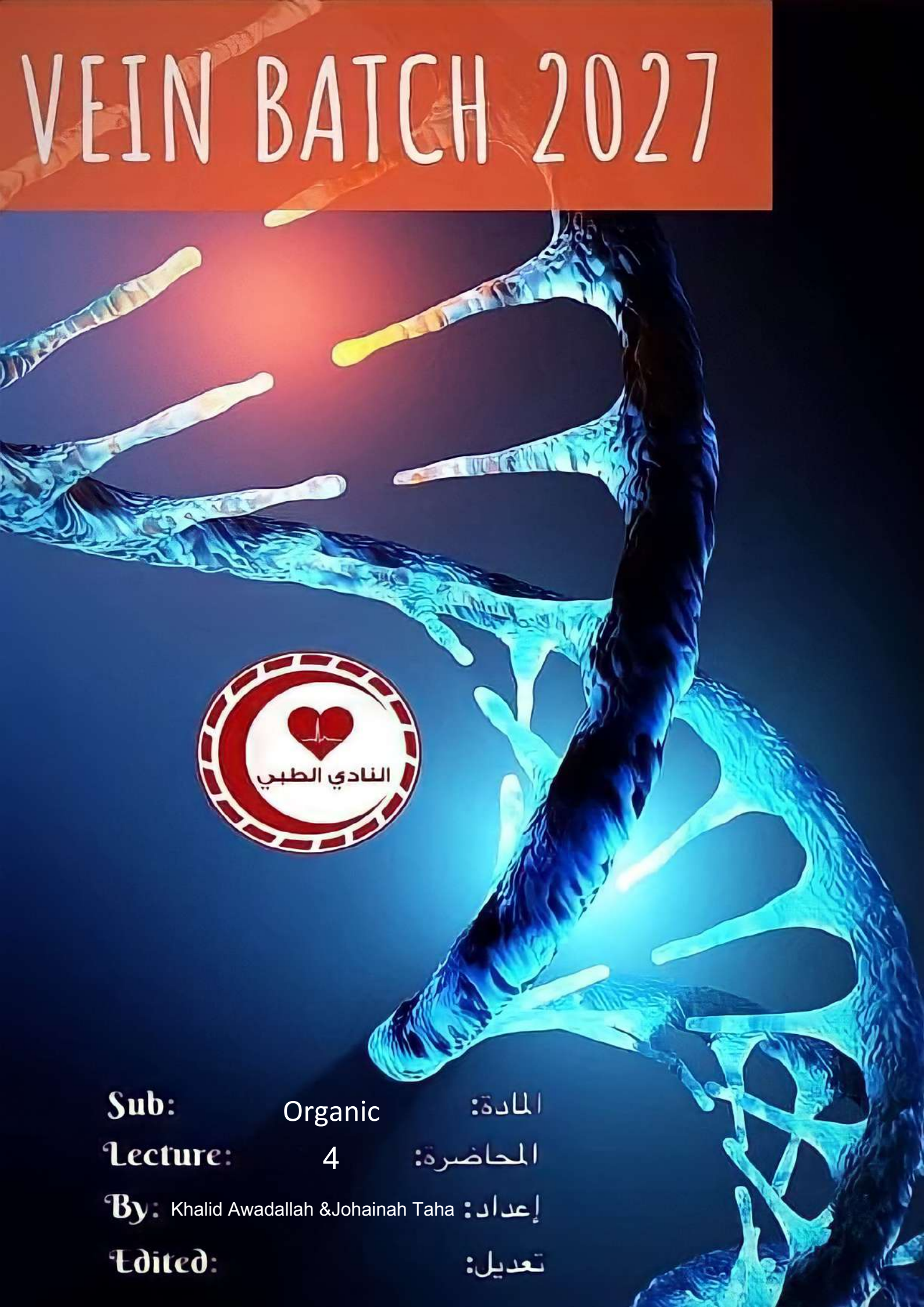
VEIN BATCH 2027

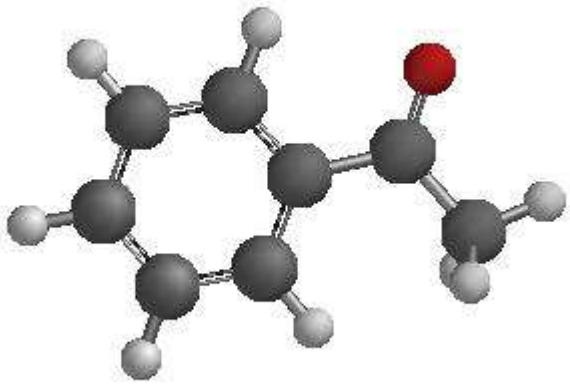


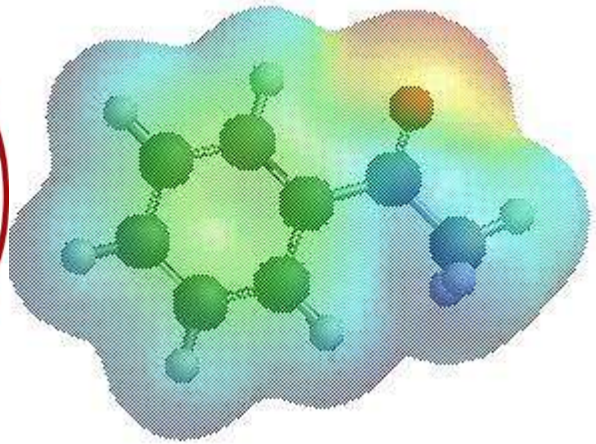
Sub: Organic المادة:

Lecture: 4 المحاضرة:

By: Khalid Awadallah &Johainah Taha إعداد:

Edited: تعديل:



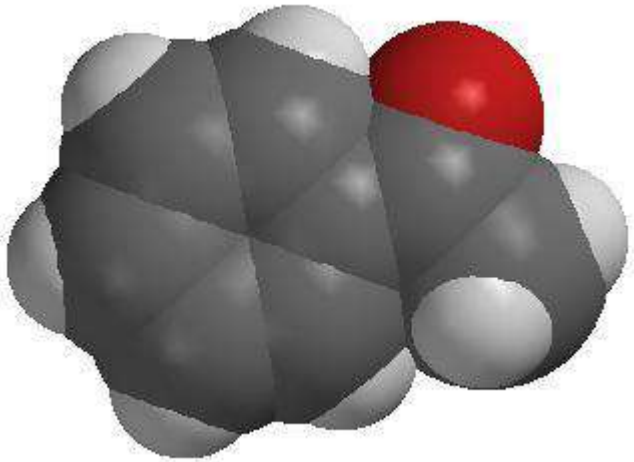


Chapter 4: Aromatic Compounds

Done by:
Johainah Taha
Khalid Awadallah

بالتوفيق ♡
عينا ترتيب بعض
السلايدات بناءً على
شرح الدكتور...

© R. Spinney 2013

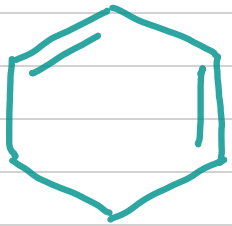


Record 9

Hydrocarbon

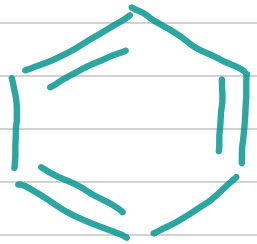
- Saturated
  - Alkane ✓
  - Cycloalkane ✓
- Unsaturated
  - Alkene ✓
  - Alkyne ✓
  - Arenes → in this Chapter

*حطيتلكوا فوق كل سلايد
موقعه بالريكورد ♡



 → ممكن يكون عنده أكثر من double bond →

cyclo hexene

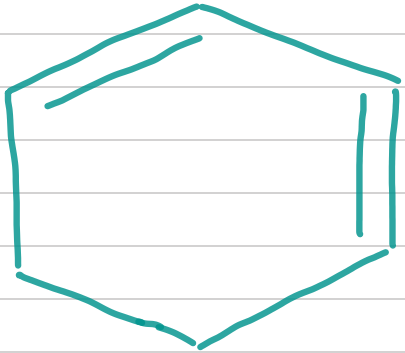


ولكن

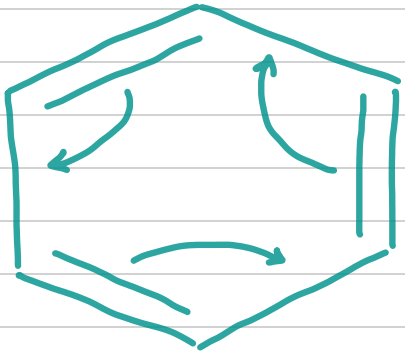
Arenes ← هاد المركب له خصوصية ، لم يعد من الالكينات

ما تتميز به ال Arenes وجود resonance فقط ، its fully conjucated

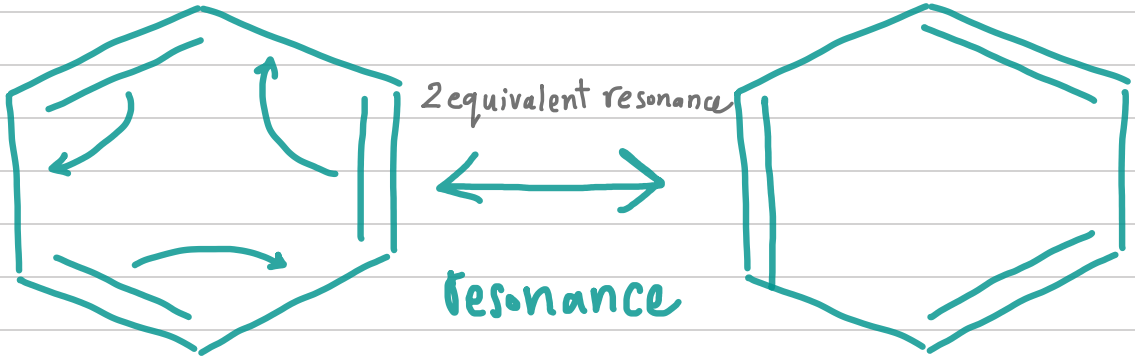
 ،



بهاد المثال جزء منه فيه Conjucation
ولكن باقي المركب مافي conjucation



Fully
Conjucated
(1 الى 1)

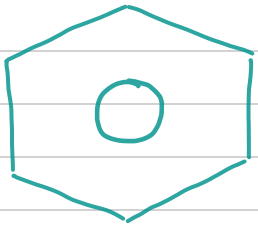


الـ contribution تبع المركبين هو 1 الى 1.

ورحنا في كتير برسموا هاد المركب بهاد الشكل، Hybrid structure :

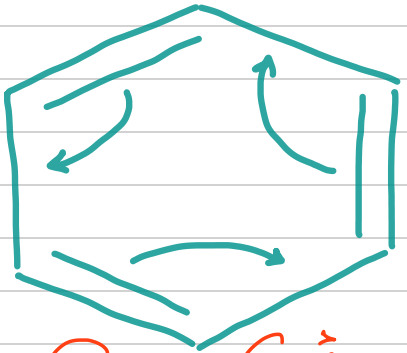
← معناته انه الـ 3 double bond عم بلفوا

داخل الـ ring بشكل مستمر.



* مركب حلقة البنزين (أحد أشكال aromatic)، هي الوحيدة اللي حنهتم فيها من Aromatic

شكل الحلقة ←



والـ resonance

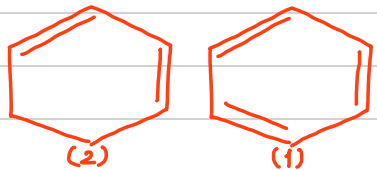
← بيحافظ على الـ Stability، سواء أكان

في المركبات، intermediate ... إلخ

الدكتور سأل سؤال برأيكم مين Stable أكثر؟ كمان سؤال، مين reactivity تبعتهم أقل؟

أكيد (1) يعني benzene بده يكون Stable أكثر.

مركب 1 يعني Benzene، بكون less reactive.



• في دلالات كثيرة بتدل على انه البنزين اله Resonance وانه مختلف عن مركبات الألكين

• وحدة من الخصائص الي بتميز البنزين عن الالكين، Extra stability اي كاسبط مقارنة بالألكين.

• لما أحكي resonance انا مع احكي عن double bond موثابتة، إنما بتضل تلف على ال C-C bond، أنا ما عندي segma او Pi ثابتين

وهاد بعني انه C-C bond في جميع الحالات لازم أطوالها تكون متشابهة اي متساوية، وإلا بكون عندي localized double bond و localised single bond

← بالمختص :

أطوال الروابط متساوية = عندي resonance

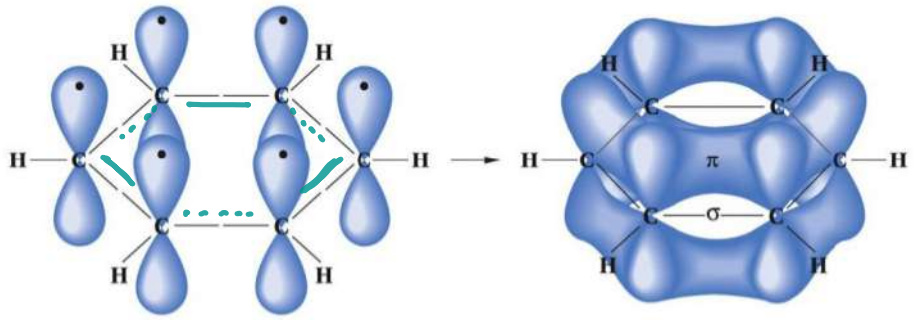
بال Benzene :- طول C-C bond ← 1.39

إما بال intermediate ⇐ C − C ← 1.54

C = C ← 1.34

طيب تعالوا نحكي عن شكل البنزين في الفراغ :

* بداية ال π bond هي عبارة عن overlaping بين Porbital و Porbital

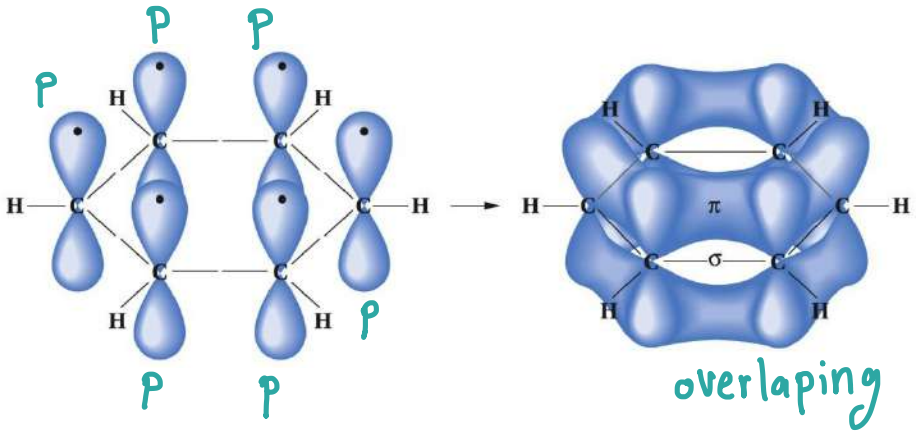


* ال overlaping موجود بداخل الحلقة بشكل كامل مثل ما انتوا ملاحظين .

General Properties

Benzene:

- C-C bond length: 1.39 Å طول الرابطة
  - Intermediate to C-C (1.54 Å) and C=C (1.34 Å)
  - All C-C bond lengths are the same ➔ resonance!



General Properties

Why the difference between benzene and an alkene?

Aromaticity: the extra stability associated with aromatic compounds.

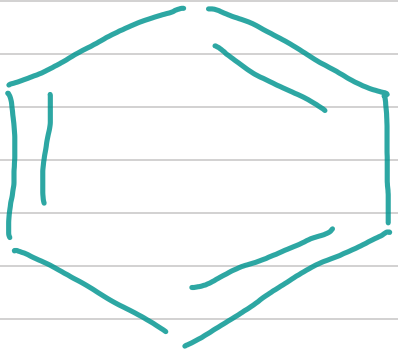
شروط يجب أن تتوفر في البنزين

حيث نقص أي شرط منهم يبطل اعتباره بنزين.

Aromatic compounds are:

① – Cyclic حلقي → 6 في البنزين
- – planar → أن تكون Porbital بنفس المستوى و Parallel
- – fully conjugated → كل C في عندي Porbital ، بقدر أحركه ضمن ال ring كاملة
- – contain $4n + 2\ \pi$ electrons (n=1,2,3…) (Huckel's rule: equivalent to an odd number of π electrons pairs in the ring system).

عدد ال π electron لازم تكون ناتجة من معادلة Huckel's rule



تعالوا نطبق الشروط :

1. Cyclic → ✓
2. Planer → ✓
3. f. conjucated → ✓
4. حلقة البنزين فيها 6 π electrons

$4n + 2\pi$

ماهو العدد الصحيح اي لازم أحطه ليطلع عندي 6π e⁻ ؟؟ 1

→ So $4 \times 1 + 2\pi = 6\pi$ ✓

انطبق شرط أن يكون صحيح

مثال آخر

① Cycled → ✓

② planer → ✓

③ F. conjucated → ✓

④ $4\pi e^- = 4n + 2\pi$

$n = 0$

لانه عدد صحيح

هذا المركب ليس Aromatic

- very reactive.
- bad stability.

The difference between Benzene and Alkene cont'd

- What is Huckel's rule?

شرح Huckel rule

the structure must contain **4n+2 π electrons**

(n=1,2,3…)

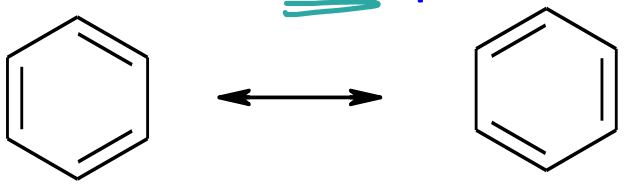
- In benzene => 6 π electrons = applies to huckel's rule: 4*1+2 = 6
- Another i.e. Cyclobutdiene => not aromatic even though it's a **cyclic fully conjugated planar since it doesn't apply huckel's rule**

In the above structure we have 4 π electrons => doesn't apply to Huckel's rule : 4n+2= 4 => (n∉1,2,3…)

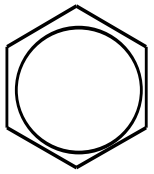
General Properties

Benzene:

- formula: C_6H_6
- IHD: 4 (highly unsaturated) → 3π+1 [ring structure]
- chemical reactivity: substitution, but only 1 product ∴ all H atoms must be equivalent
- structure: cyclic, planar, sp^2 hybridized
  - Benzene is cyclic, is planar,
  - has an interrupted cloud of π electrons,
  - and has three pairs of electrons in the π cloud. = 6π e⁻

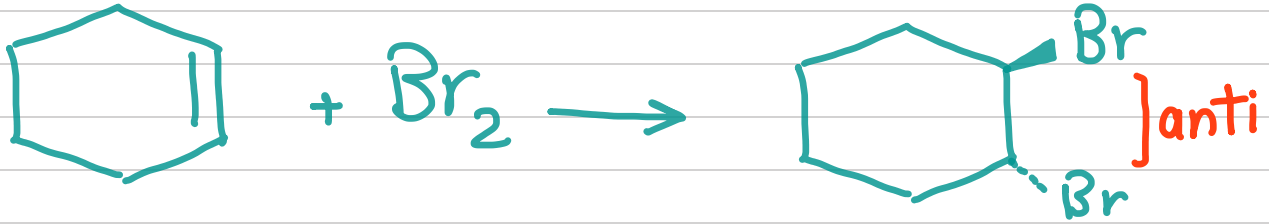


Kekule structure

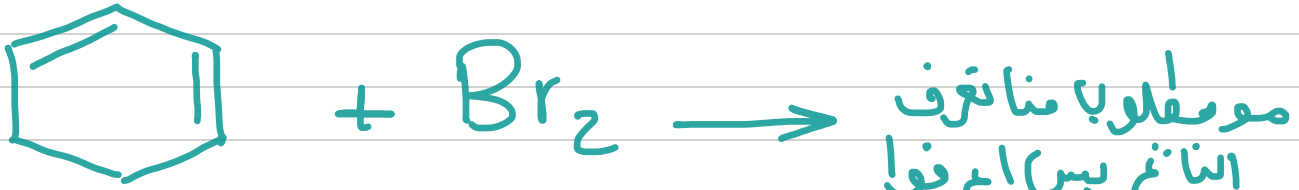


Robinson structure

hybridized



- تفاعل سريع.
- يستعمل كـ chemical test.
- بحاجة لـ low temperature.



موصطلوب منا نعرف الناتج بس اعرفوا انه اسرع

- لوكان عندي 2double bond حيمشي التفاعل أسرع

There is no reaction.

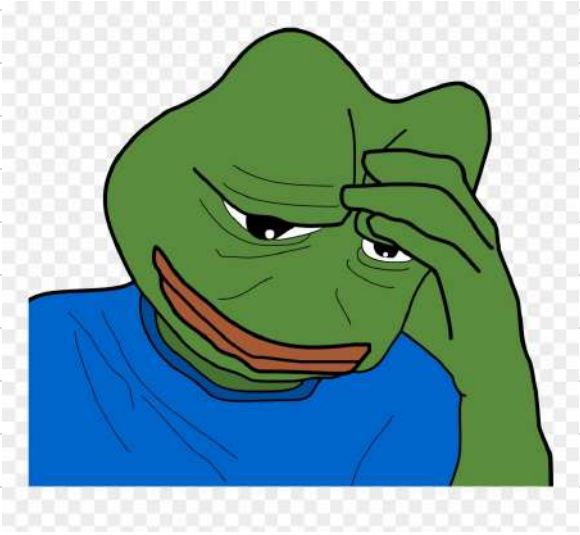
هون العلماء انصدموا

من هالقصة اكتشفوا موضوع الresonance

و الـ Aromatic compounds ، اي بتخلي الـ

molecules ← reactive less يعني بتكون

more stable



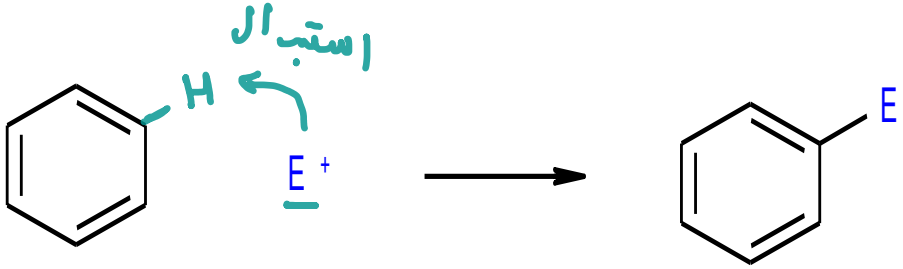
General Properties

بقدر أعمل تفاعل عن طريق (الإجبار)

هسا البنزين اله Nu قليلة فلازم أضيفله مركب الـ E تبعته عالية

Benzene:

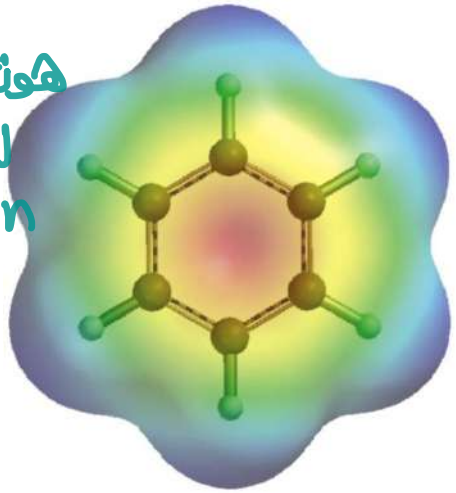
Chemical reactivity: electrophilic substitution



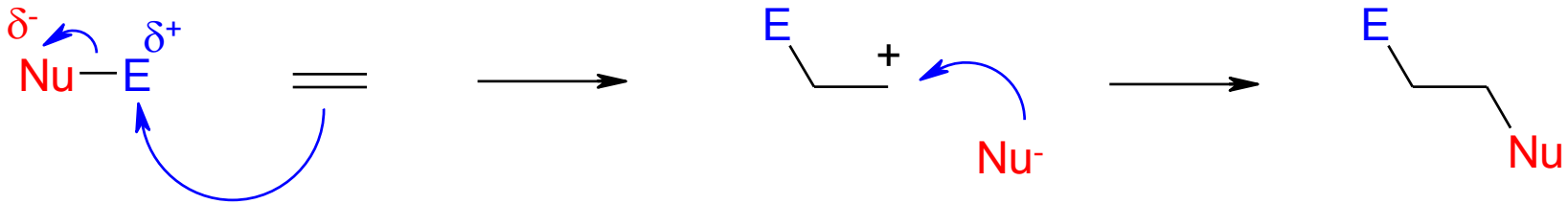
استبدال

هون بعمل استبدال و ليس addition

H^+

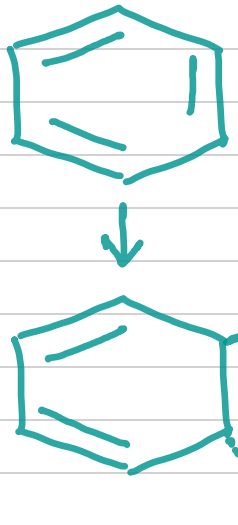


as opposed to electrophilic addition



Electrophilic Aromatic substitution هاد النوع من التفاعل بسميه

افتراضاً ، لو جبت واحد من ال Electrophile وأجبرناه انه يتفاعل معه



فصار زي cycloalkene وبطل Aromatic لعدم توفر شرطين :

① not conjucated

② not planer (tetrahedral)

⇓

المركب non-aromatic

فالمركب بحكي شو بدي بطل التفاعل الي حيفقدني ال stability

الآن ، هل المركب الناتج أعلى stability من ال starting ؟ وال energy ؟

- المركب الناتج حيكون أعلى energy و أقل stability

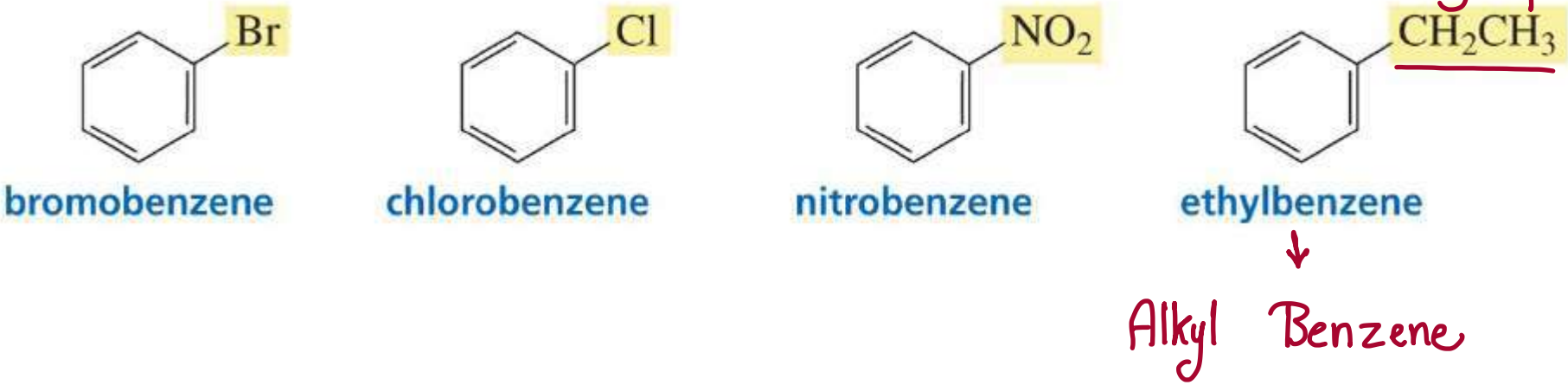
تسميات مركبات البنزين

Record 9
20:00

Naming monosubsubstituted benenzes

- 2 ways :

1. Adding the name of substituent to 'benzene'

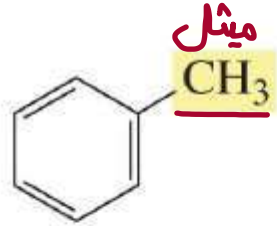


Naming monosubsubstituted benenzes cont'd

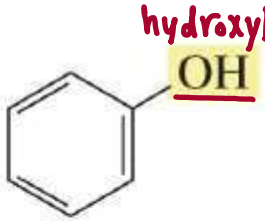
حفظ

2. Names that **incorporate the substituent (parent functional group)**: → Common Names

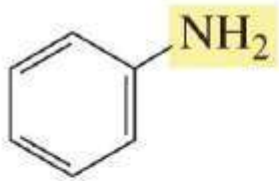
ميثل



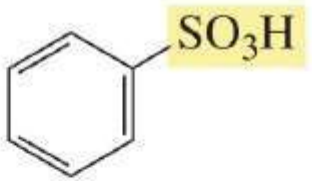
hydroxyl



toluene

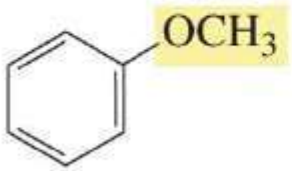


phenol

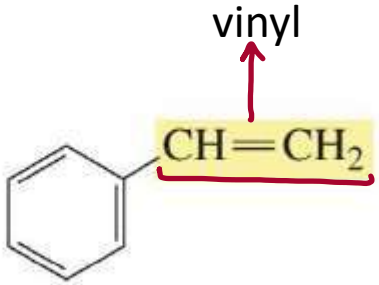


aniline

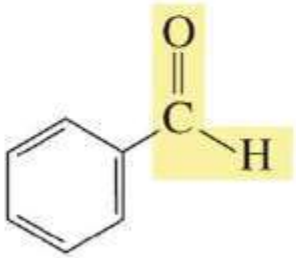
benzenesulfonic acid



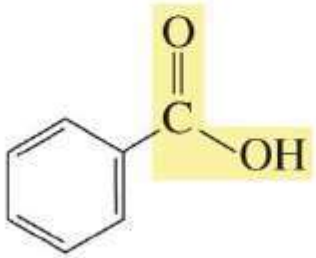
vinyl



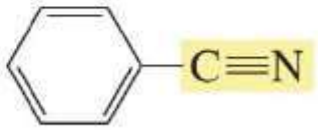
anisole



styrene



benzaldehyde



benzoic acid

benzonitrile

* Parent name s حنستعملها C هدول الأسماء *

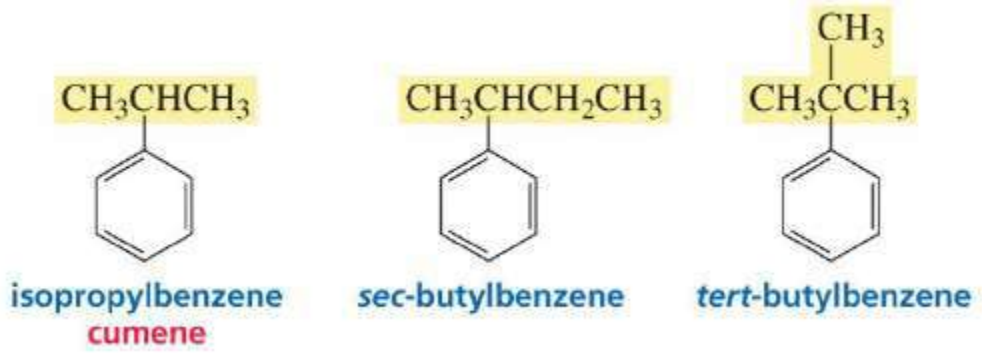
Alkyl-substituent benzenes

- 2 ways to name them :

1. If the alkyl group has a name : →Common name

Alkyl-substituted benzene

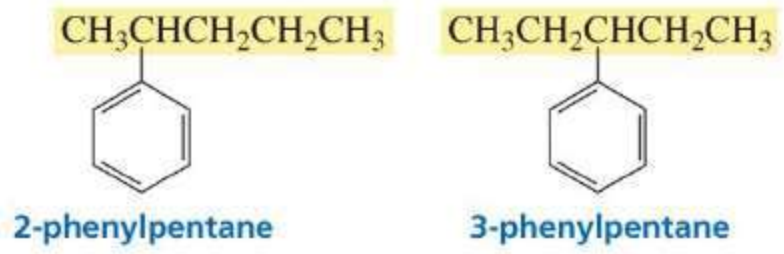
isopropylbenzene cumene | sec-butylbenzene | tert-butylbenzene



Alkyl-substituent benzenes cont'd

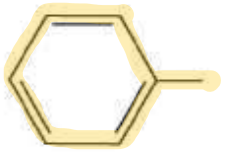
2. If the alkyl group doesn't have a name :

Phenyl-substituted alkane

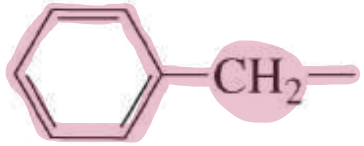


- Note: toluene (methyl substituted benzene) is an exception.

Phenyl and Benzyl Substituents

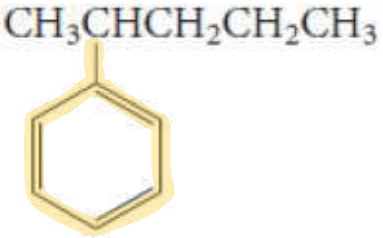


phenyl group



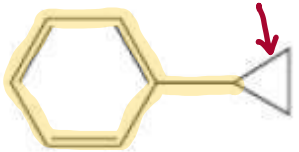
benzyl group

as one unit ← Ph ← رمزها

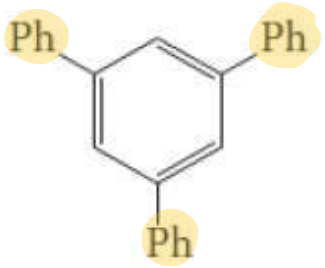


① تسمیتین
② 2-phenylpentane (or 2-pentylbenzene)

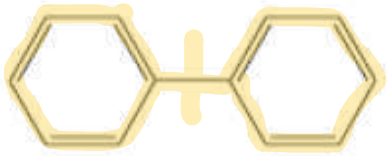
cyclo alkane



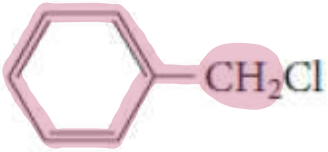
phenylcyclopropane (or cyclopropylbenzene)



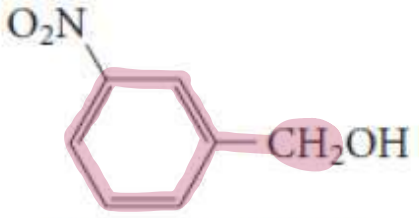
1,3,5-triphenylbenzene



biphenyl



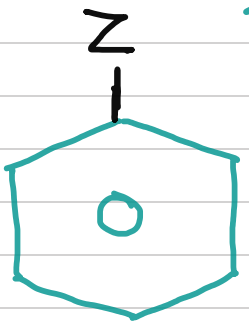
benzyl chloride



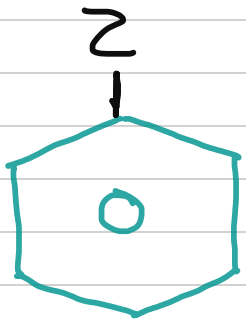
m-nitrobenzyl alcohol

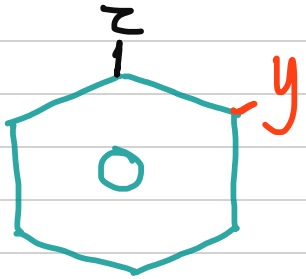
↳ chapter 7

الآن بدنا نحكي عن المركبات التي تحتوي على 2 substituents :

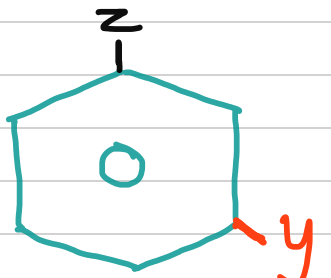


لو عندي Z بجهة وبدي أضيف y وين الأماكن الي ممكن أحط فيها y ؟؟





احتمال (1): 1,3

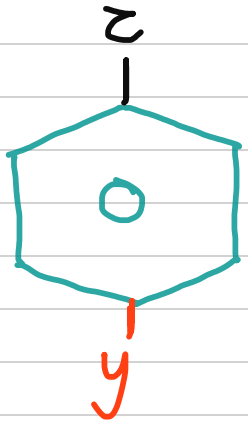


احتمال (2): 1,2

احتمال 3: 1,4

بالنسبة لأرض الواقع
في عنا طريقتين لتسميتهم
لوصف ال position
next slide →

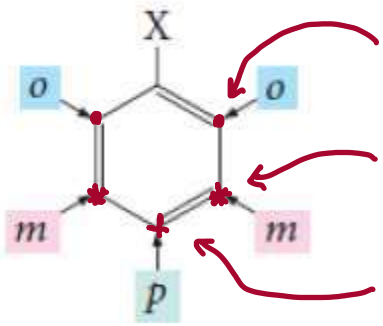
← طريقة ① : في حال وجود مجموعتين



← طريقة ② : في حال وجود

Naming 2 substituents in benzene compounds

- First, find if we have a parent functional group and prioritize it on C1.
- We have 3 structures possible :



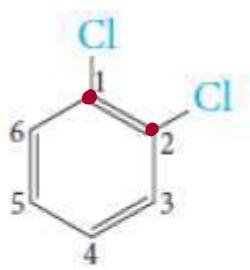
ortho => substituents are on 1,2

meta=> substituents are on 1,3

para=> substituents are on 1,4

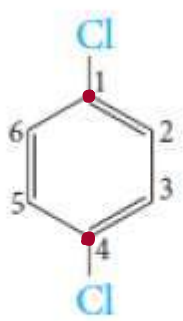
- Note : O,M,P always comes first and doesn't apply alphabet order

Examples on 2 substituents naming

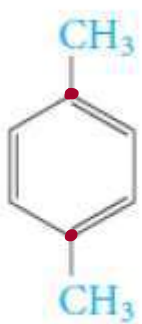


ortho-dichloro-benzene

meta-dichloro-benzene

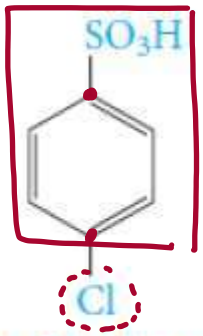


para-dichloro-benzene



para-xylene**

CH_3 + بنزين



←Parent name

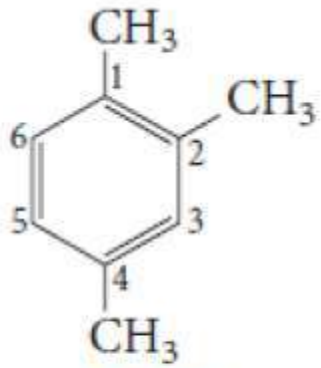
para-chlorobenzene-sulfonic acid

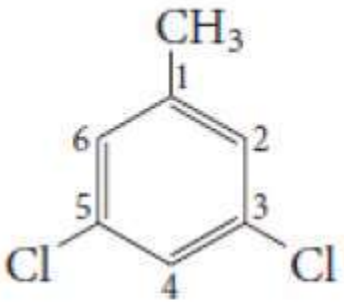
Note: if u have CH3 and another parent u prioritize the other parent naming CH3 as methyl substituent not toluene compound

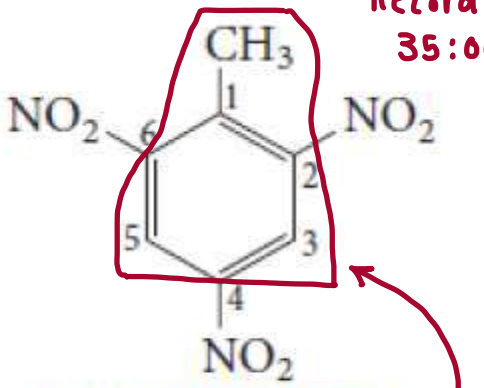
Naming 3+ substituent benzenes

- If we have parent group => prioritize it on C1
- If all are Non-parent groups =>prioritize by giving the lesser # to the substituents

أعطيهم أقل ترقيم → 1,2,4-tri-methylbenzene







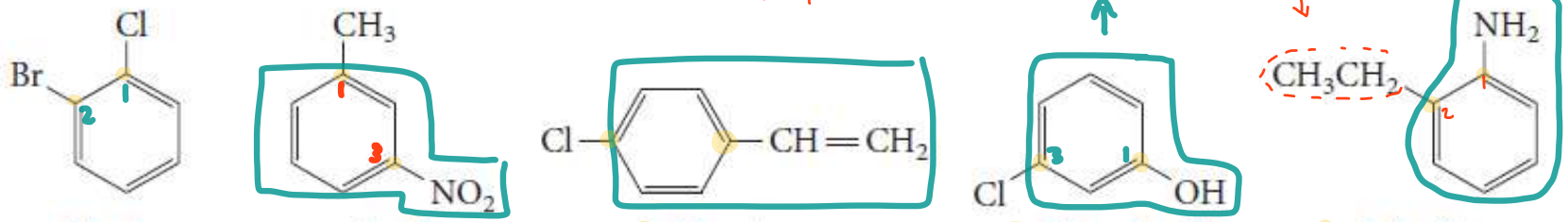
3,5-dichlorotoluene

Parent name on C1

الأقل ترقيم ←

Record 9
35:00

2,4,6-trinitrotoluene (TNT)



بطري الحالة عند وجود CH مع أي قروب آخر بسميها كميثل بلشت في الـ Parent.

meta - mythel phenol

note خطيرة

o-bromochlorobenzene
(note alphabetical order)

m-nitrotoluene

أو

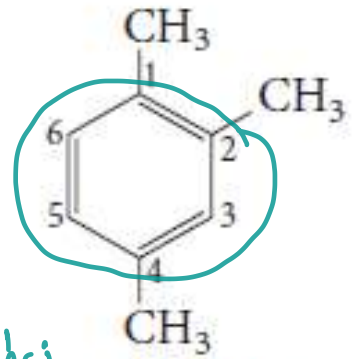
3-nitrobenzene

p-chlorostyrene

m-chlorophenol

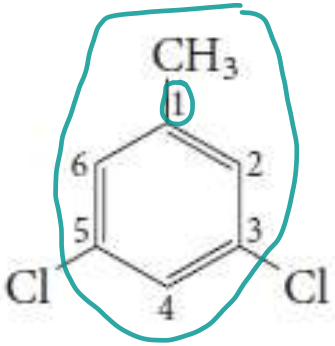
3-chlorophenol

o-ethylaniline



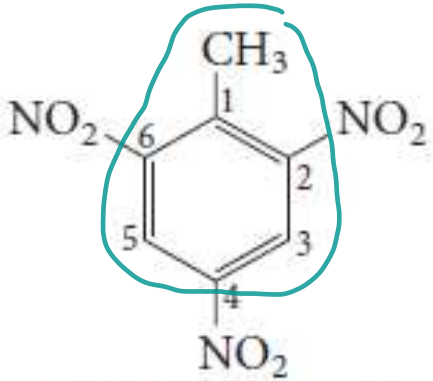
اسمعوا record 35:00

أعطيهم أقل ترقيم → 1,2,4-tri-methylbenzene



3,5-dichlorotoluene

parent name → رقم 1 ثم بنتجه نحو الأقل ترقيم



2,4,6-trinitrotoluene
(TNT)

خطوات

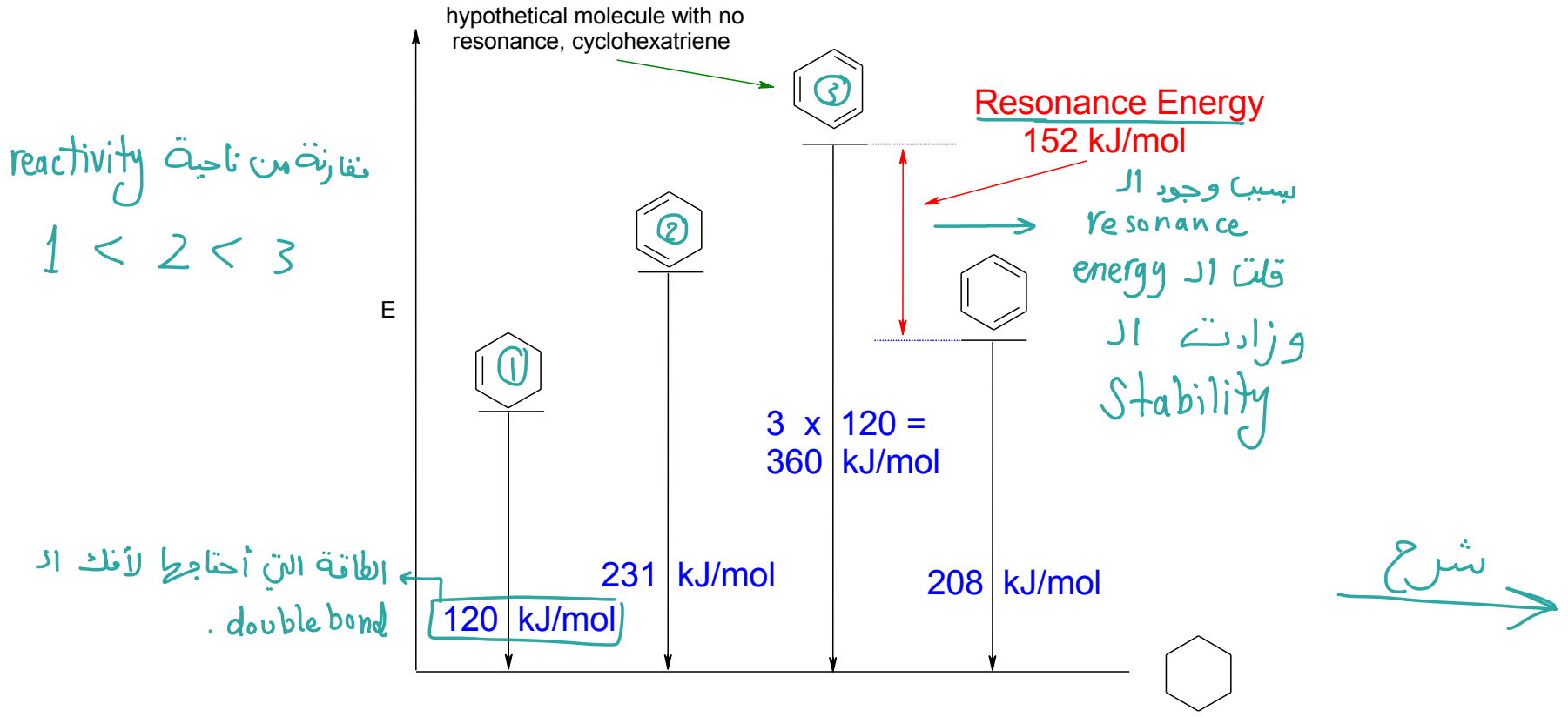
اختبار

الصيد

Record 9
42:00

Resonance Energy

The resonance energy is a measure of the extra stability of the cyclic conjugated system compared to the corresponding number of isolated double bonds, i.e.



* الدكتور ما وضح وما ركز ع السلايد الي قبل بس حأوضح الكم شو الي بصير بالضبط:

هسا الطاقة الي أنا بحتاجها لتكسير ال π bond في الألكين وتحويله الى ألكان = 120kJ
فالعلماء حكوا إذا أكيد البنزين الي فيه 3π bond حيكون 3 أضعاف هديك الطاقة ويساوي 360 kJ

بس مع التجارب طلعت الطاقة مو 360 إنما 208kJ ، أوبس!!
طيب ليش؟؟ شو السبب؟؟

السبب هو انو ال resonanse جعلت البنزين أكثر stability فبالمقابل
قللت من طاقته . ملاحظة وتذكير: العلاقة عكسية بين stability و energy
وفرق الطاقة هاد بنسميه ال Resonance energy وتساوي 152kJ
وهاي ال resonance energy هي السبب انه البنزين ما بحب يتفاعل.

إن شاء الله هيك تكون وضحت

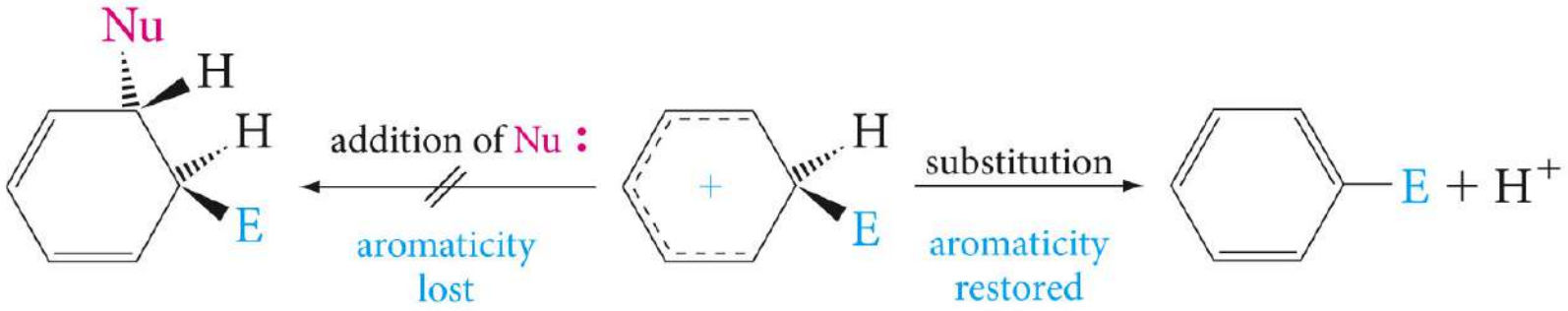
Record 9
43:40

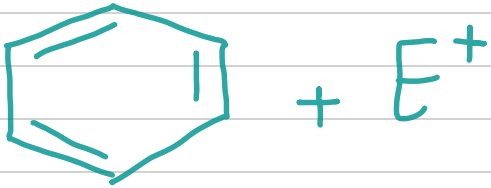
Resonance Energy

الشرح

The large resonance stabilization energy seen in aromatic compounds results in two effects on their chemical reactivity:

1) Since the resonance stabilization energy is lost when an electrophile adds to the ring you need to use much stronger electrophiles than for alkenes/alkynes, generally this means using a catalyst.
2) The resonance energy can be regained if the intermediate carbocation loses a H^+, this results in a substitution rather than the addition seen in alkenes/alkynes. The H^+ is lost to a base, even weak ones suffice here.





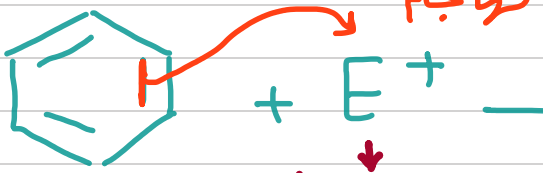
البنزين بكون Nu

والي بتكون قليلة

لكن

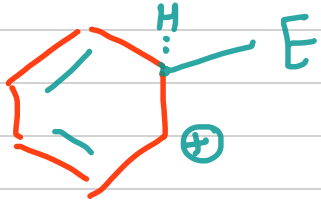
لوجبتاله strong E^+

حيصير الآتي ↓

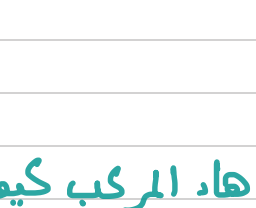


strong Electrophile

① اضيف $2e^-$



② اطلع H^+ ويجي base مثل (Nu) وتخليه خد H^+ ونوخد الكترونات



هاد المركب كيف ممكن نرجعه aromatic ؟

intermediate اسمه هو benzenium ion

الناتج →

هاد ال Product :

- fully conjucated
- Planer
- Sp_2 ← كل C

⇓ Aromatic

intermediate 's مابكون stable ↲

لكن بده يكمل طريقه

ف الي صار عندي في Electrophilic Aromatic substitution :

انه أول شي حلقة البنزين بتهاجم الـ Electrophile الي لازم يكون Strong

رقم 2 بصير عنا عملية abstraction لـ H as ← H^+ حتى أوخذ الالكترونات

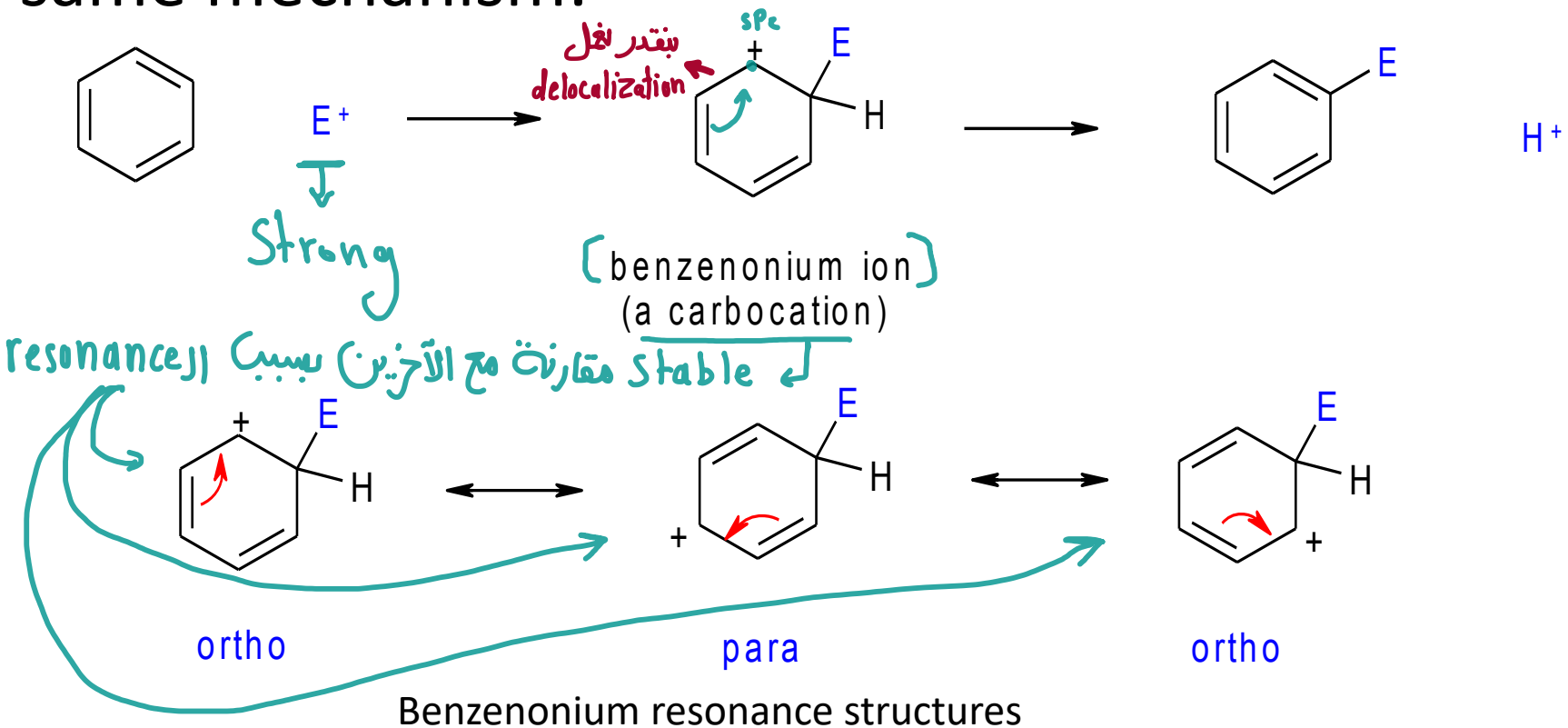
وأرجع هاي الكربونة الـ sp_3 لـ sp_2

وبالنهاية برجع لمركب الـ aromatic.

↳ Stable

Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution (EArS)

In general all EArS reactions proceed by the same mechanism:



We can draw 3 resonance

Reactions

 + $\overset{+\delta}{Br}$ – $\overset{-\delta}{Br}$ → no reaction

E (Br)

ضعيف لايستطيع
ان تجبر حلقة البنزين على
ان تتفاعل .

فنحن بحاجة الى catalyst حتى يتم التفاعل

↓

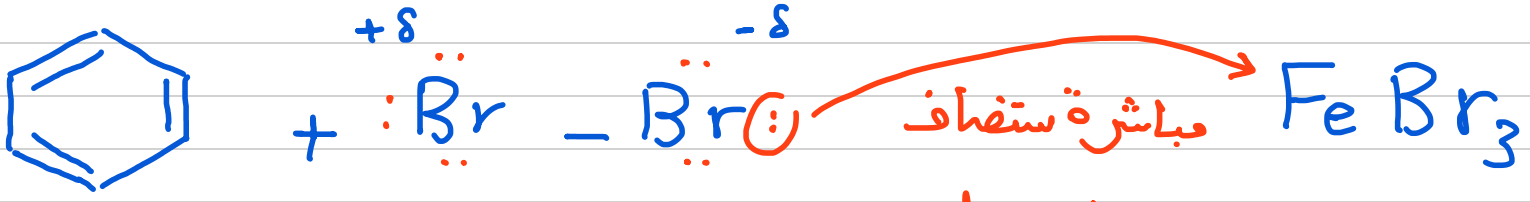
$FeBr_3$

في عنا بالحديد empty orbital

↓

ولهذا يعمل المركب كـ lewis acid

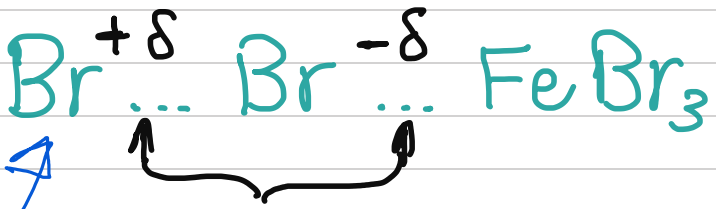
ويستقبل الالكترونات



 + $:\ddot{Br}^{+\delta} - \ddot{Br}^{-\delta}:$ → مباشرة ستضاف → $FeBr_3$

ال unpaired electrons

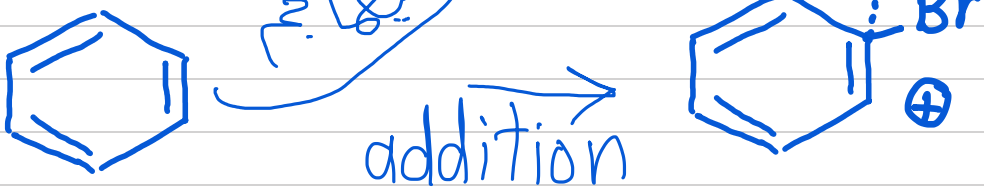
لِ empty orbital



ويكون ↓ generation of good E

$Br^{+\delta} \cdots Br^{-\delta} \cdots FeBr_3$

بصير عنا partial negative و partial posetive كبيرة



حتى تقرب لل full posetive charge

يهاجم

addition →

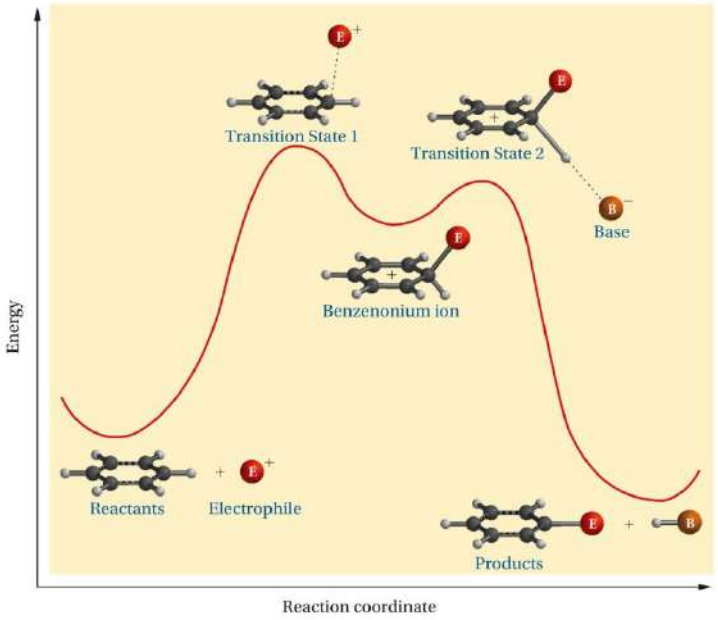
لحتى يرجع aromatic →

Bromo benzene

هاد التفاعل بنسميه Subsitution عملنا استبدال H بـ E وحصلنا على Bromo benzene

Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution (EArS)

As with allenes and alkynes, the carbocation generated by the addition of the electrophilic is a stable intermediate, i.e.



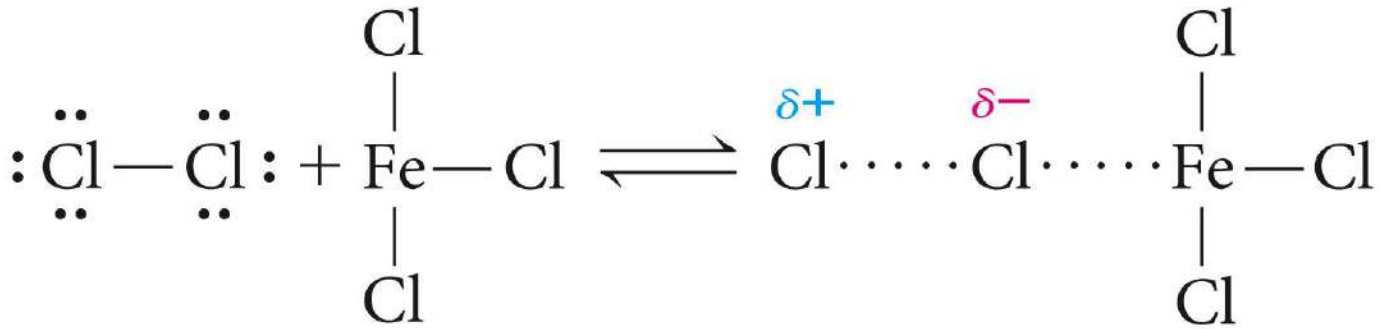
The formation of the carbocation is the rate determining step as it takes energy to break the aromaticity.

التفاعل الأول

EArS - Halogenation

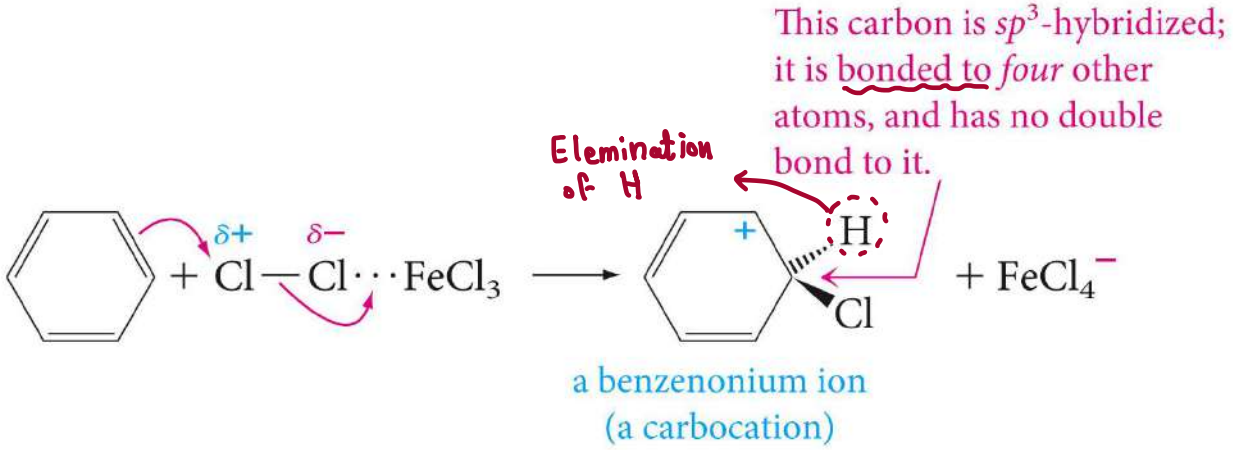
- Cl_2 and Br_2 are weak electrophiles on their own so need to be "activated" by using a Lewis acid catalyst.
- Commonly the corresponding iron trihalide is used, $FeCl_3$ or $FeBr_3$

نفس الي شرحناه



EArS - Halogenation

The rate determining step is:



The base in this case is the chloride ion: