

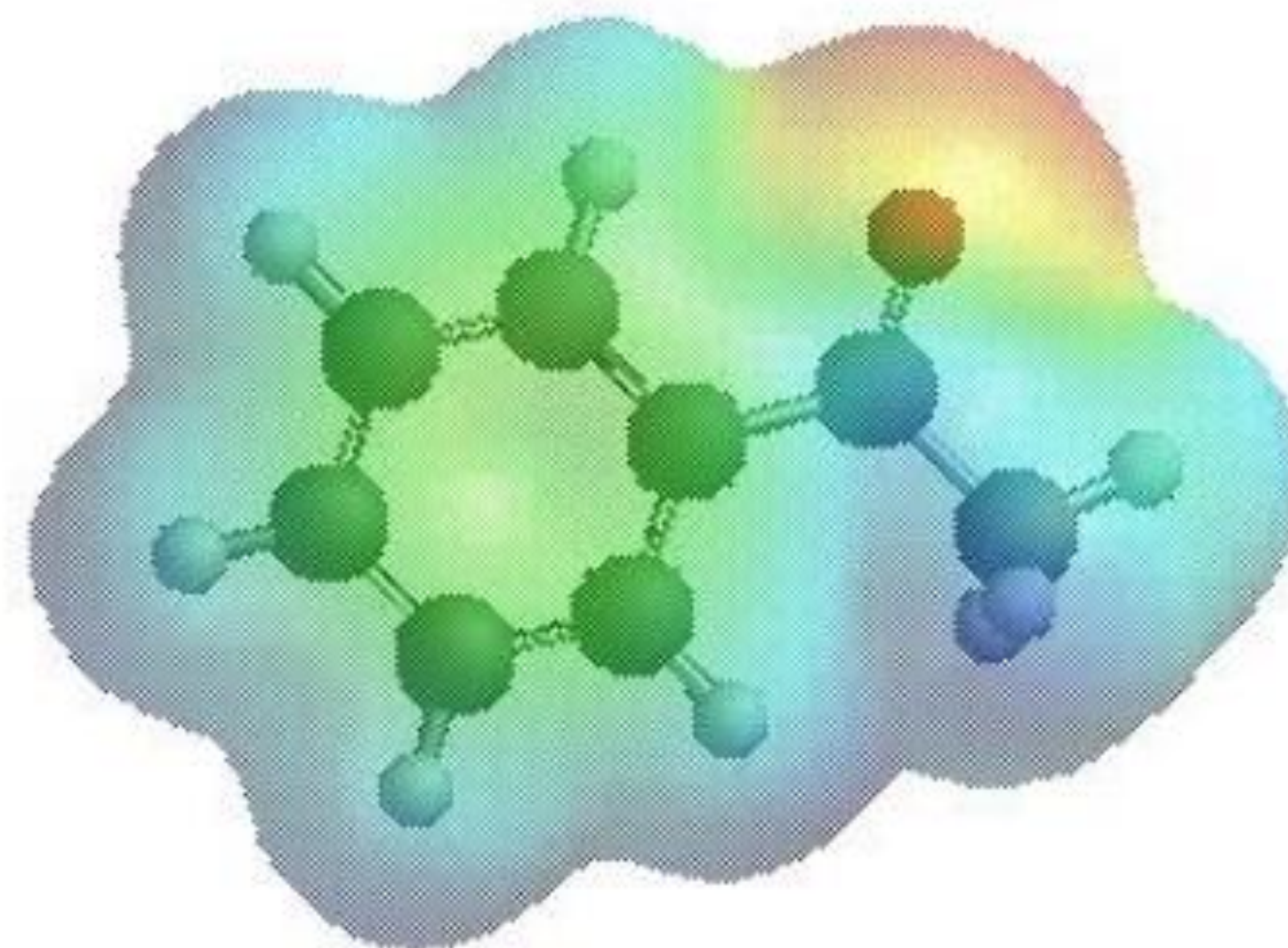
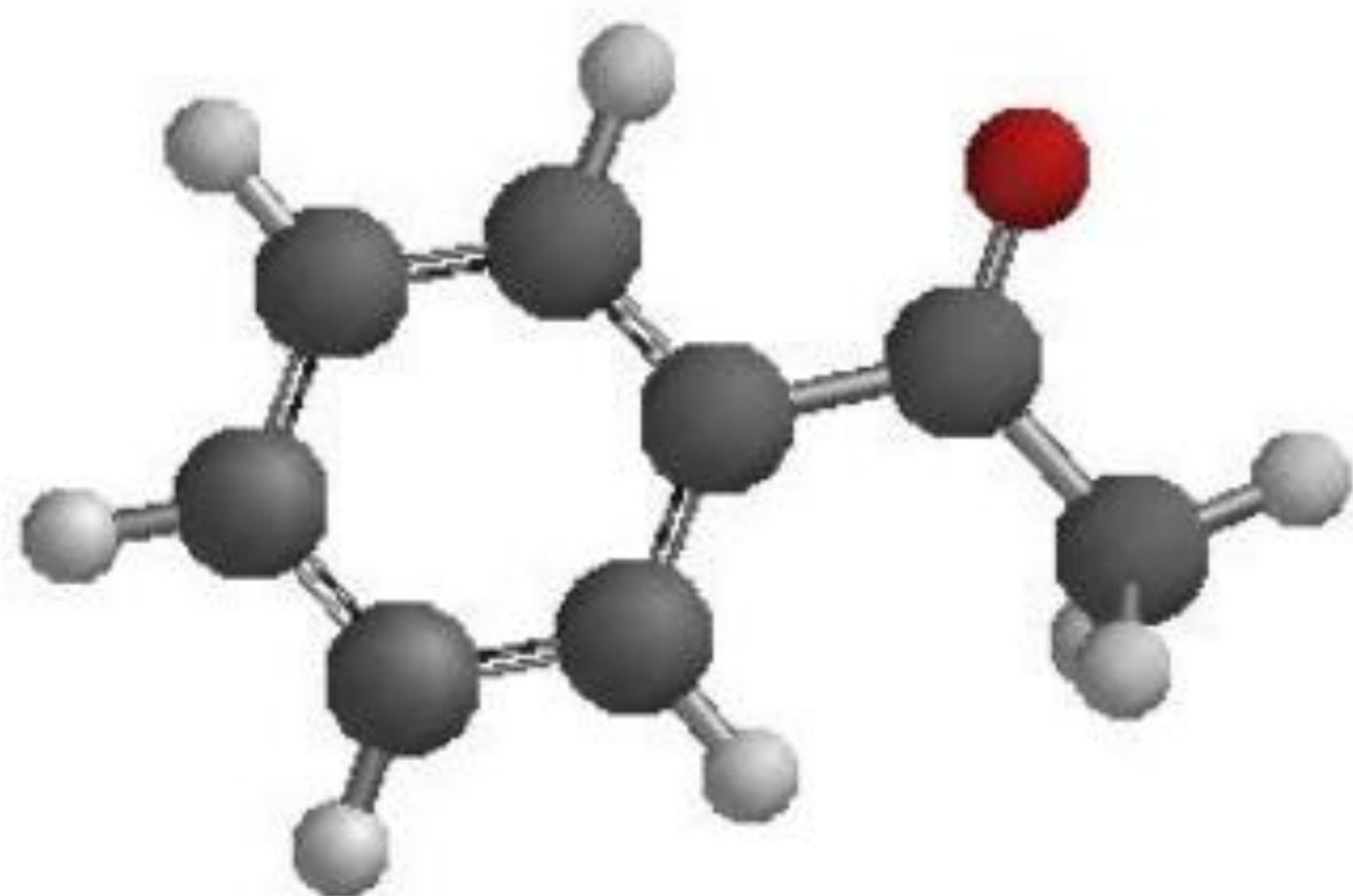


# Organic chemistry

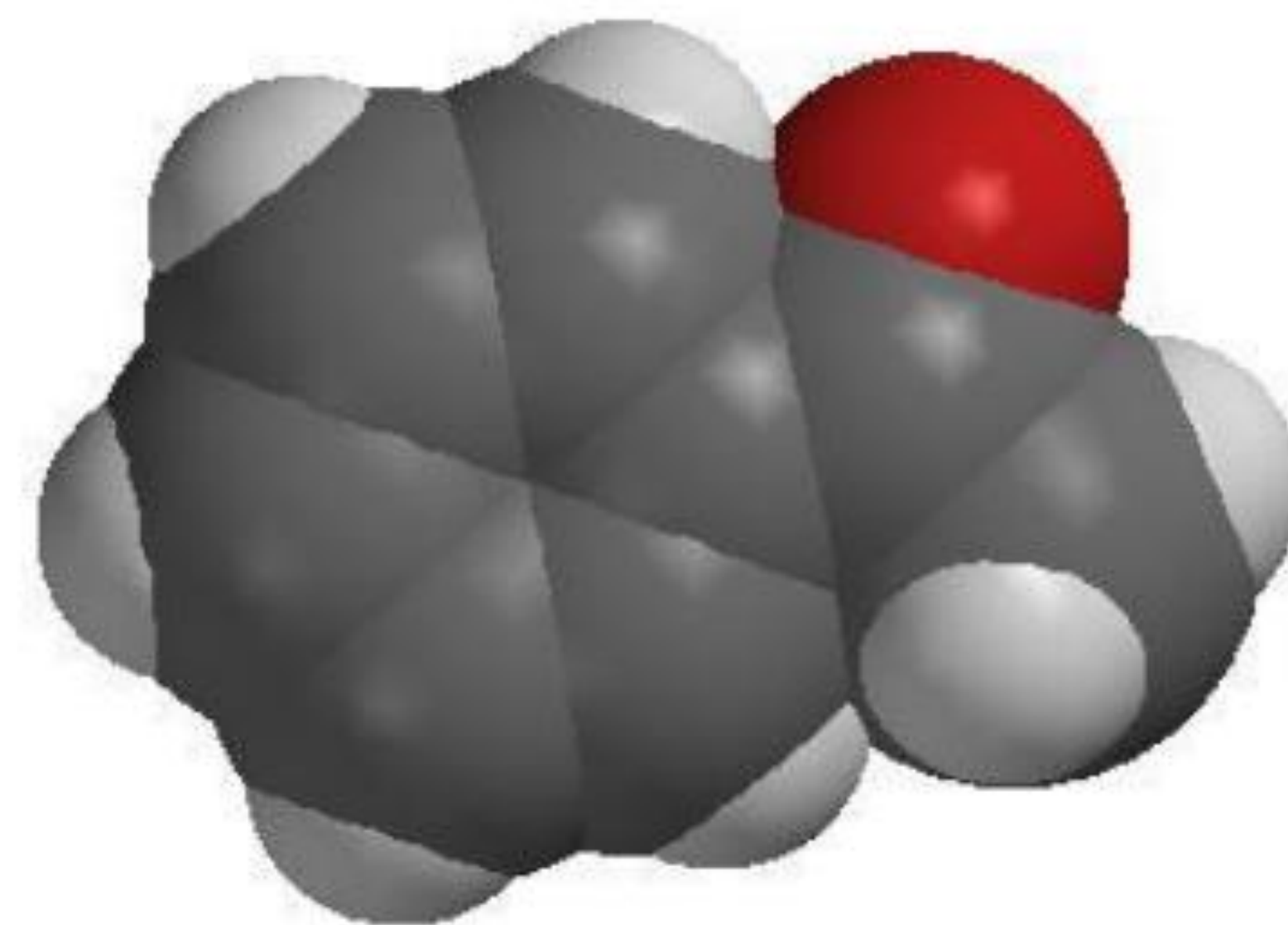
Chapter: 4

Done by: Shahed Zaytoon

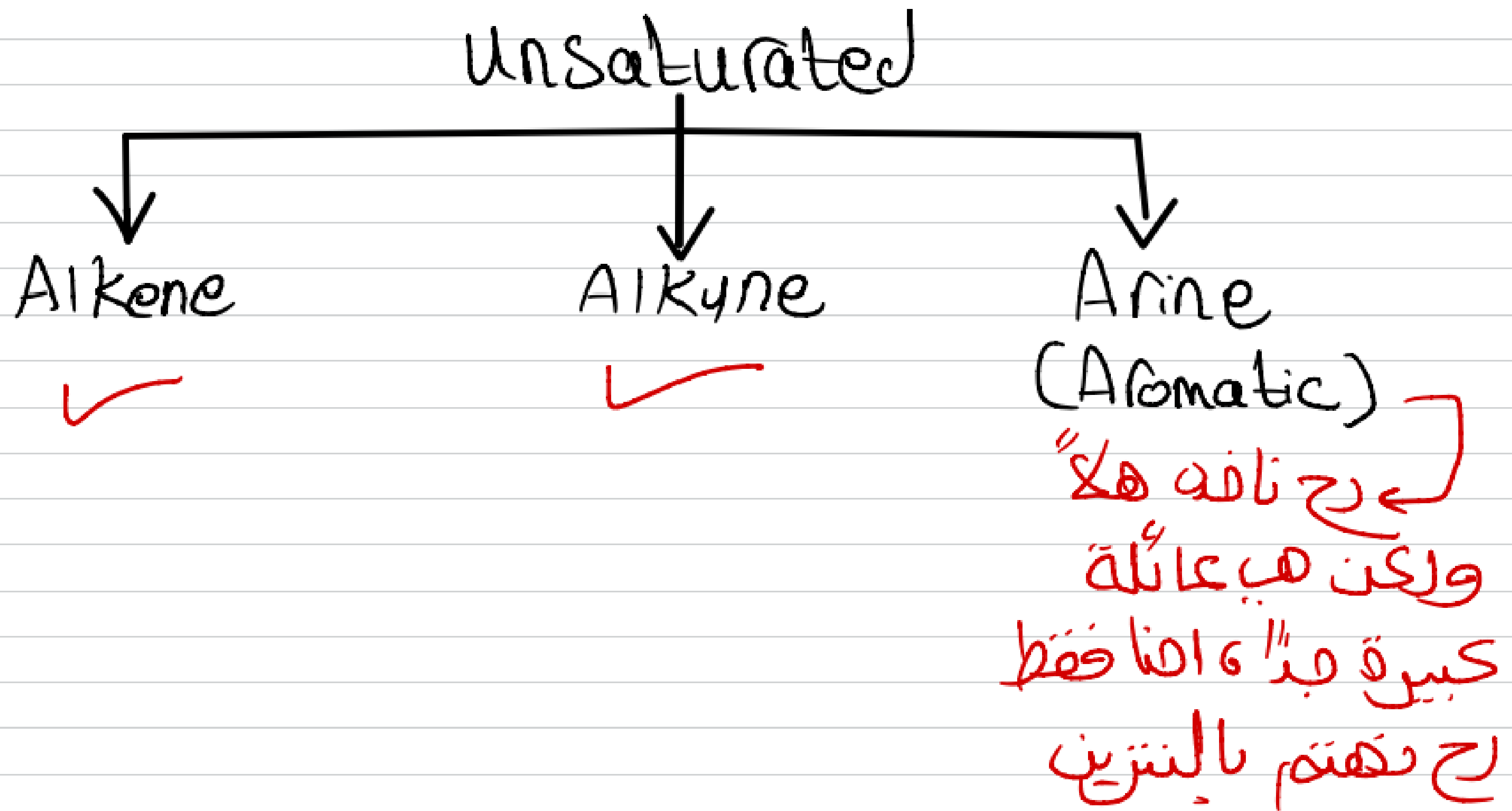




## *Chapter 4: Aromatic Compounds*



لما مكينا عن ال hydrocarbons  
وقتها قسمنا ال Unsaturated  
لثلاث



# General Properties

## Benzene:

– formula:



– IHD:

4 (highly unsaturated)

– chemical reactivity: substitution, but only 1 product  $\therefore$  all H atoms must be equivalent

– structure: cyclic, planar,  $sp^2$  hybridized

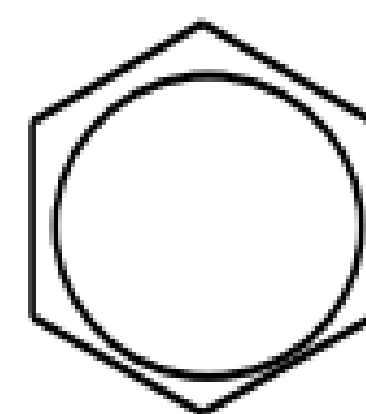
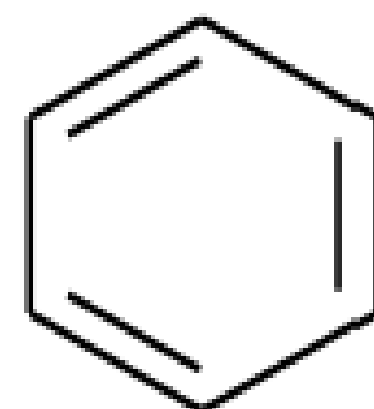
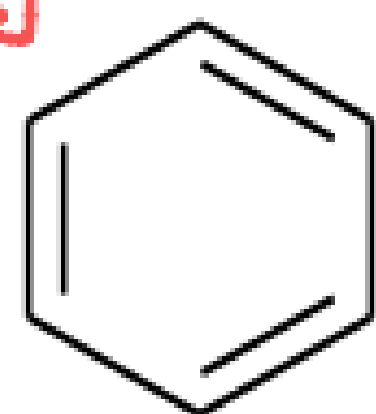
- Benzene is **cyclic**, is **planar**,

- has an **interrupted cloud of  $\pi$  electrons**,

- and has **three pairs of electrons in the  $\pi$  cloud**.

الـ system الـ  
Conjugated  
System

البنزين لو اينا  
عنا اي C  
فيه ربح زلاقي  
نهجينها هو  
SP<sub>2</sub>

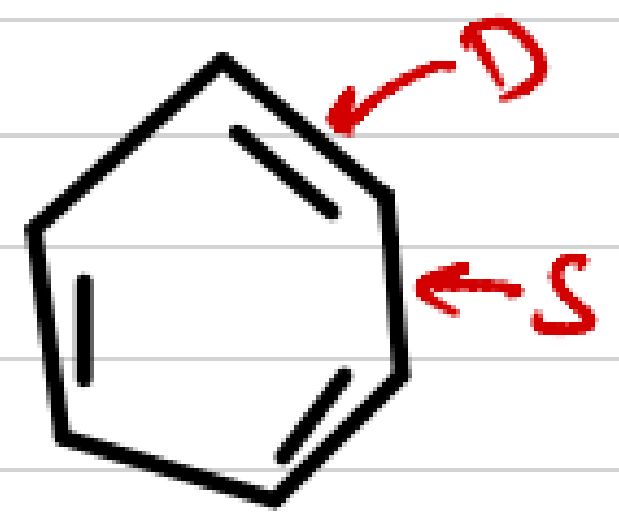


Kekule structure

Robinson structure

القطة بلشت من فكرق انه ليه مركب  
البنزين مختلف عن الالكين

له في البداية منرجع منجيب انه حلقة البنزين



اللي برسمها بهار الشكل

انا يكون قاصد انه في عندي

Single + Double bond

له ولكن في الحقيقة هي لا S ولا D ، انا عندي

Hybrid structure بينه وبين resonance other

\* كذا ال C-C الهم نفس الطول  $1.39 \text{ \AA}$

له قلو كان فعلاً عندي Double وعندي Single

وتستهم 50% و 50% يعني Mix بينهم كان

لقيت انه نصهم C=C طولها (1.34) و C-C طولها

(1.54) لكن انا فعلياً عندي كل ال bonds اطوالهم  
متساوية

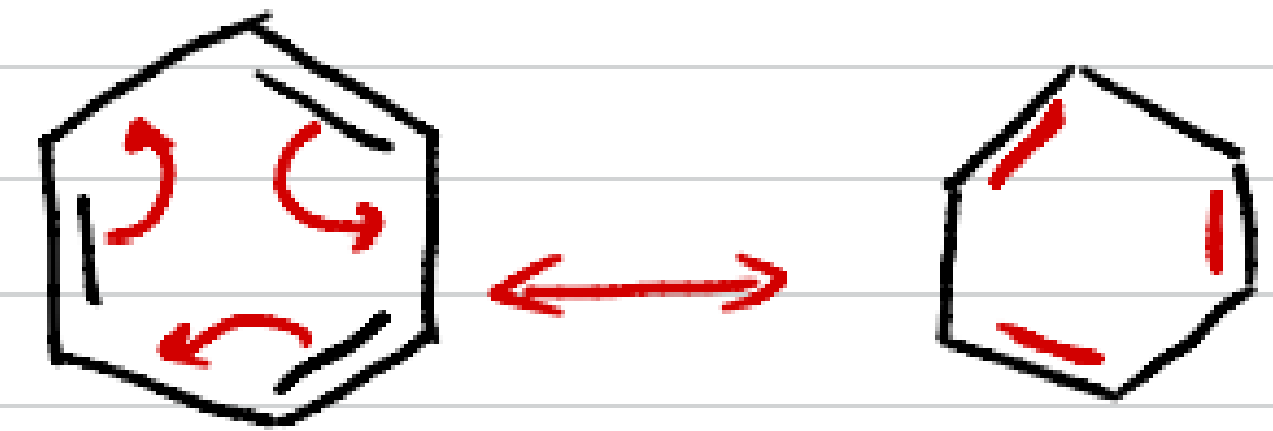
هل هي الحلقة دائماً نفس

الترتيب بالنسبة لـ Single

وال Double bond ؟

فعلياً لا ، لانه في Roseanne

موجود واحد الحلقة بشكل كامل

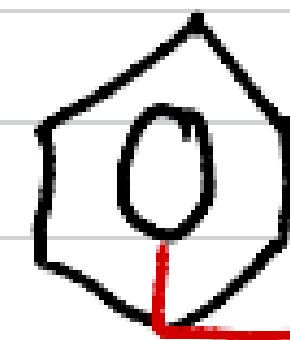


اللي موجود بشكل حقيقي هو الثين

او اللي هو ال hybrid structure

له ذلك كثير من الاميان منشوف حلقة

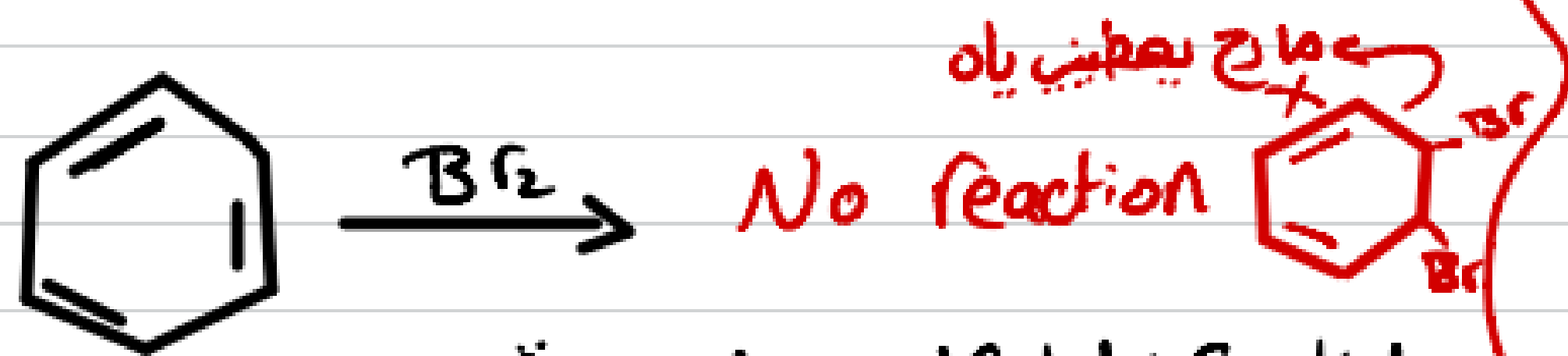
البنزين بهار الشكل



هو يقصد بالاشارة انه هار  
عبارة عن hybrid structure



طيب لو بدى اقرن هداك التفاعل بحداد المركب:



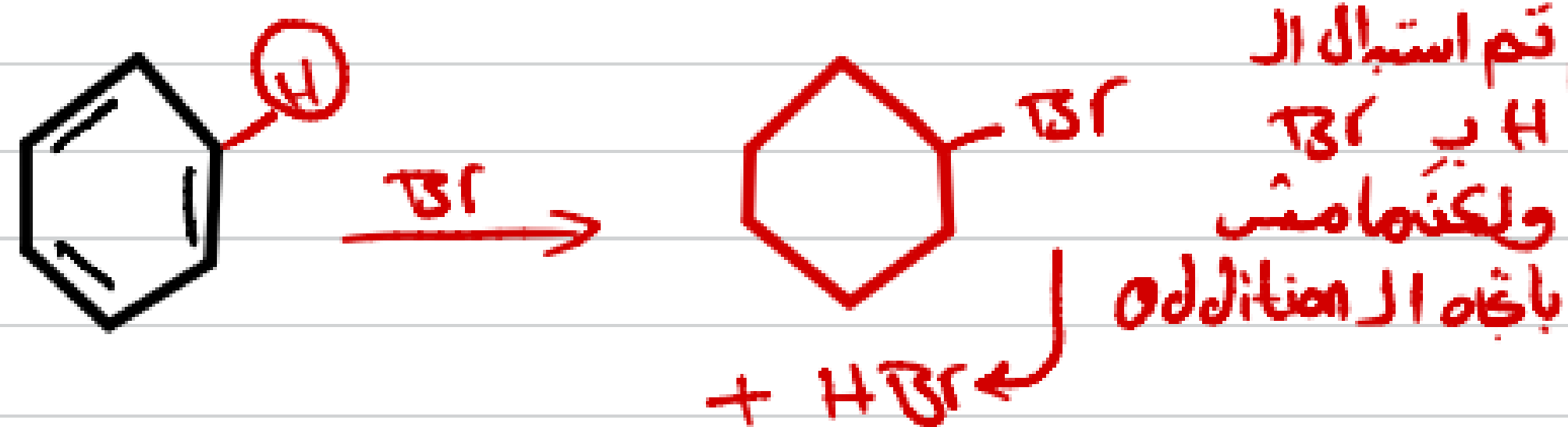
\* انا فكينا لما كان معنا وهدة double كان التفاعل سريع ، انا هدا عندي double في المفروض يكون التفاعل اسرع

لكن وجدوا انه ما في reaction

فمبنيًا المركبين اللي اخذناهم ال bond 1 وال bonds 3 ، لكن ابو ال 1 رح يمشي بال addition reactions وبيمشي بشكل تلس وبيشكل سريع ، ولكن البنزين ما مشي بالشكل الاعتيادي بالنسبة للألكين

فلما حظوا ال Br2 وجدوا انه No reaction

فتبنا اجبره يتفاعل مع ال Br اللي رح يهبر:



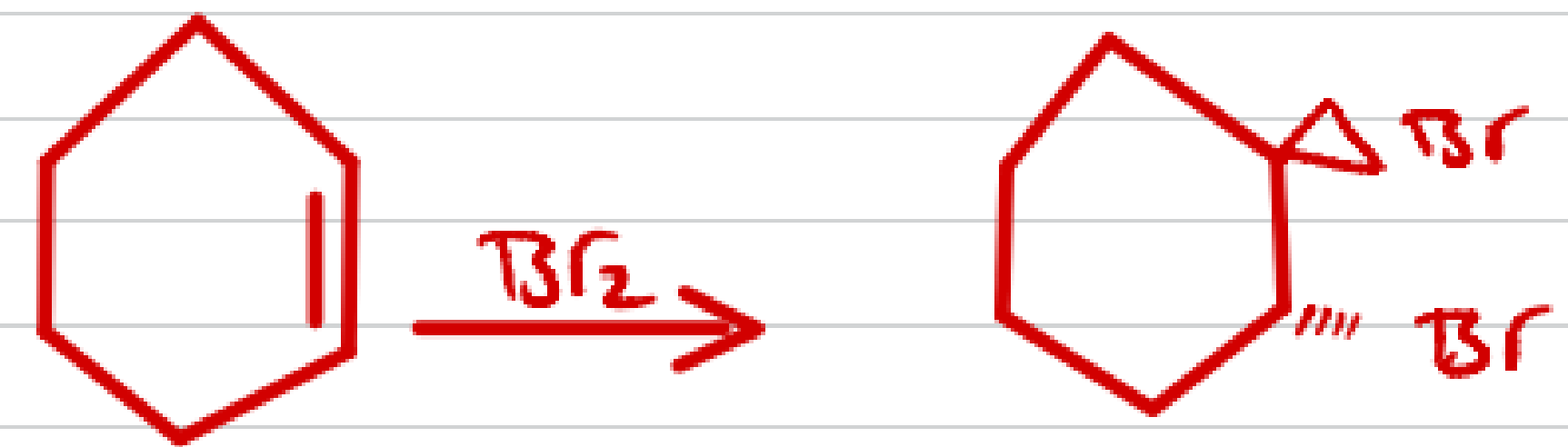
هاد القيمة قلت في اختلاف موب

Physical properties وال Stability

برهه قلت في اختلاف بال Chemical

Reactivity بينها وبين الألكين.

فلينا نشوف هاد التفاعل :- هاد التفاعل يمشي !!



نعم يمشي ، والحاول بالموضوع انه هاد التفاعل سريع

ومنقدر نستخدما as chemical test

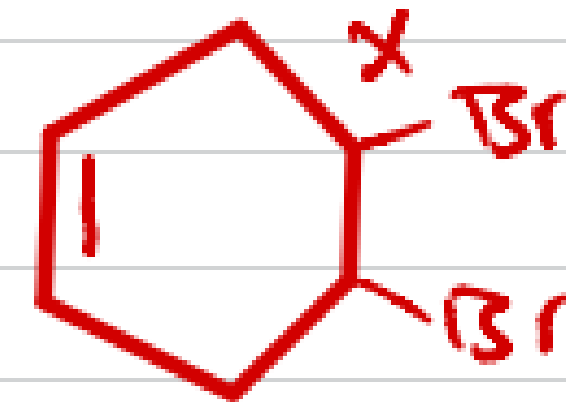
لكنه ال Br2 لونه brown ، فاذا هارت في تغير

بلونه معناته انا في عندي الكين اذا بدى اقرن مع

other saturated structure

وكانه ان system جيك  
سبب اضافة على ال Conjugation  
اللي يافيت

لأنه اذا مط Br و Br



فد عندك Conjugation بس منطقة

ال Br بطل فيها فصاروا  $sp^3$

لله وهاد بقورنا لفكرة انه شو اللي

فلا المركب Aromatic

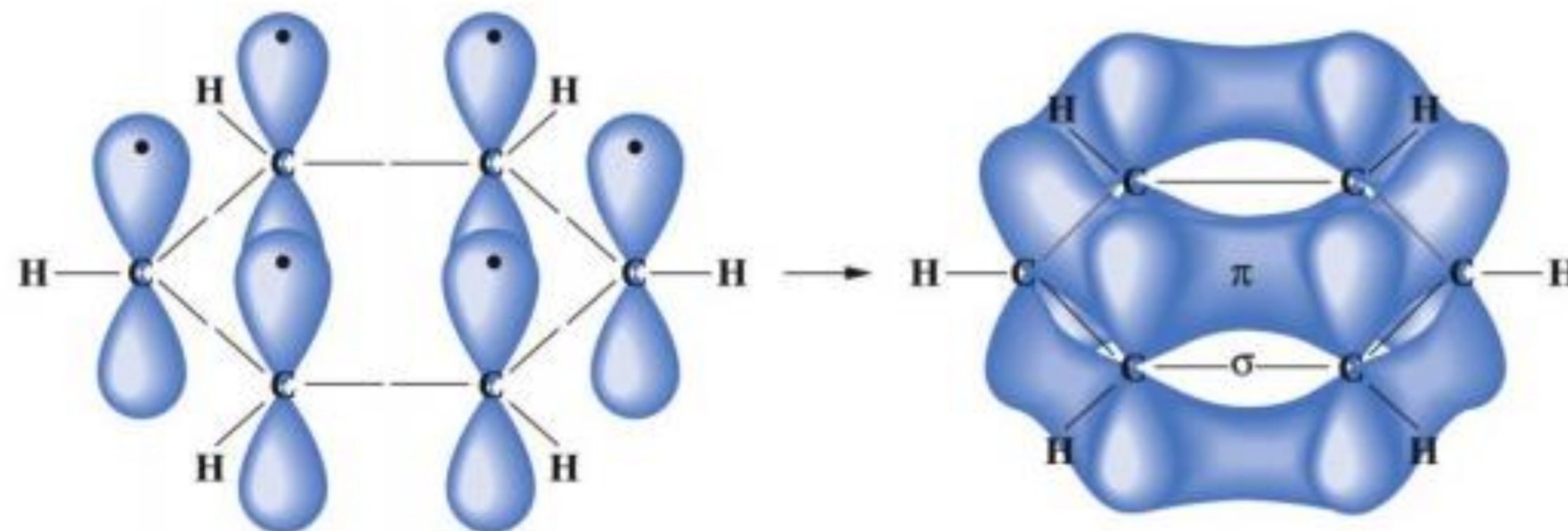
انتقل لصغير 10

# General Properties



Benzene: الرقم بين ال Single وال Double  
– C-C bond length: 1.39 Å

- Intermediate to C-C (1.54 Å) and C=C (1.34 Å)
- All C-C bond lengths are the same → resonance!

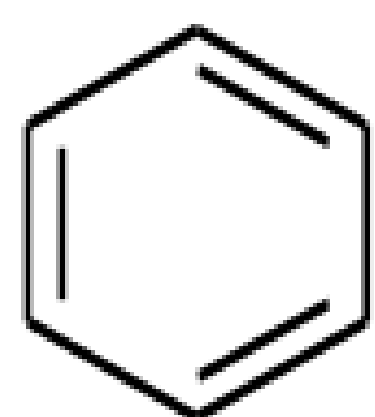




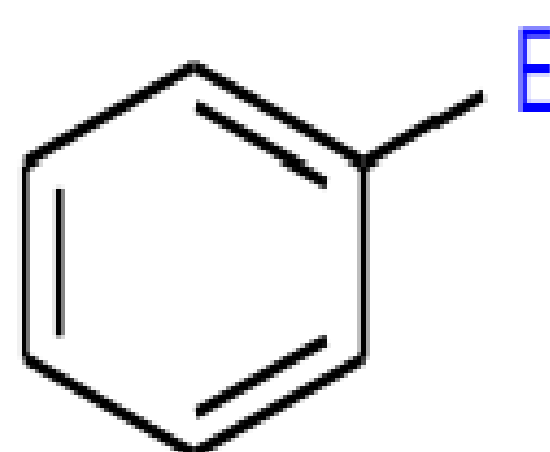
# General Properties

Benzene:

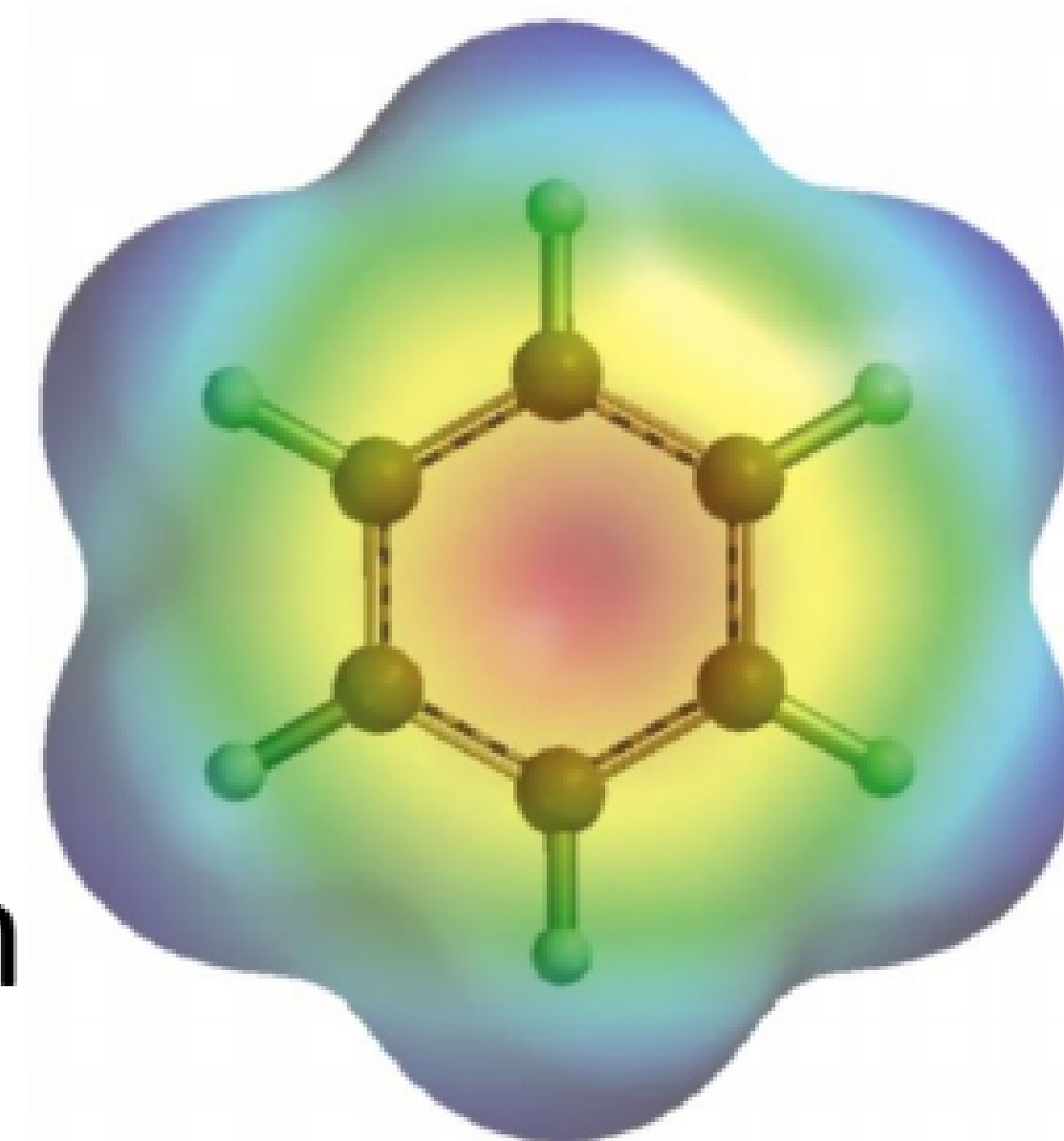
Chemical reactivity: electrophilic substitution



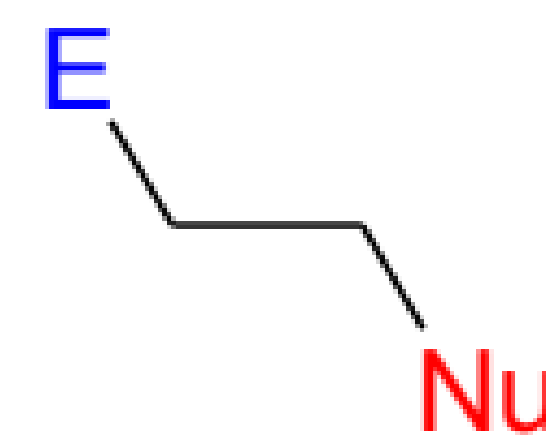
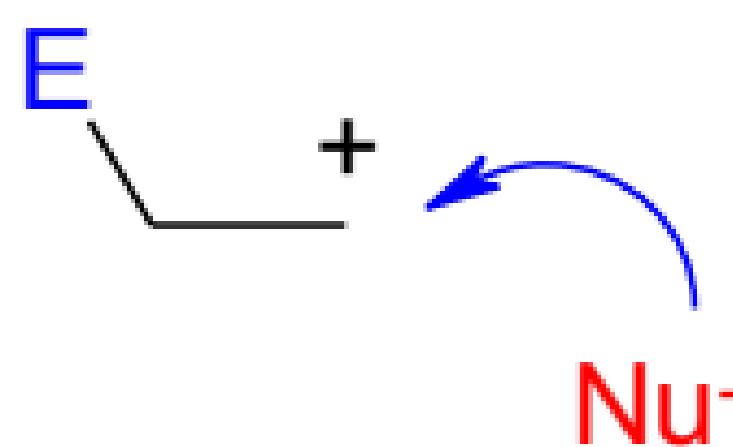
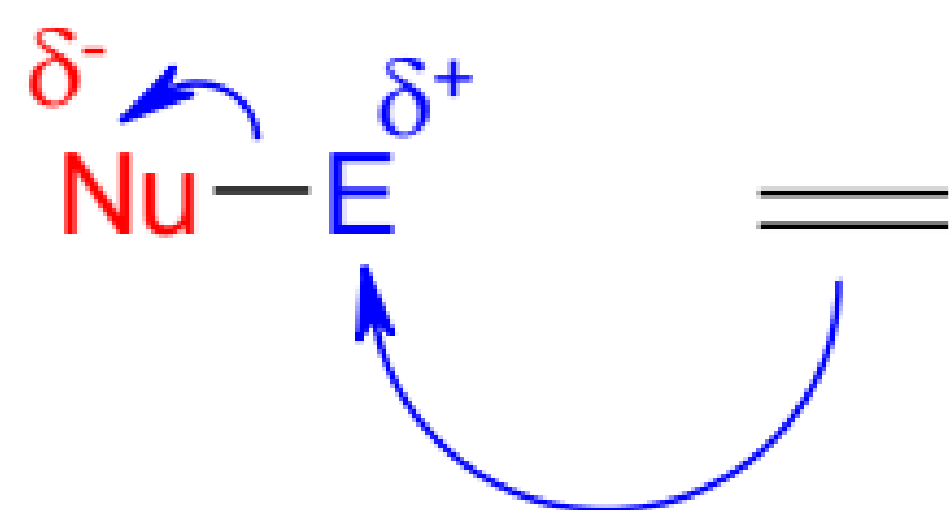
$E^+$



$H^+$



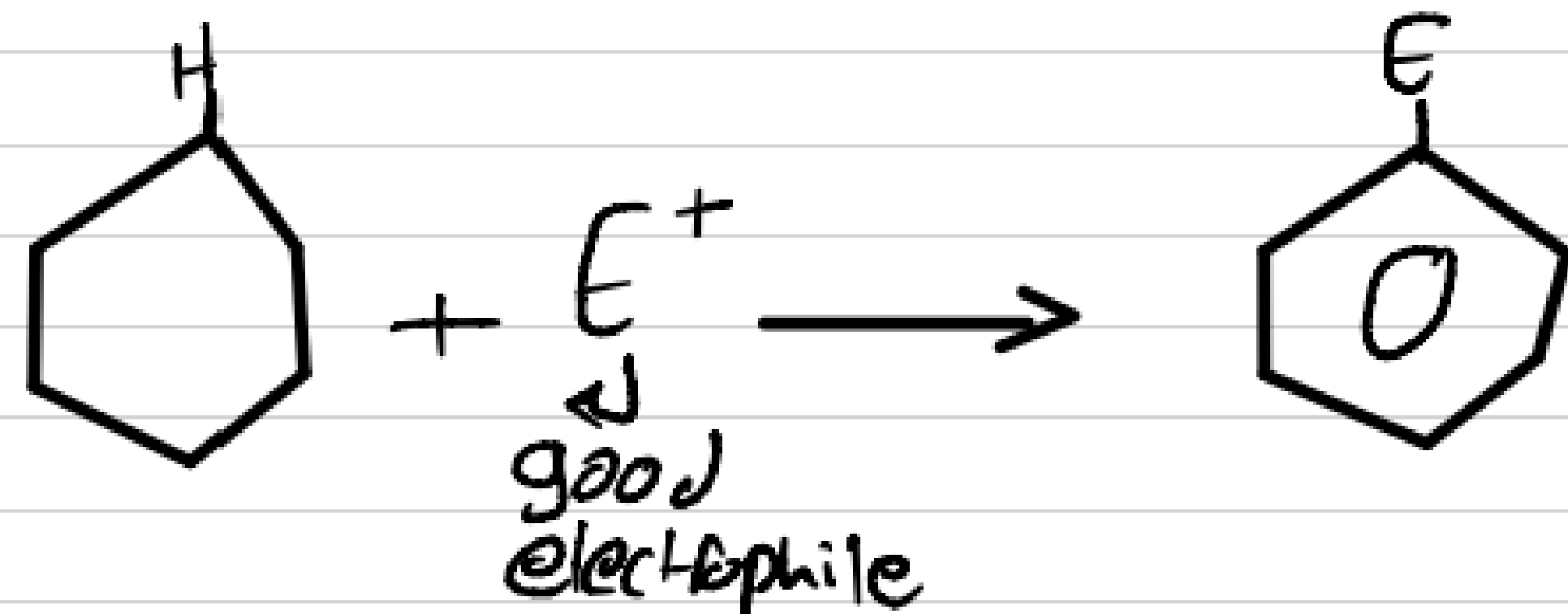
as opposed to electrophilic addition



الالكين يعمل addition مع electrophile  
ويكمل التفاعل

الآن، بالنسبة لك Aromatic مع ال electrophile  
وشرط انه يكون ال electrophile ← powerful  
(good electrophile) يعني موأي electrophile

الذي بهير انه يتم استبدال وحدة من ال H بال E  
لهي التفاعلات التي يتم فيها طاقه البنزين مع ال E  
ويطلق عليها Electrophilic Aromatic Substitution

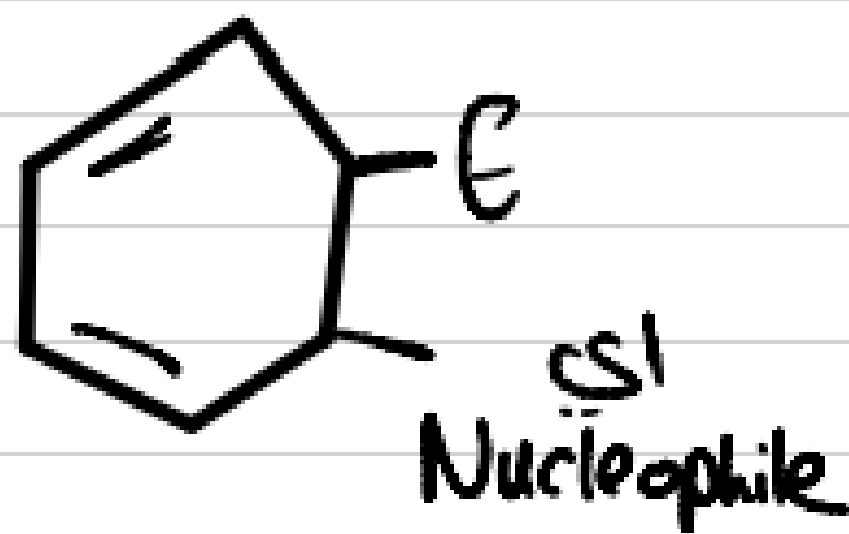


ليه ما بهيش addition و  
لهيش Electrophilic Aromatic  
Substitution?

عشان يحافظ على ال

Aromaticity

لانه لو بي عمله addition



لانه هار بطله aromatic

لانه هار مو planer لانه في  $sp^3$

ولا conjugated وعدد  $\pi e$

اللي هجا 4 صوك والي آخري  
فهو جيكيلك انا ليه احضرت ال ال  
كنت فيها ، لانا لانا اجبرت بـ  
H بال E

# General Properties

Why the difference between benzene and an alkene?

Aromaticity: the extra stability associated with aromatic compounds.

المركب يكون Aromatic واللي الهم Stability عالية مقارنةً بالألكين من هذول المركبات الهم extra stability بكسبوها من ال resonance بشكل عام هي شروطهم

شروط بتخلي ال Aromatic System  
Aromatic compounds are:

- Cyclic بكون ←
- planar تكون موليوية ←
- fully conjugated يعني كل C يكونوا بمستوي واحد ←

يعني يكون عنا 2p<sup>2</sup> اي عدد هذ جميع هذ لو هضر علينا

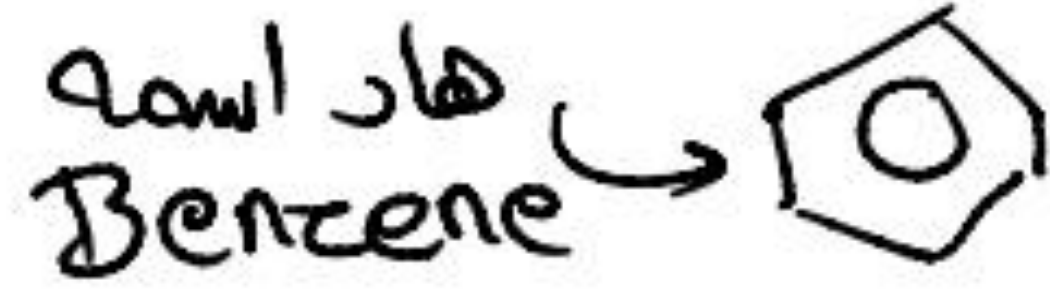
- contain  $4n + 2 \pi$  electrons ( $n=1,2,3\dots$ ) (Huckel's rule: equivalent to an odd number of  $\pi$  electrons pairs in the ring system).

إزًا الوضع تمام ← ولكن بالاضافة لـ rules الأخرى

فكالتنا انه بعد عدد  $\pi$  تاعون ال  $\pi$  منةً بالبتيرين همن 6 ← عرفنا عدد هم هذاً منمش على القاعدة  $4n + 2 \pi$   
 $4 \times 1 + 2 = 6$



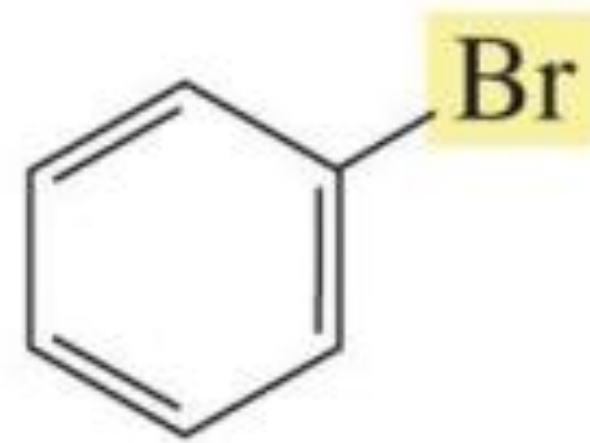
# Naming Monosubstituted Benzenes



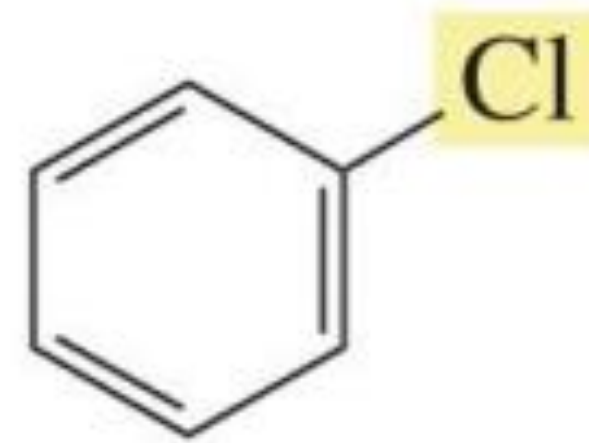
كيف نسميه؟ هل إذا كان المركب بدون أي فرع

Some monosubstituted benzenes are named by **adding the name** of the substituent to "benzene."

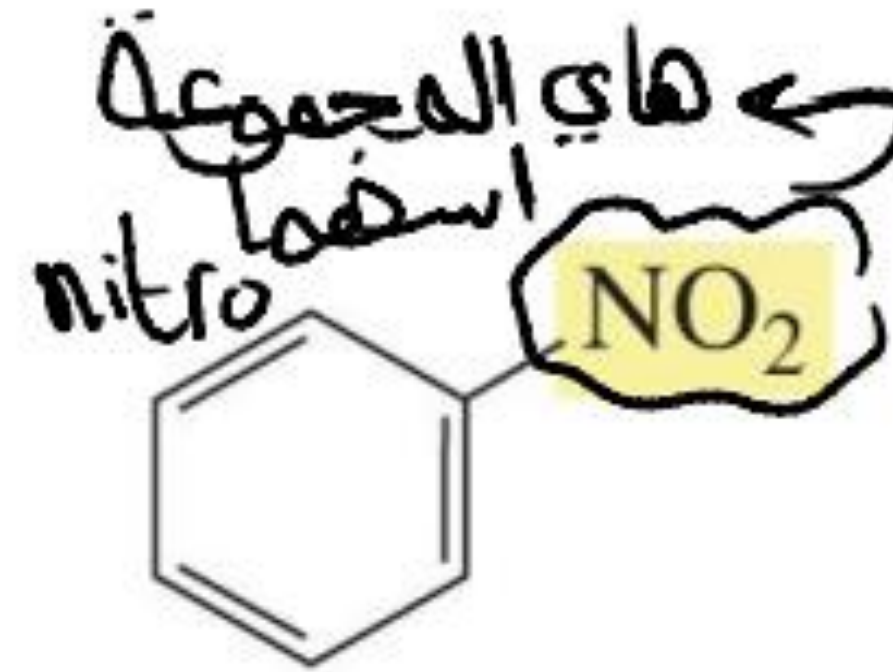
إذا وُجد عليه Mono - substituted يسمى بالطريقة التالية :-



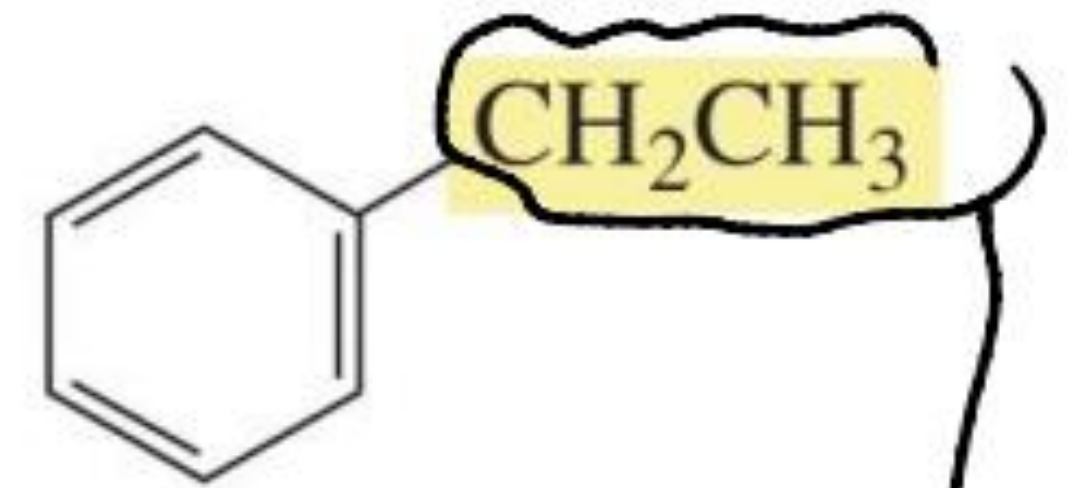
bromobenzene



chlorobenzene



nitrobenzene



ethylbenzene

إذا كان عنا Alkyl (monosubstituent)  
نحسميه as Alkyl benzene

في مجموعات سهل  
تسميتهم مثل X  
منحكي halo benzene



# Naming Monosubstituted Benzenes

بينا حفظهم ن  
لا نهج نستخرجهم

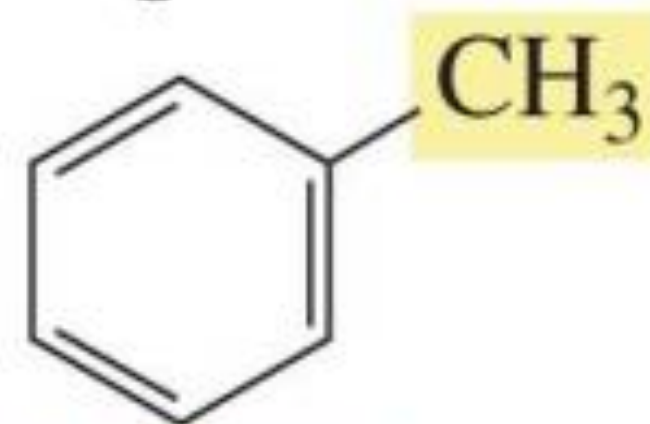
هنا عبارات عن derivatives من البنزين  
الهم Common names

Some monosubstituted benzenes have names

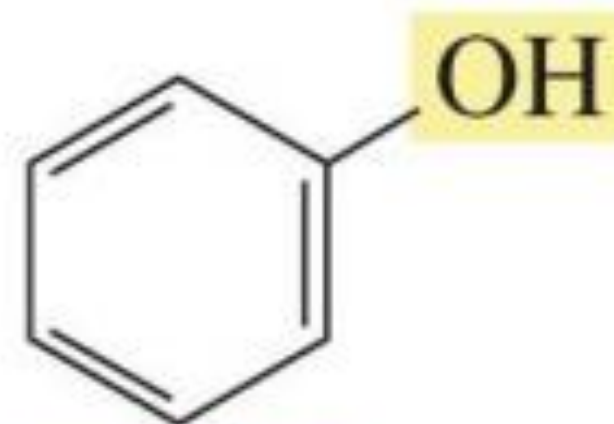
بالتالي IUPAC

as root name

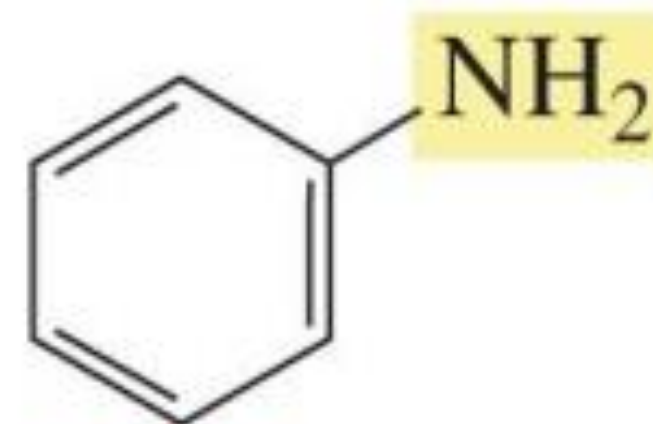
that incorporate the substituent.



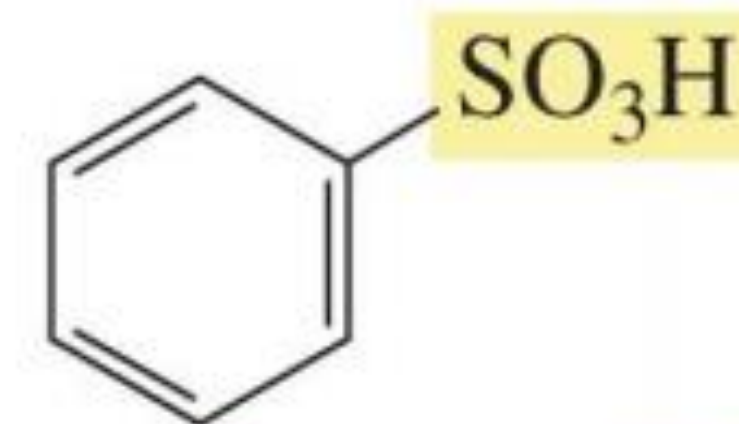
toluene



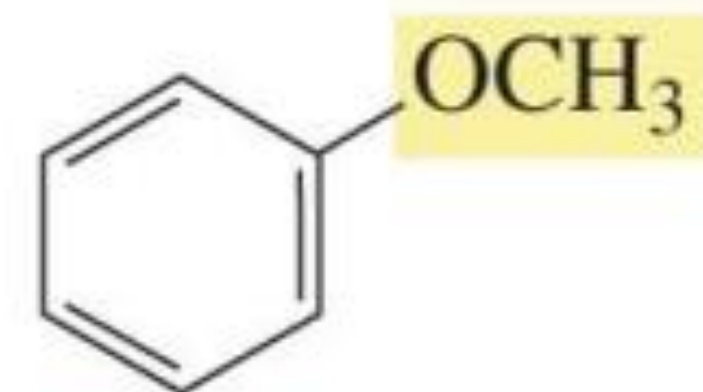
phenol



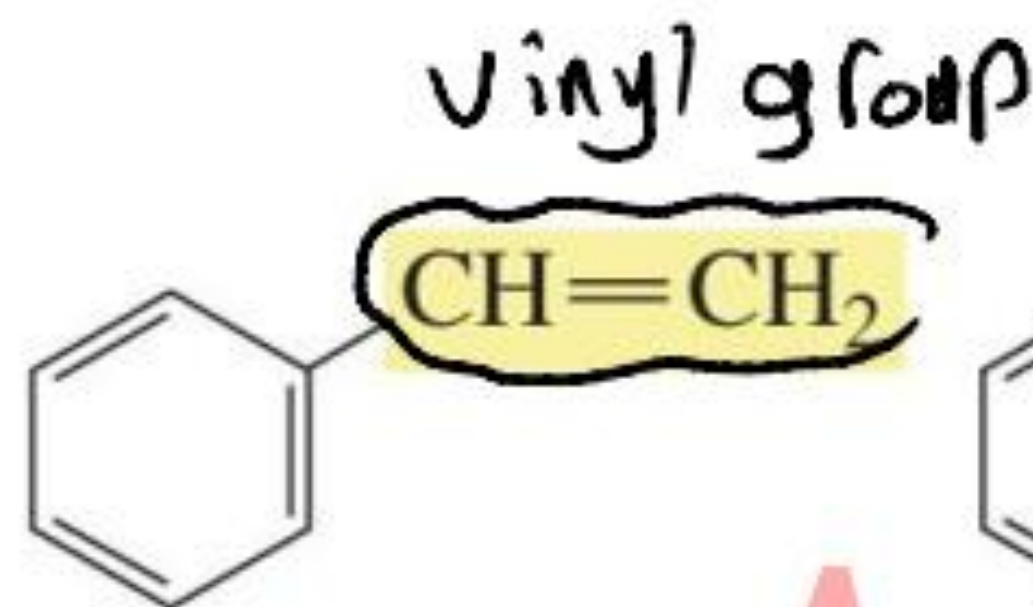
aniline



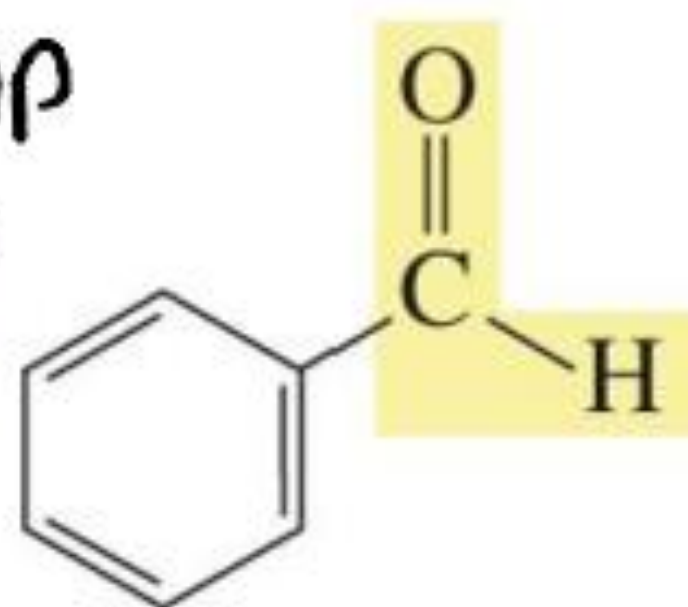
benzenesulfonic acid



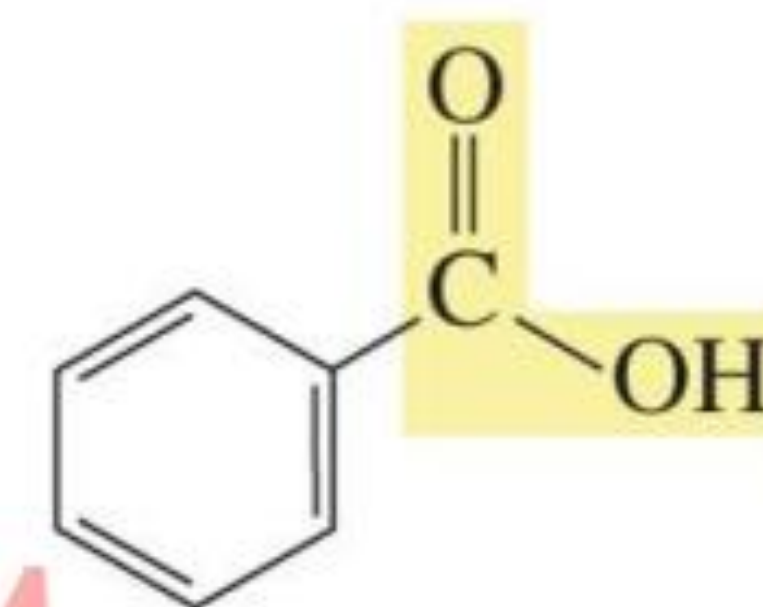
anisole



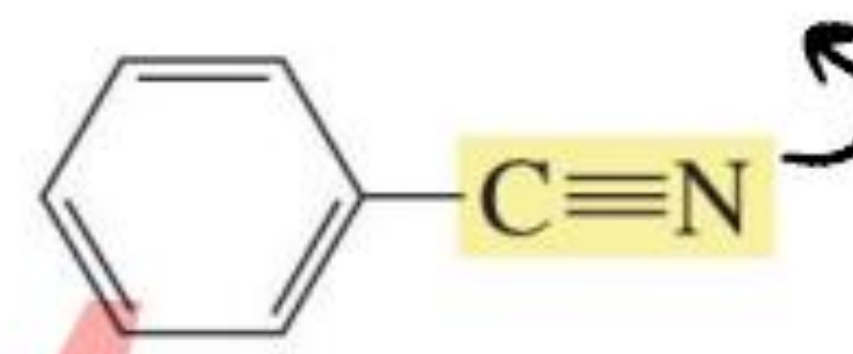
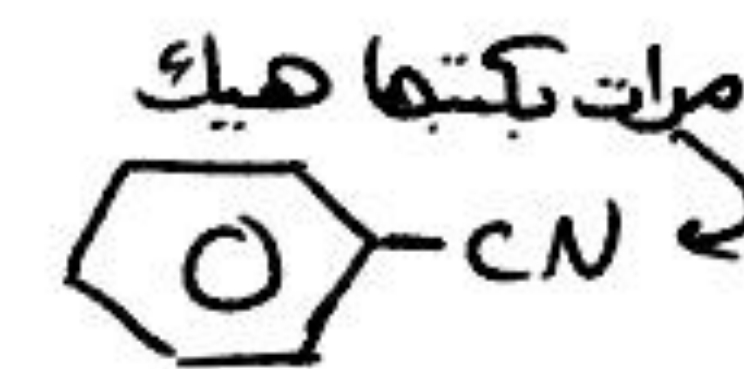
styrene



benzaldehyde

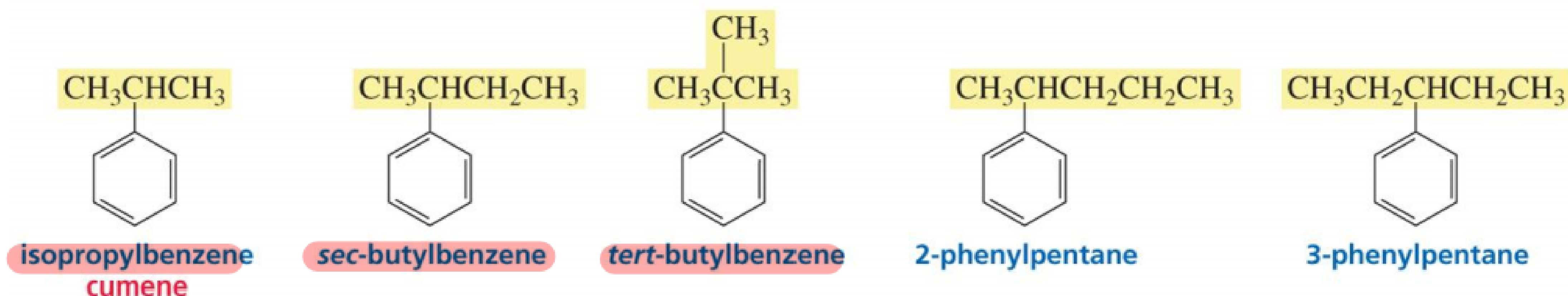


benzoic acid



benzonitrile

# Alkyl-Substituted Benzenes

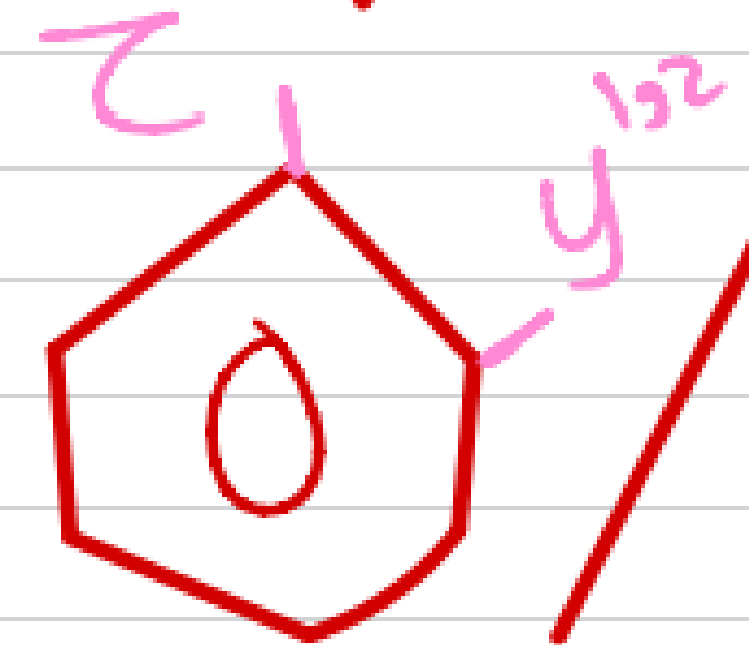
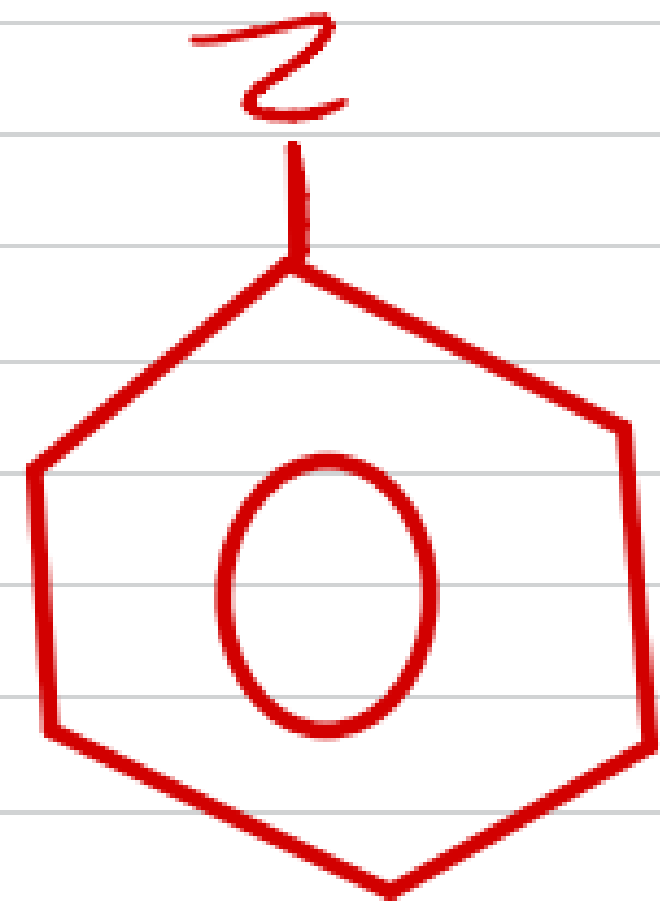


Name as an **alkyl-substituted benzene**  
when the alkyl group has a name.

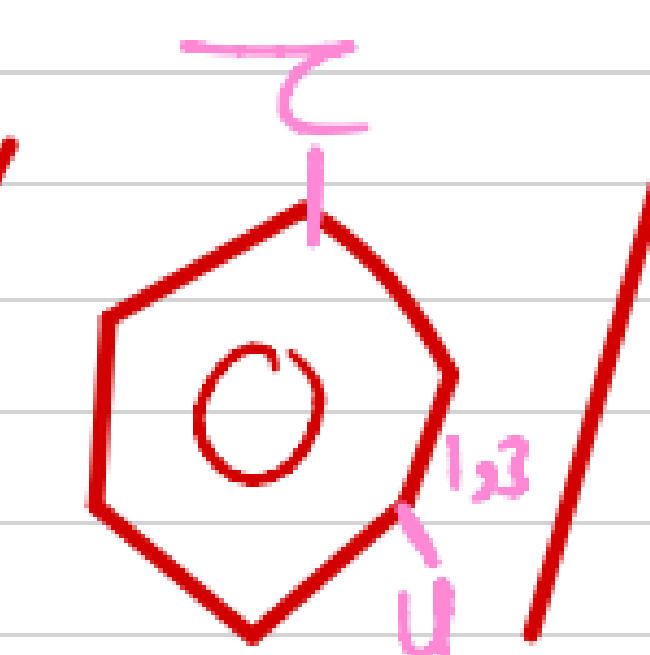
Otherwise, name as a **phenyl-substituted alkane**.

**Toluene** (methyl substituent on benzene) is an exception.





ortho



meta



para

نتيجي عار ال Di-substituted

لو بيدي احما و عار ال other C كم امتقال  
بطلع معي؟

3 امتقالات، اما 1 و 2 / 3 و 4 /  
له هلا لما اجي بيدي استمي برقم ح و برقم  
و لكن في طريقة موجودة في (بعض)

ال Di-substituted Benzene (بعض)

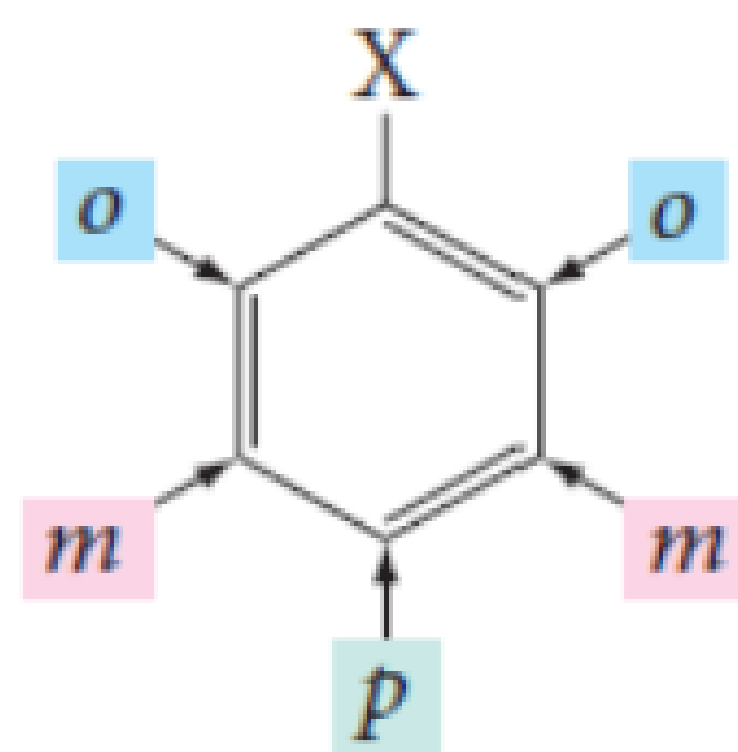
ما بيستخدمها بال Tri و لا بيستخدمها  
بال Cyclohexane و لا بال other molecules

\* اذا كان العلاقة بين ال Substituted (1 و 2)  
جي ortho (o) (o)

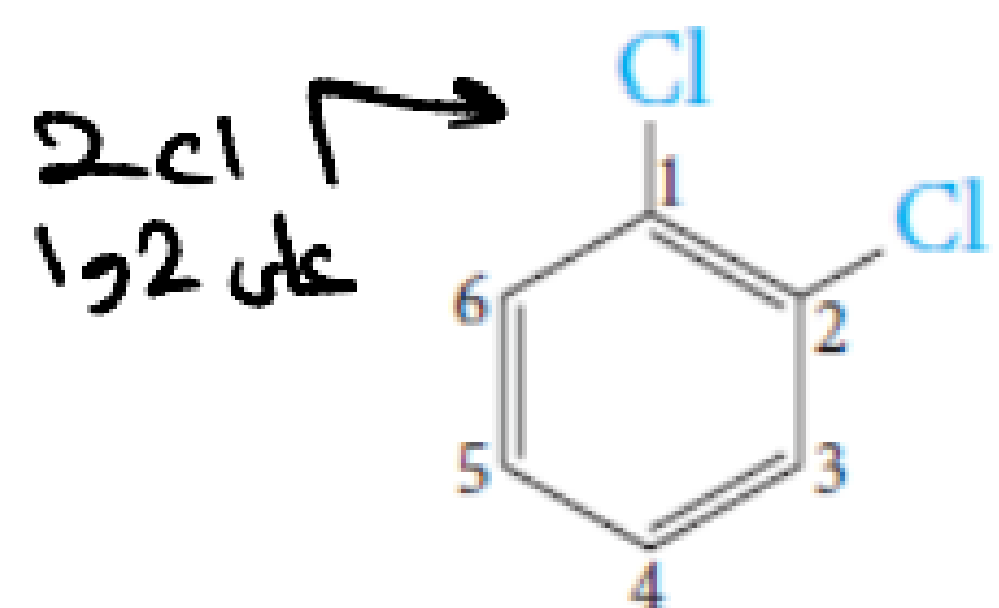
اذا 1 و 3 ~ meta

1 و 4 ~ para

When two substituents are present, three isomeric structures are possible.

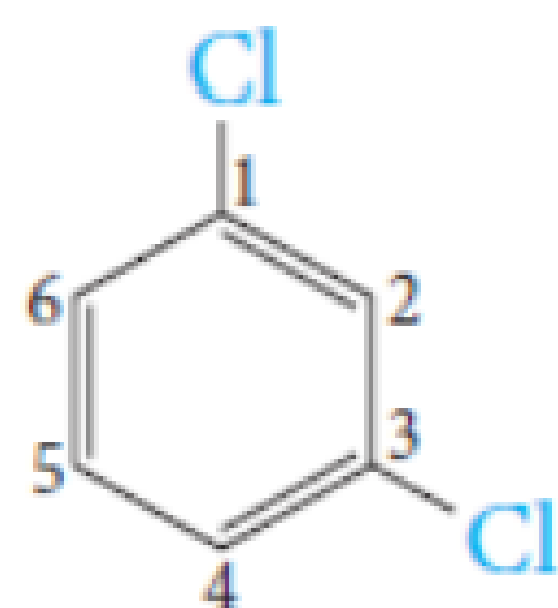


Specific examples are

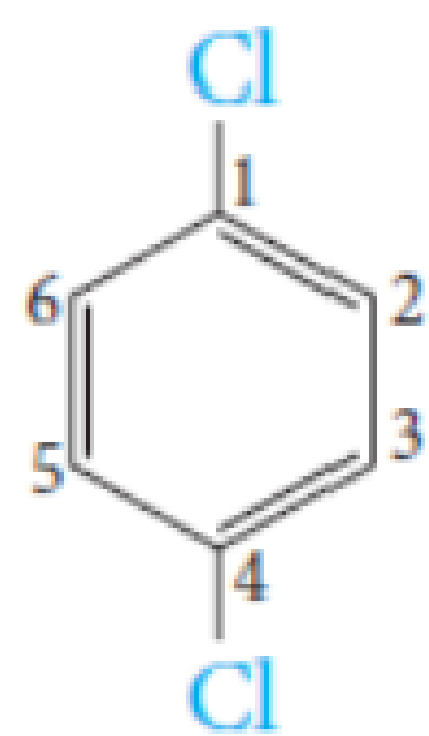


Position

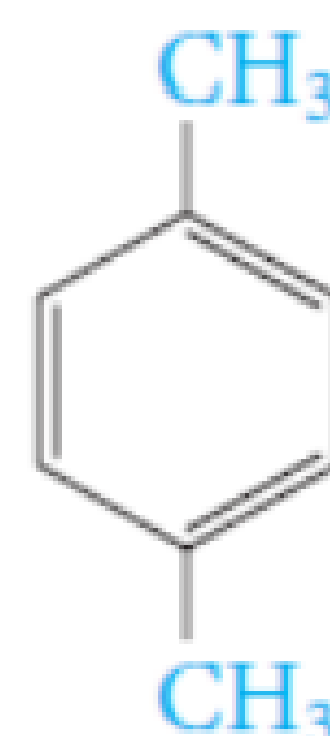
*ortho*-dichloro-  
benzene



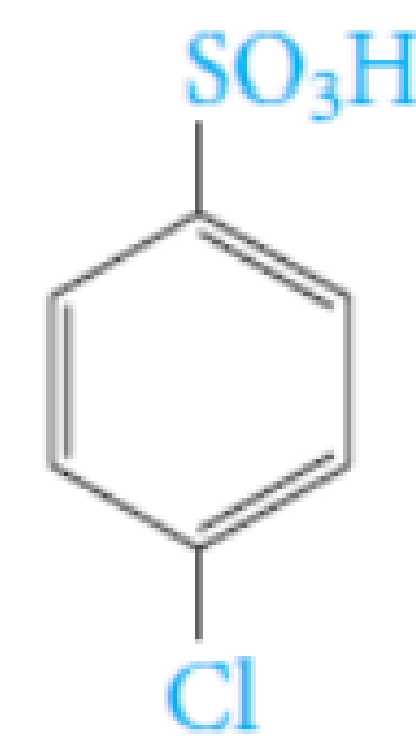
*meta*-dichloro-  
benzene



*para*-dichloro-  
benzene



*para*-xylene\*\*



*para*-chlorobenzenesulfonic acid

# كيف ندي اسم المركبات اللي

فيها Di or Tri substituted

اول شي بدك تسأل نفسك سؤال :-

هل في جزء من المركبات اللي حفظناهم  
(عشان نستخدمهم as foot name) ؟

هاد عبارة عن  
Substitution  
لها ethyl  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>  
موقعها 2



aniline  
هاد هو الاسم  
الاستاذ للمركب

يعني فلينا نشوف هاد المركب

هل في مركب اهدنا

قبل كان خياله NH<sub>2</sub>

او خياله

(من ال derivatives فقط)

بي في NH<sub>2</sub> اسم aniline

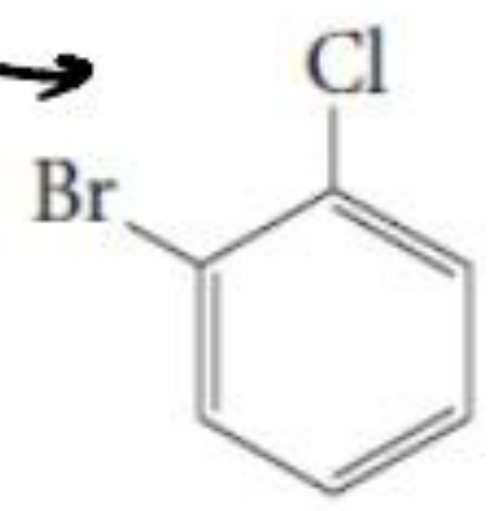
ال aniline عبارة عن foot name  
إذ هو الاسم الرئيسي

إذ لا نسمي الحلقة :

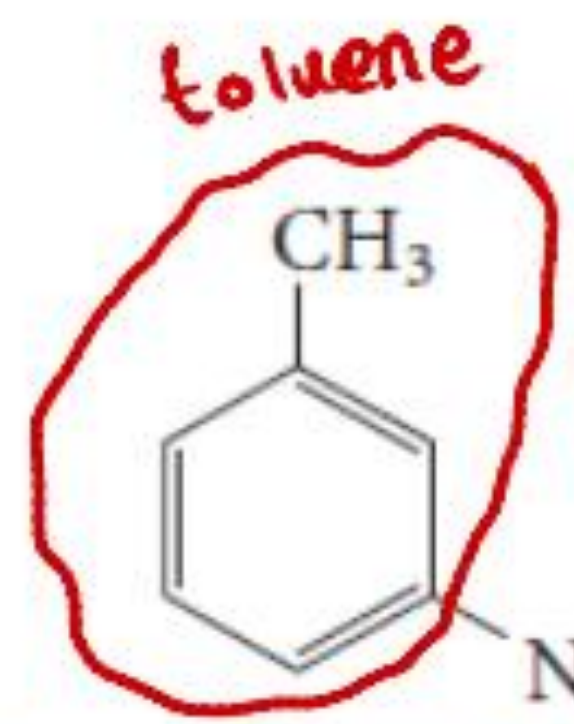
orthoethyl aniline or 1-ethylaniline



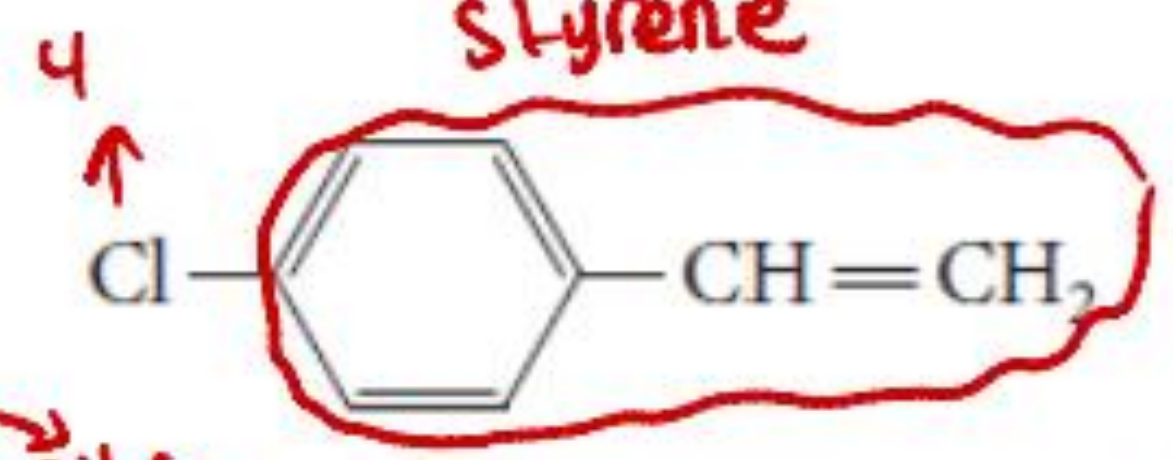
\* مو شرط يكون عندي المجموعات الرئيسية التي بتعطيني ال root name



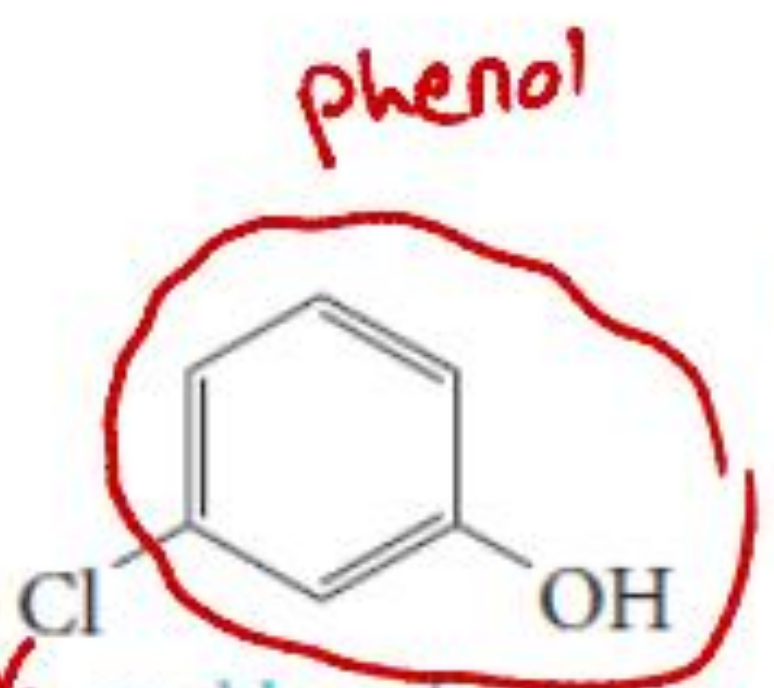
*o*-bromochlorobenzene  
(note alphabetical order)



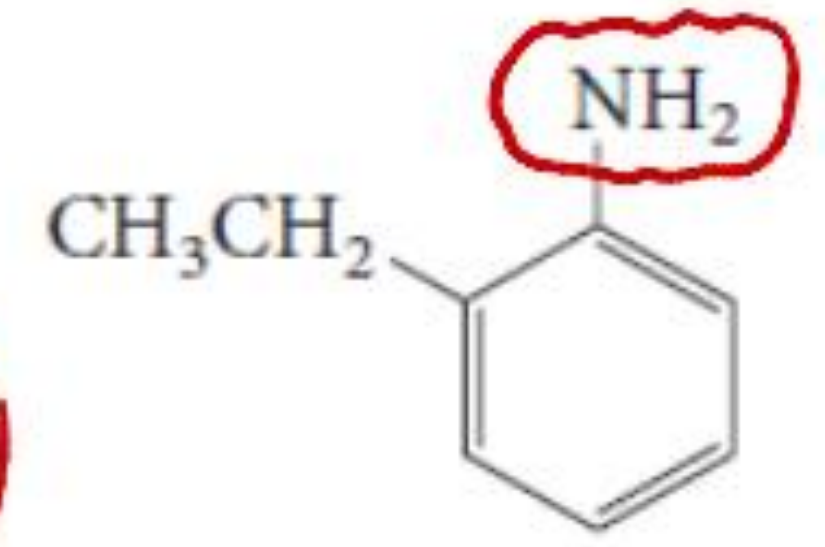
*m*-nitrotoluene  
↓  
meta



*p*-chlorostyrene  
↓  
Para

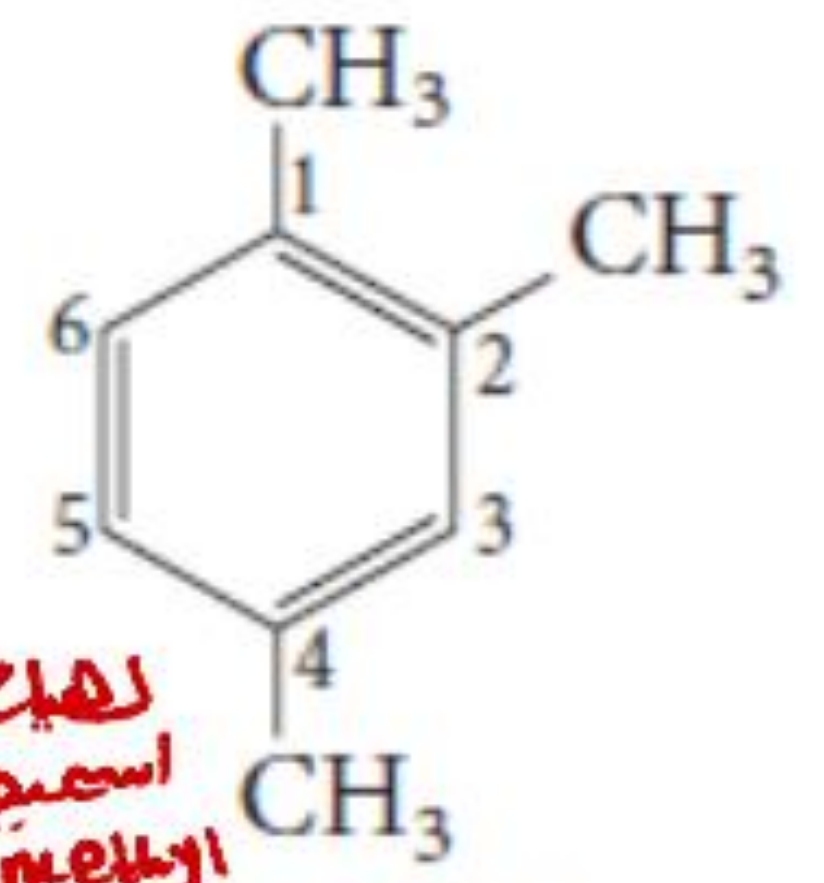


*m*-chlorophenol  
↓  
meta

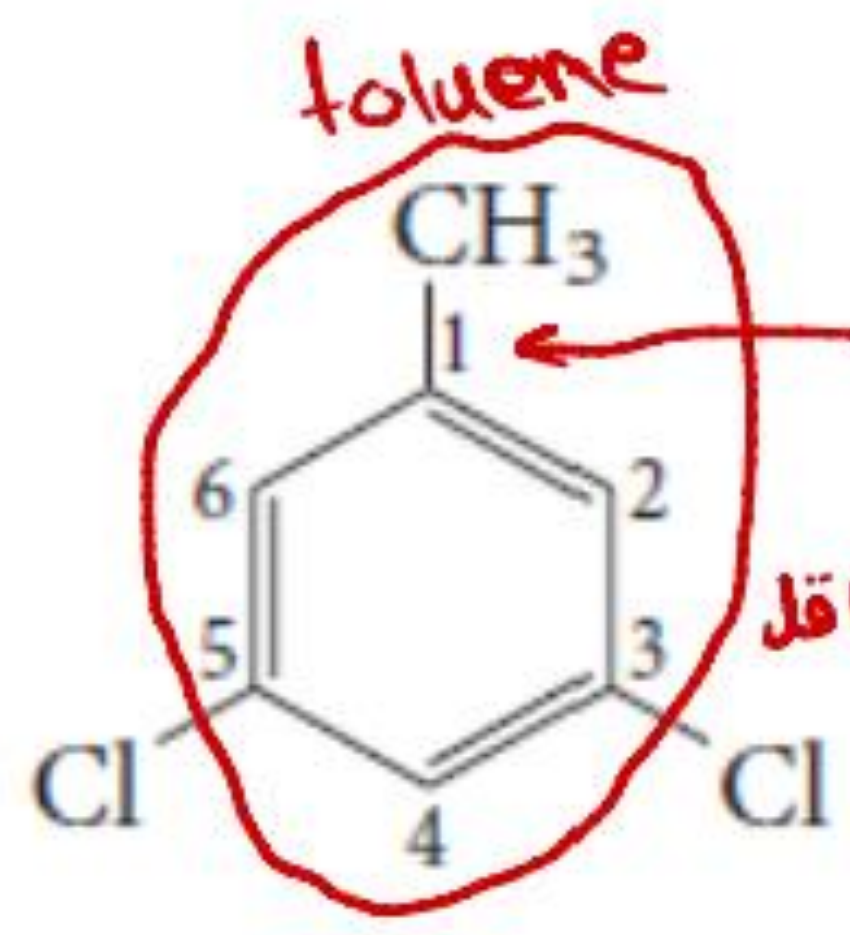


*o*-ethylaniline

إذا فيا عندي له trisubstitued برينه  
منسأل هالنا نفس السؤال .

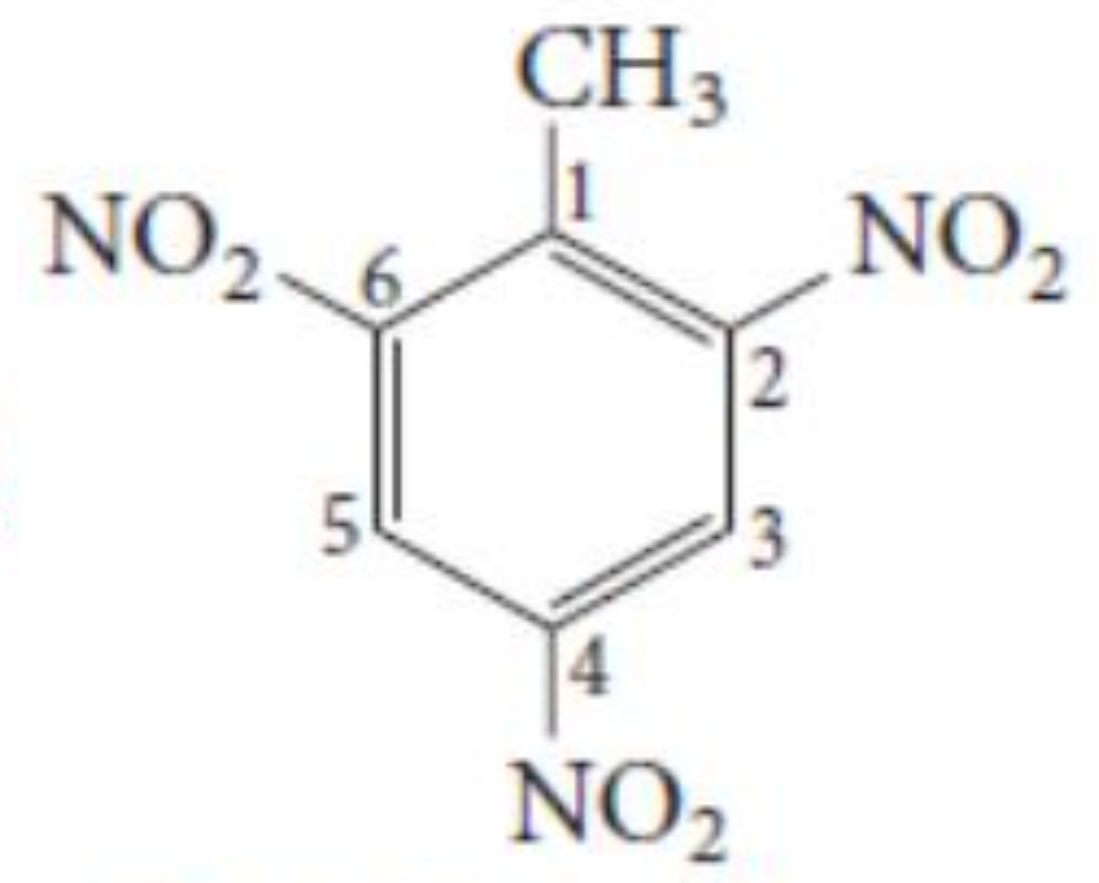


لهينج اسميه as methyl  
1,2,4-tri-methylbenzene  
انا هون صبح عندي و CH  
بـ عندي متلها 3 هولا  
ما يقدر احكي toluene و هالها  
المethyl و methyl و الثلاث الم  
نفس الاولوية



3,5-dichlorotoluene

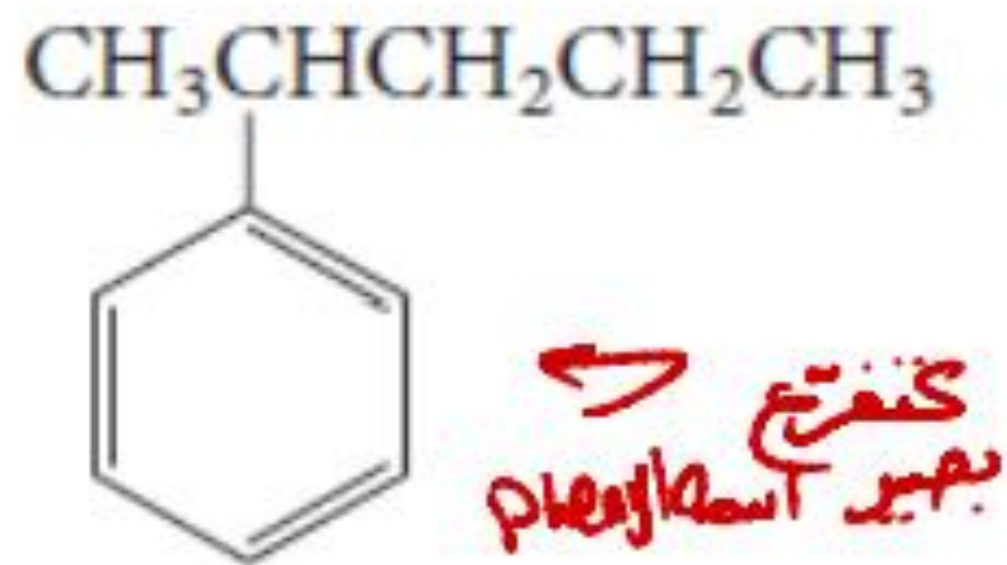
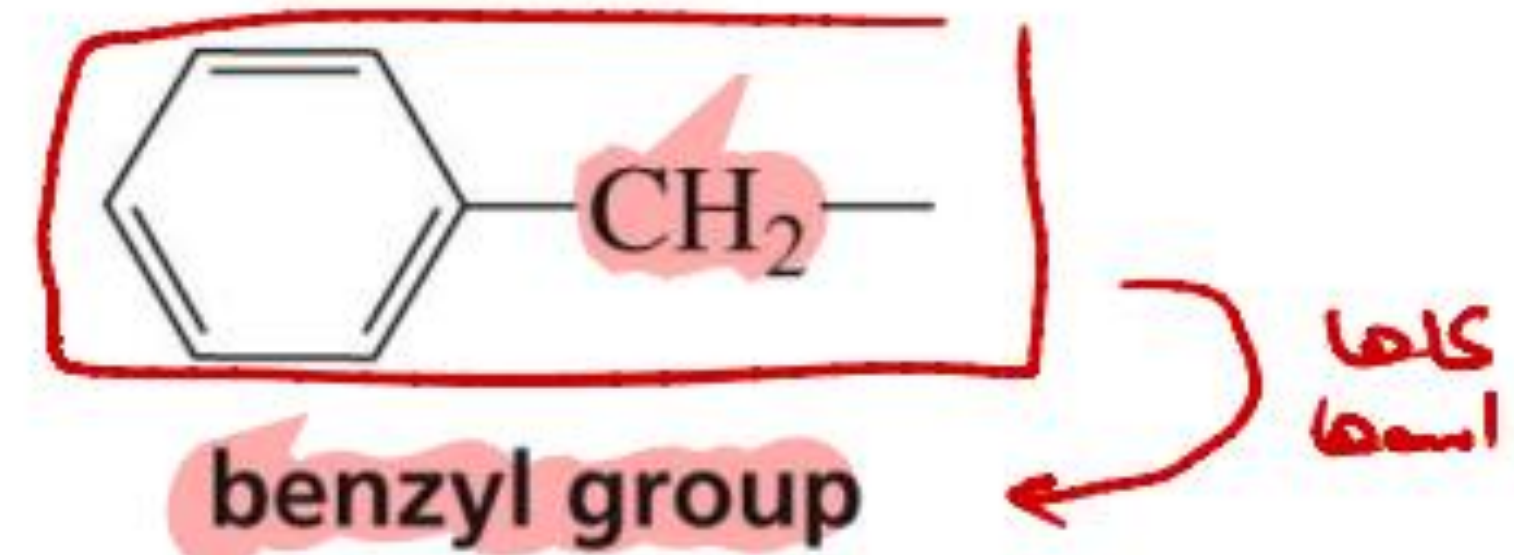
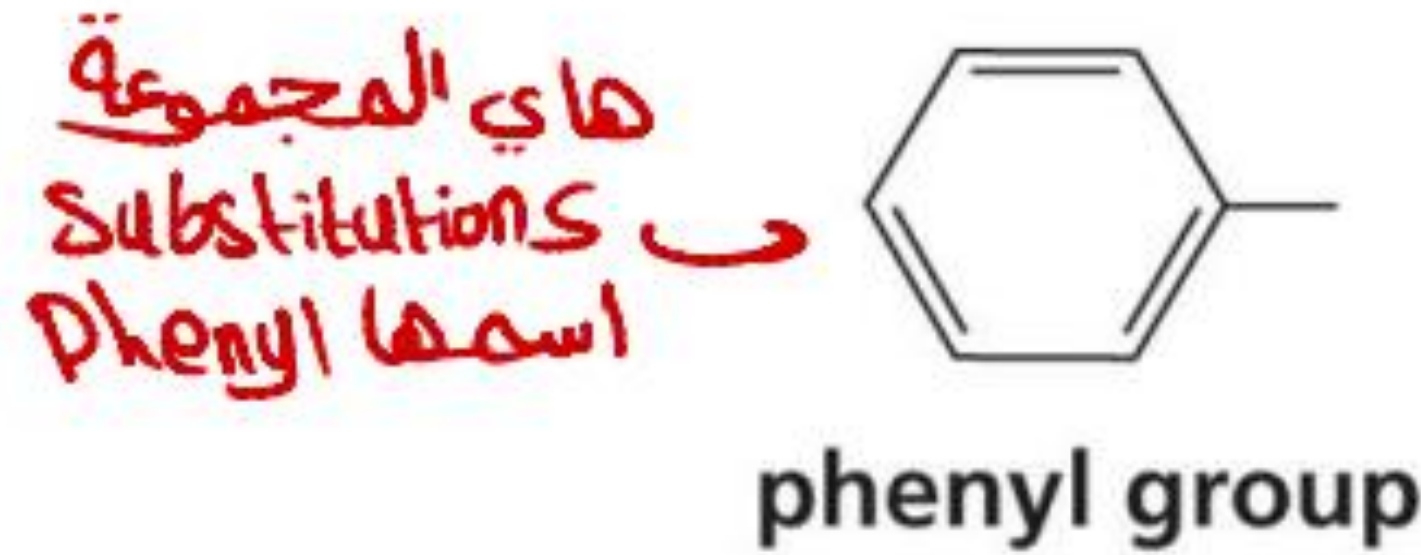
والها  
لح يكون  
رقم 1  
لـ بعدين  
صنعت عن اقل  
رقم لا فرج



2,4,6-trinitrotoluene  
(TNT)

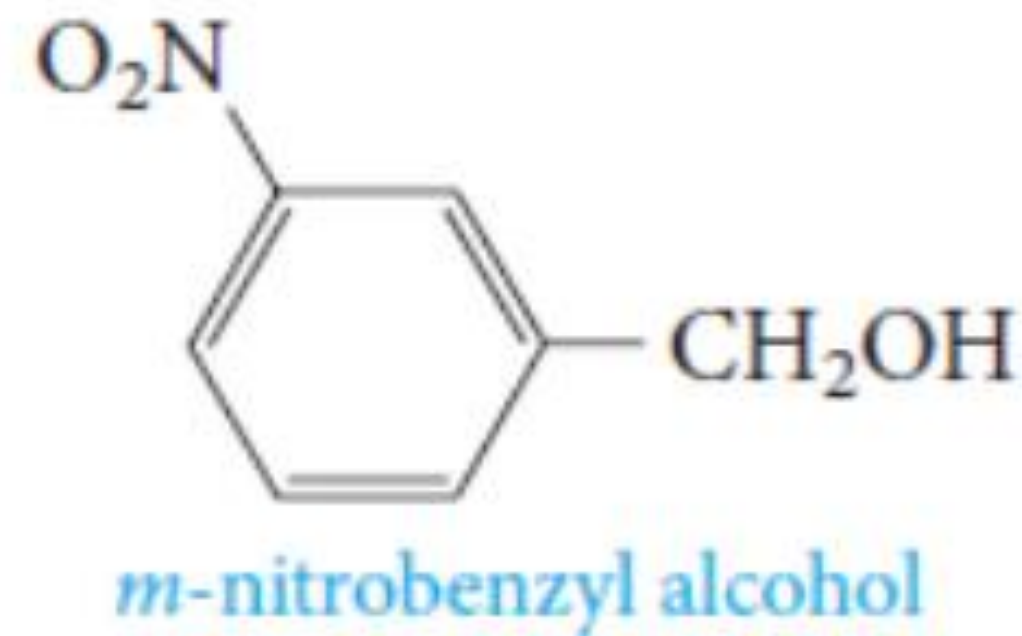
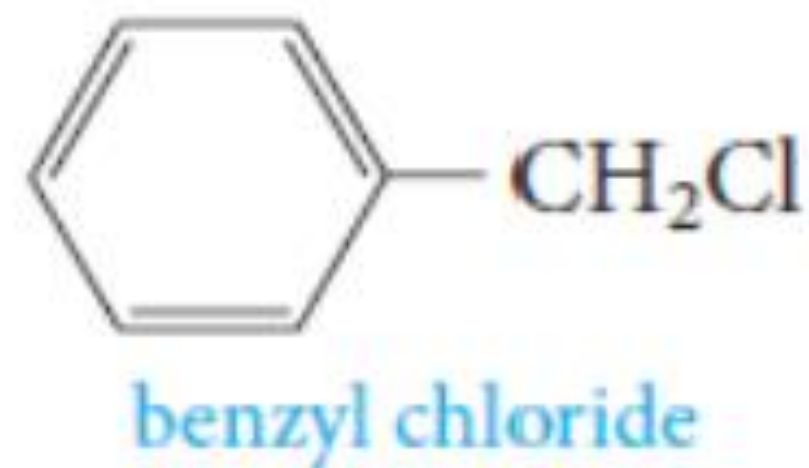
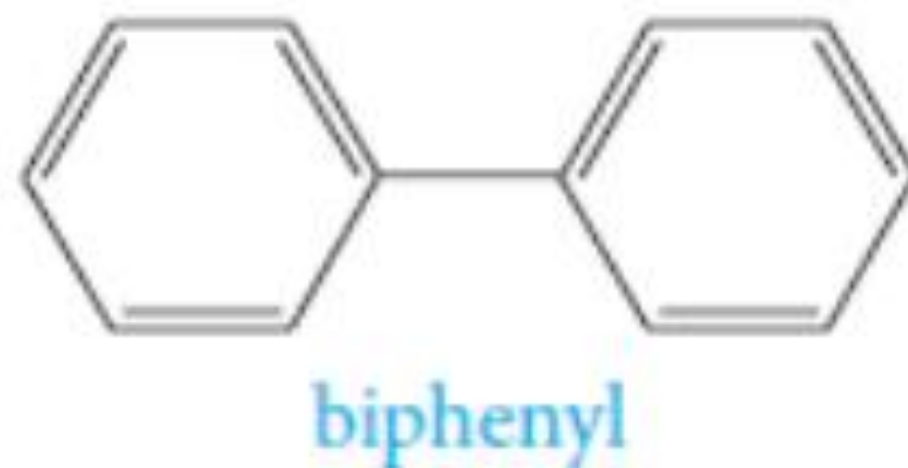
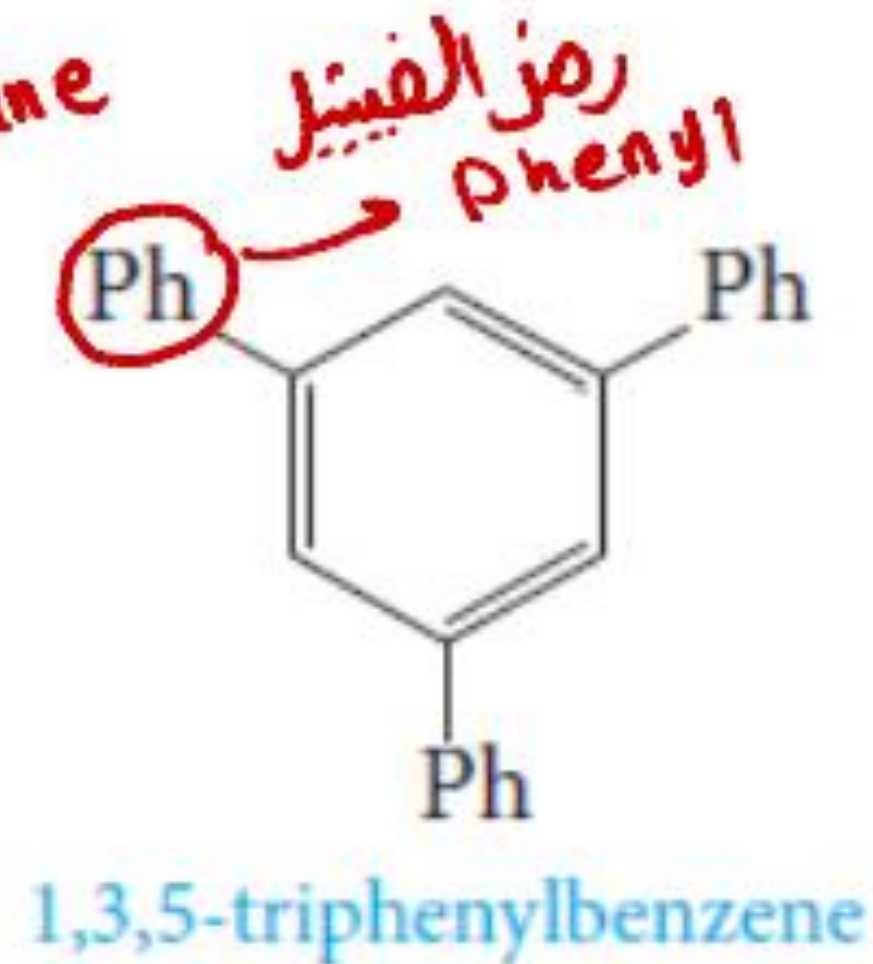
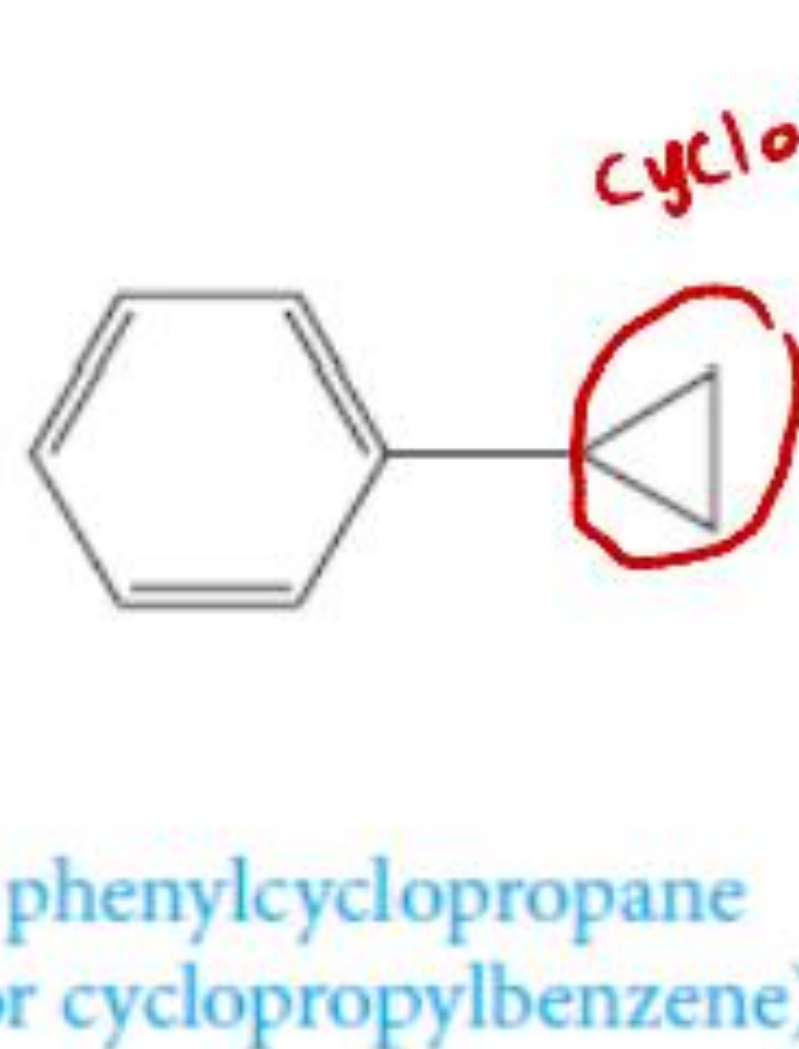


# Phenyl and Benzyl Substituents



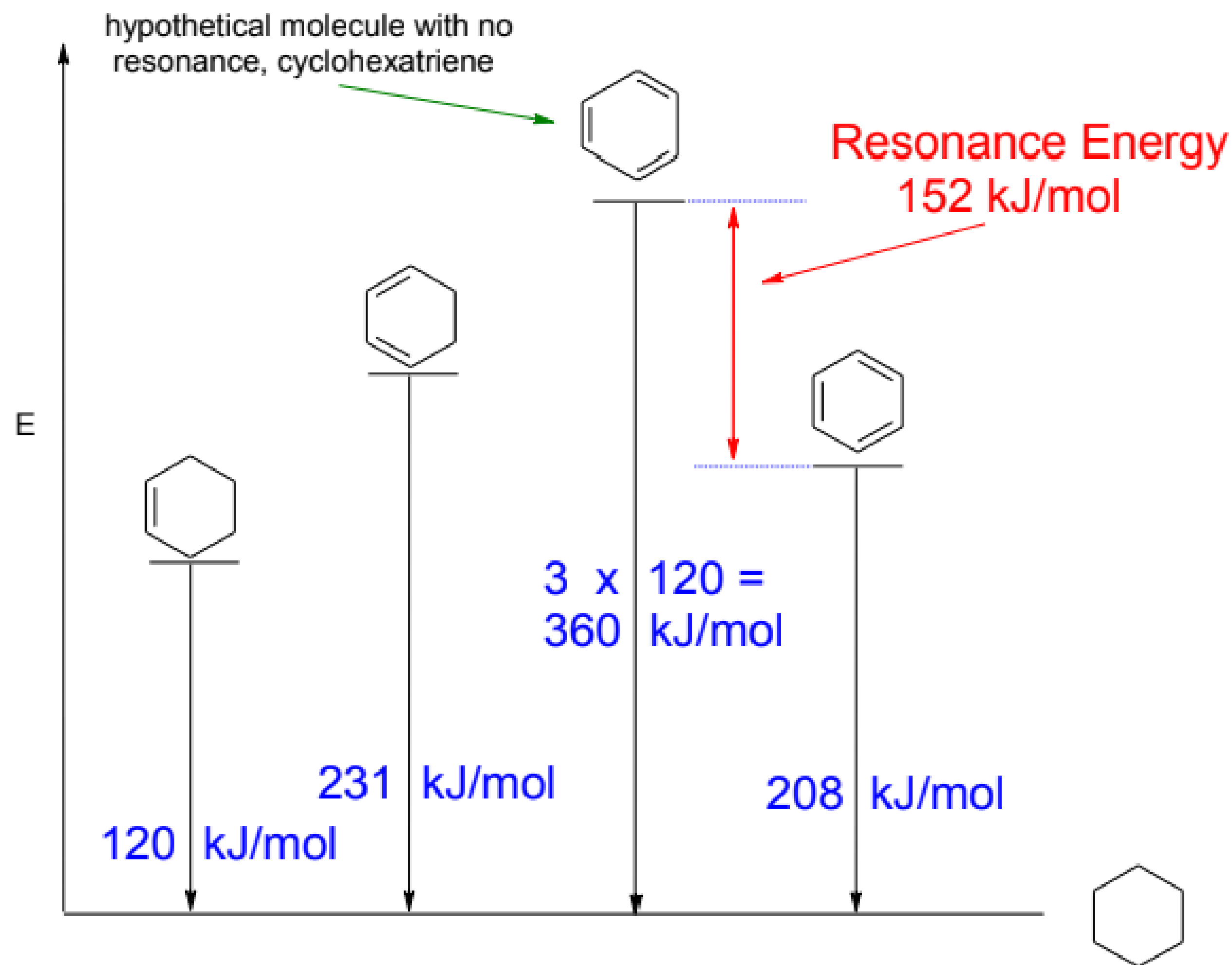
او منقدر نسميها Alkane ونعتبر البنزين فرع

2-phenylpentane  
(or 2-pentylbenzene)



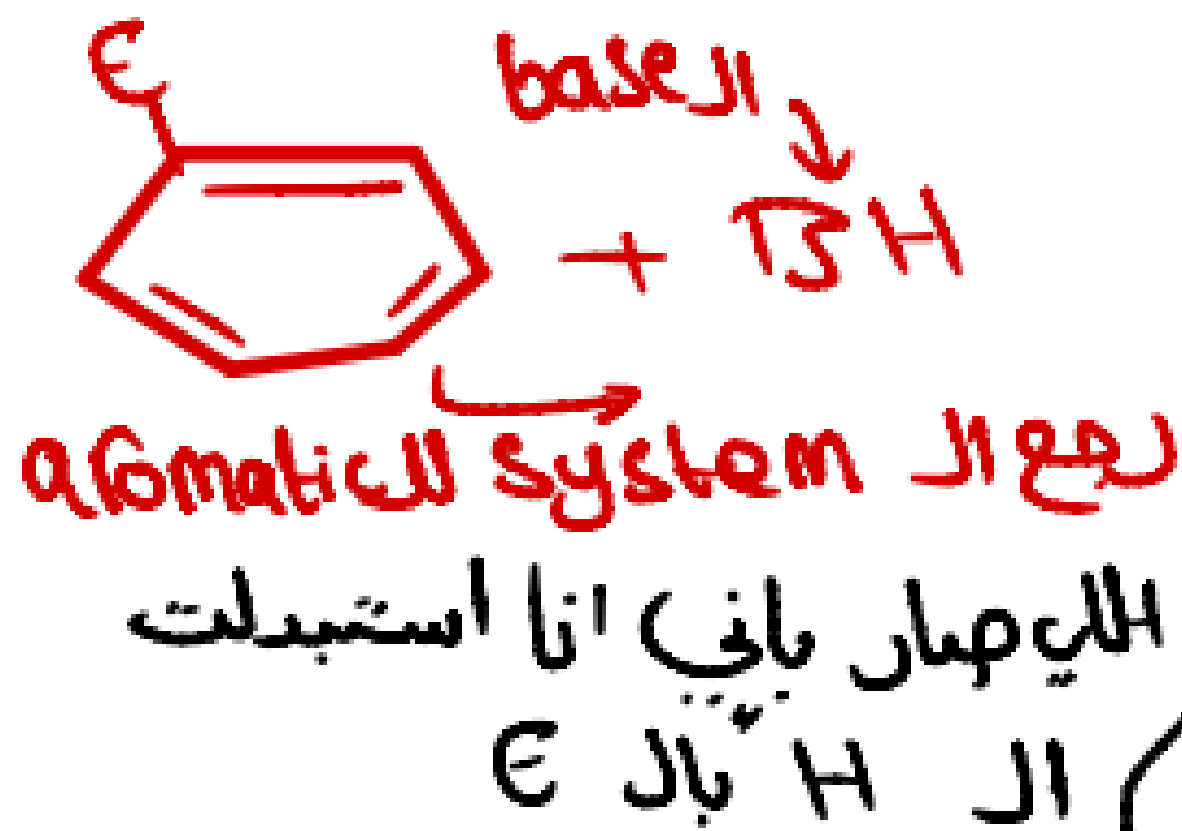
# Resonance Energy

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.





الناتج رح يكون كالتالي :-

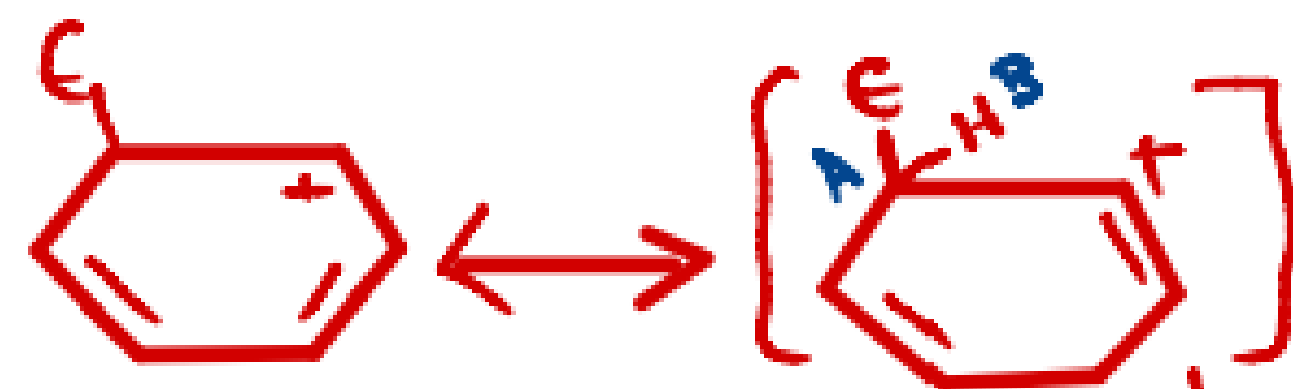


از هاد التفاعل عبارة عن  
 فطوتين :-

1- لازم توفرني  $E^+$  (good)  
 بحيث يجس حلقة البنزين  
 انها تتفاعل، فرح يتم ال  
 addition

2- وبعدين باجفنا elimination  
 لا ال  $H^+$  بال ال  $e^-$  و  
 بدفلم عار الحلقة فنجهل  
 عار حلقة البنزين عليها  $E^+$

ليه هو نوعًا ما Stable؟  
 تعون الفكرة لفكرة resonance  
 انه انا في عندي more than  
 one resonance ممكن اربعة هم  
 لها ال benzenium ion



لهاد ال intermediate  
 يعتبر non-aromatic

ليه مت aromatic؟

1- لانها ما وامتقت قاعدة (Huckles)  
 فالمفروض يكون عندي  $(6\pi e^-)$   
 هون انا عندي  $4\pi e^-$

2- ال C (A) المتصلة بال E عاملة 4  
 روابط يعني تفجينا  $sp^3$  فحب  
 tetrahedral بطل في عندي  
 planarity

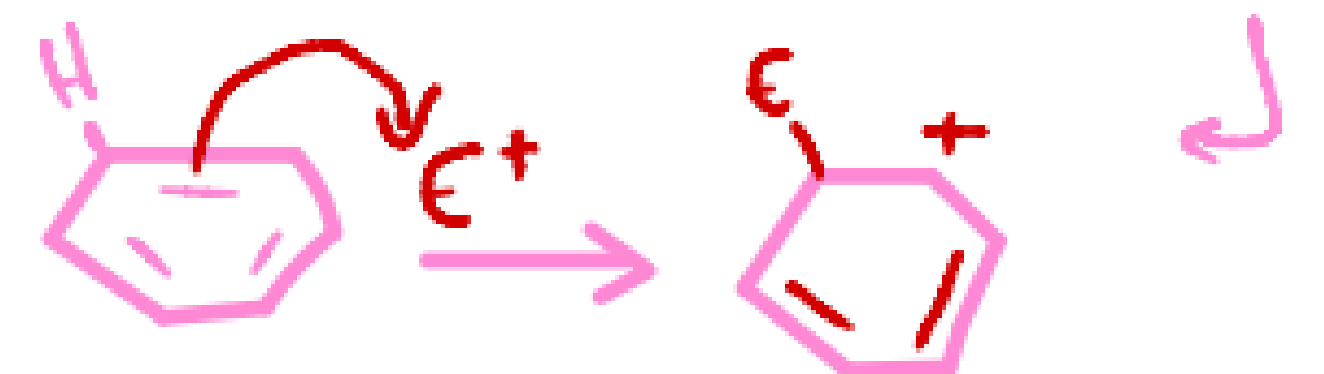
طيب شو الحل، كيف ارجعها ل aromatic؟  
 لو اقدت ال  $H^+$  و اقدتها  $H^+$  و حبت  
 اي base هين ما كانت وشوما كانت قوتها،  
 ال  $H^+$  اللي اقدتها اقدت انا الكترولانها و دقلتم  
 هو ال ring

مكننا انه المركب يكون aromatic  
 بشروط، ومكننا كان انه ال  
 extra بتعطي aromaticity  
 Stability.



ليه مكننا انه هاد التفاعل ما رح يمشي  
 ليه انا تفاعل ال addition للبنزين ما رح  
 يمشي بسهولة، لانه المركب ما يجب  
 يخس ال aromaticity تاعه

هلا لو انا اجبرت حلقة البنزين ابيار  
 انها تتفاعل و رقت هبتلها  
 electrophile قوي



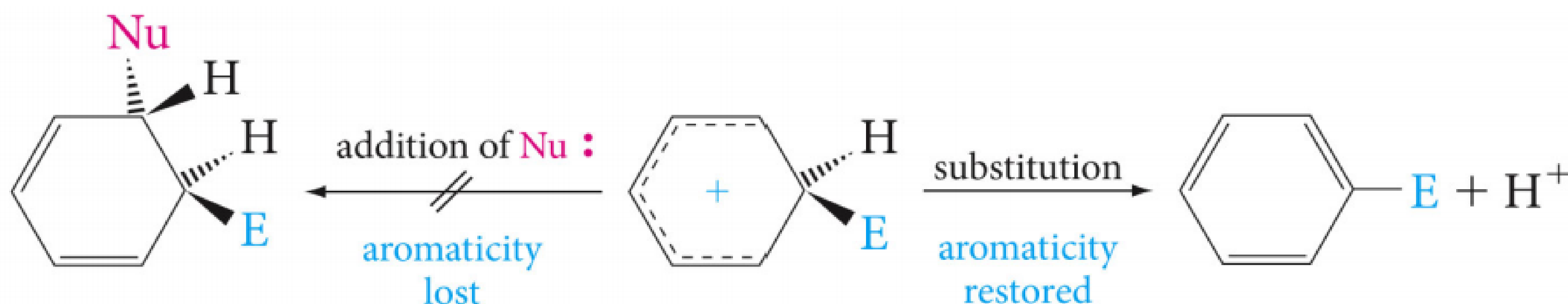
اللي يهين انه ال double bond نتفاجم  
 ال  $E^+$ ، و تهين عملية اضافة عار  
 وحدة من ال C

ليه ال carbocation اللي نتج اللي يطلق عليه  
 اسم ال benzenonium  
 ليه يعتبر نوعًا ما (Stable)

# Resonance Energy

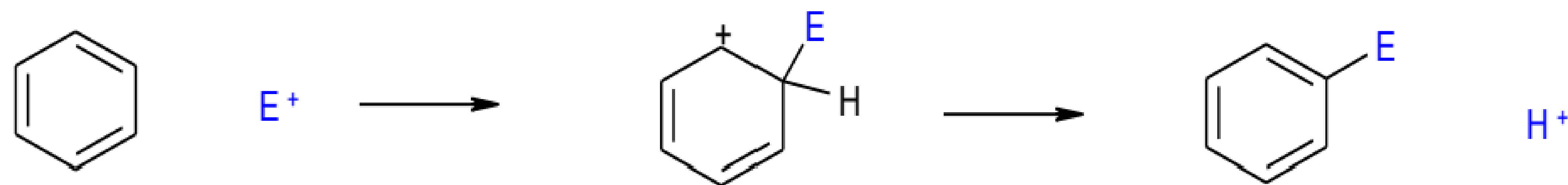
The large resonance stabilization energy seen in aromatic compounds results in two effects on their chemical reactivity:

- 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.

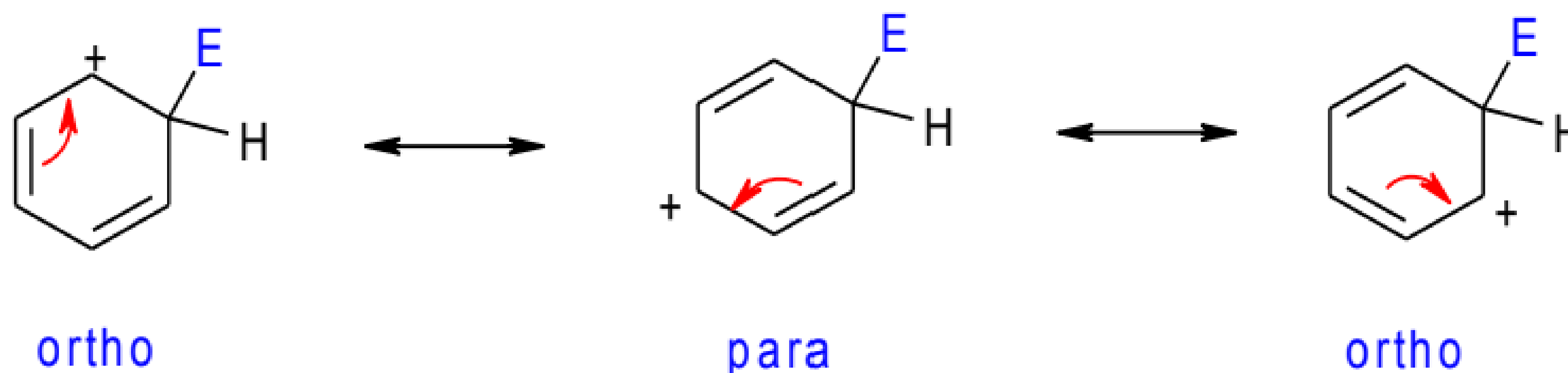


# Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution (EArS)

In general all EArS reactions proceed by the same mechanism:



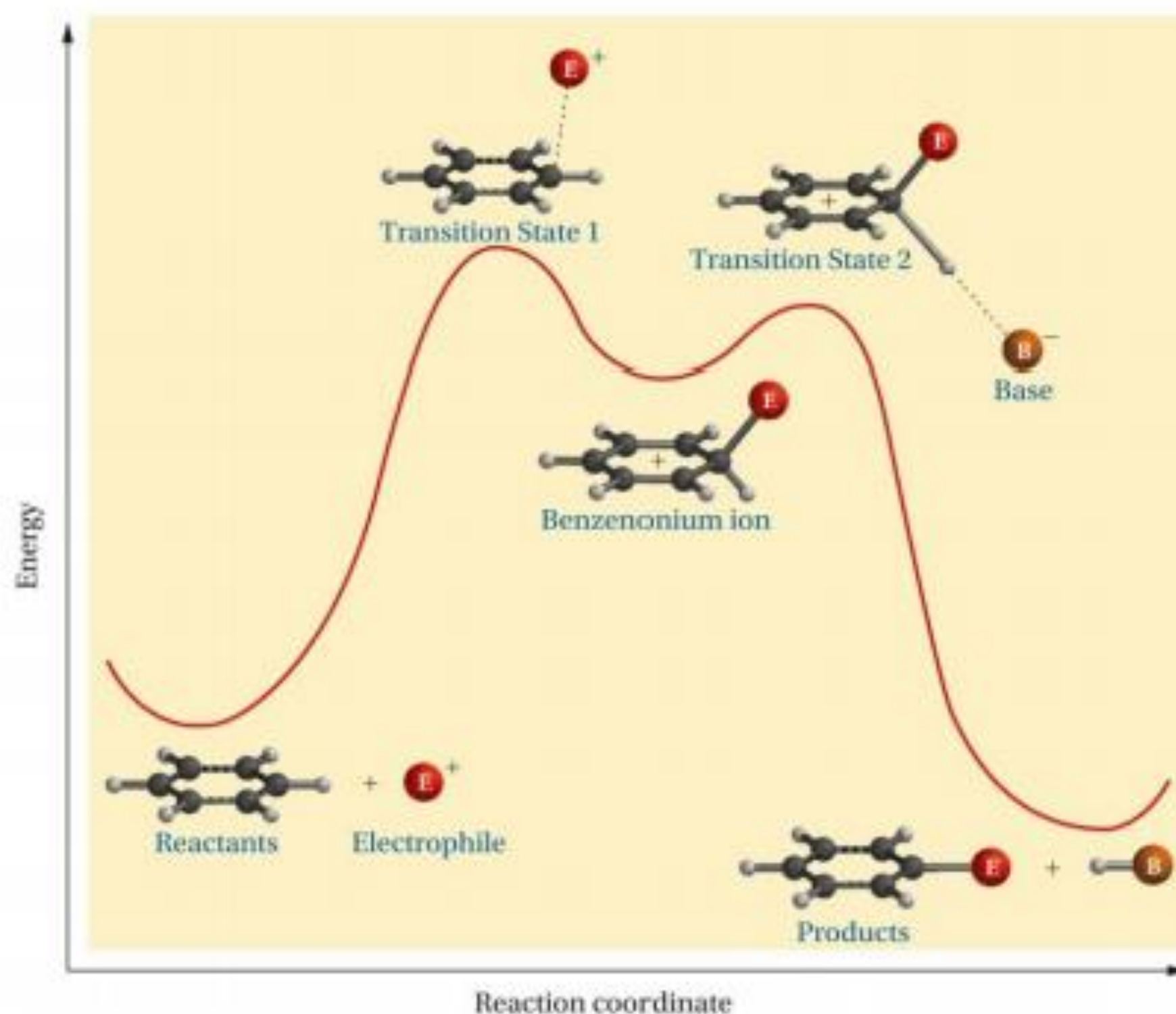
benzenonium ion  
(a carbocation)



Benzenonium resonance structures

# Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution (EArS)

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



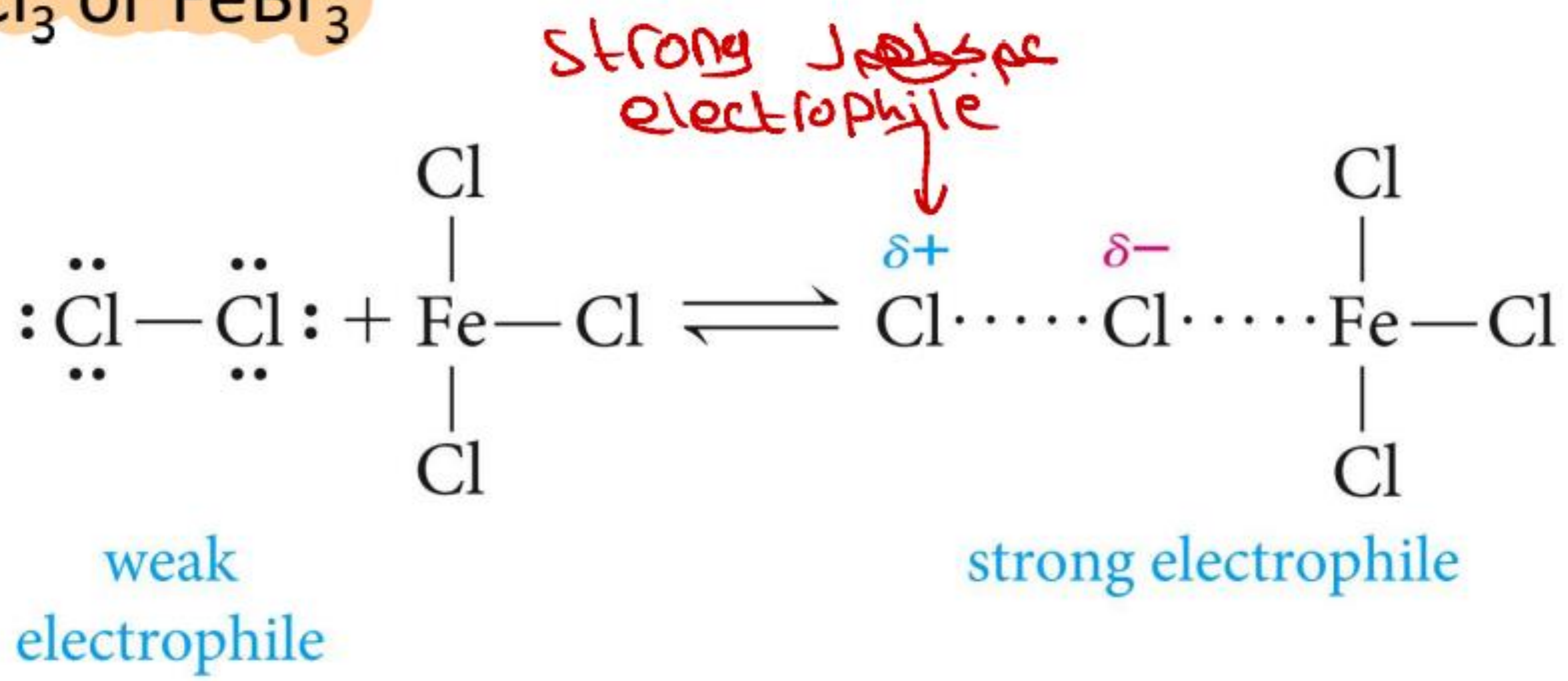
The formation of the carbocation is the rate determining step as it takes energy to break the aromaticity.



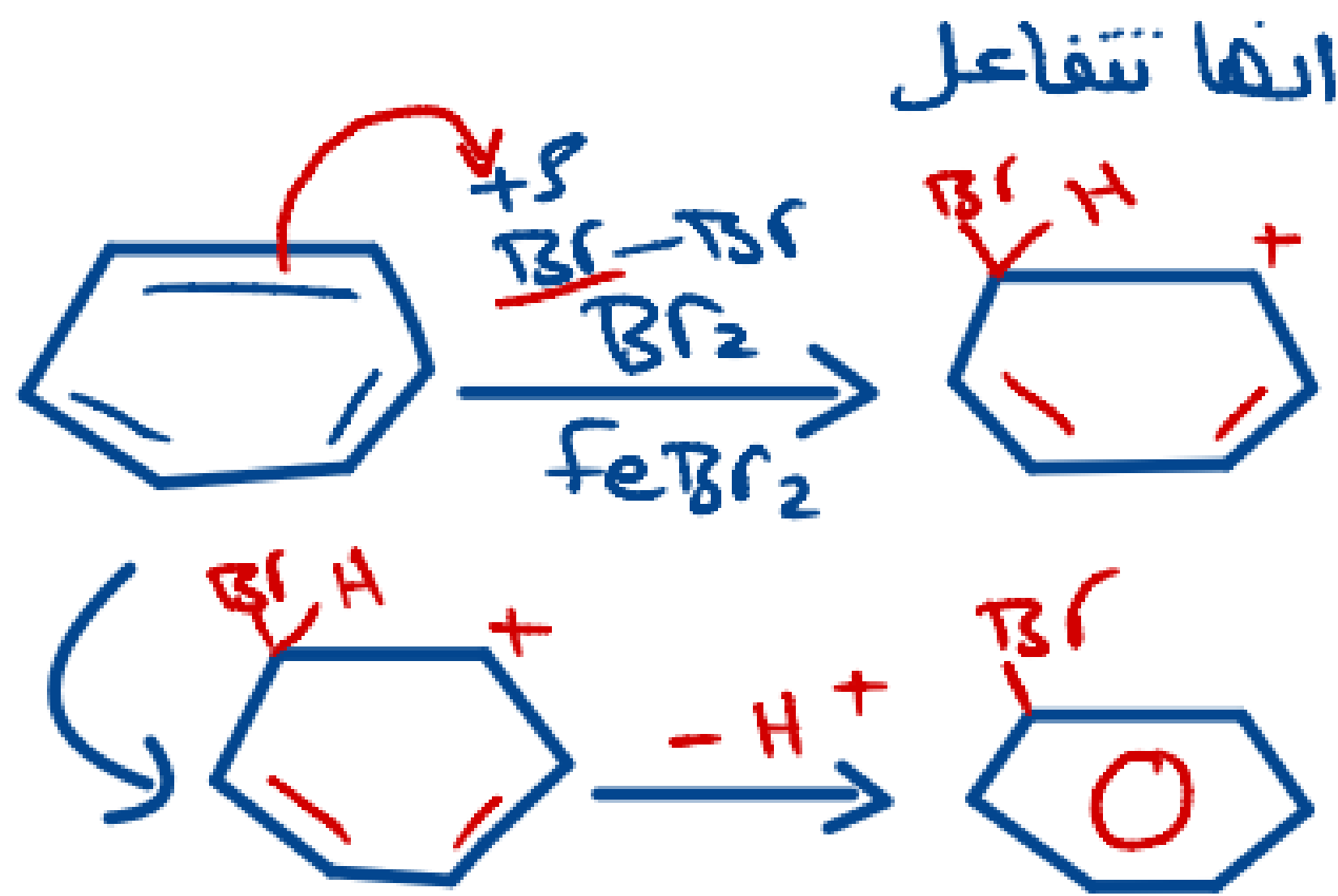
\* في عنا مجموعة تفاعلات  
لازم نعرفهم بالنسبة  
كاملة البترين

# ① EArS - Halogenation

- Cl<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub> 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<sub>3</sub> or FeBr<sub>3</sub>



بهيروفا عندي كره  
 عيبره كثير، لذلك  
 هون حلقة البنزين رح تجبر



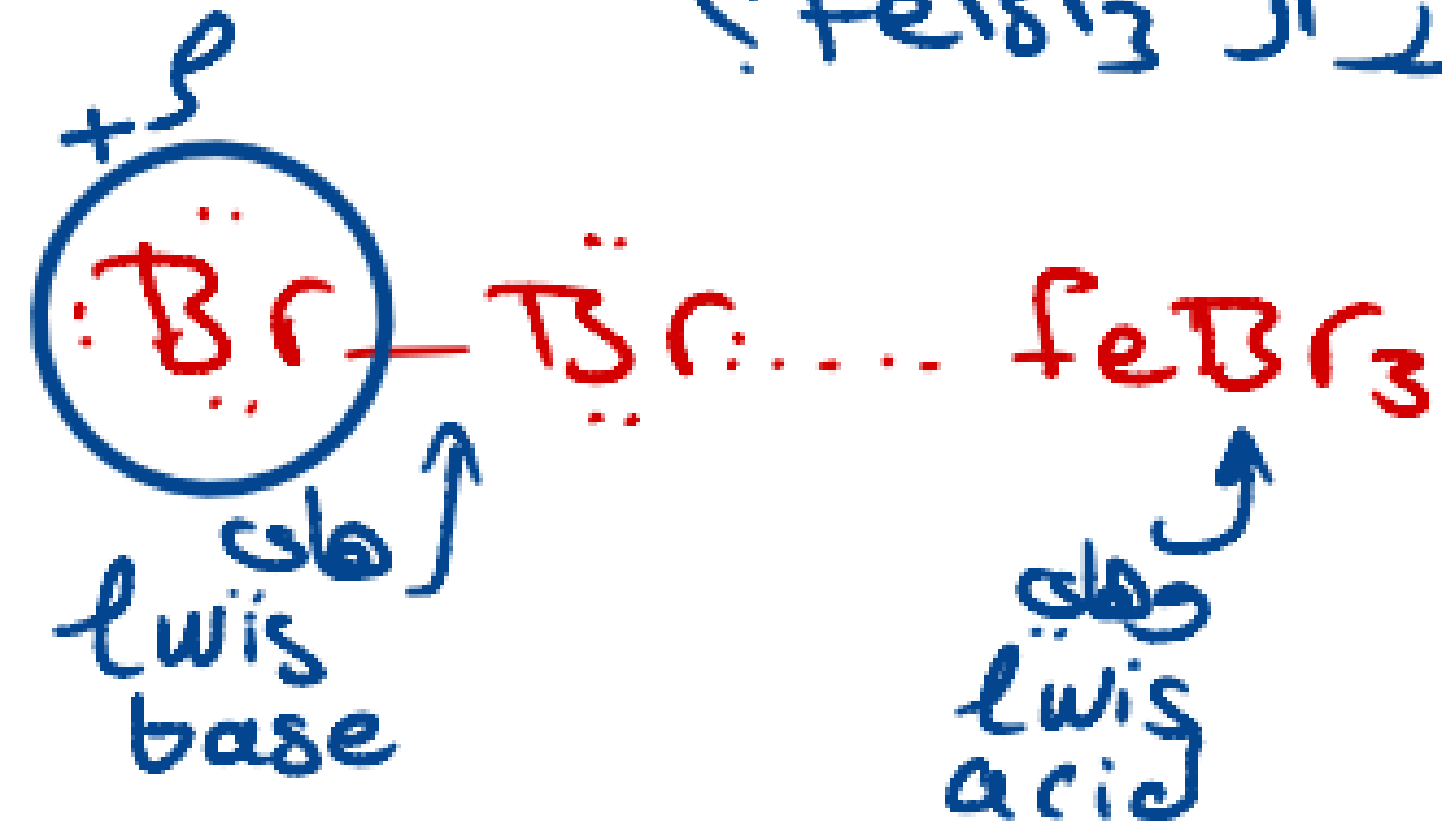
تتم اضافة ال Br وبعين ال Br الثانية  
 بتجرب بقا ال H، ويتم فقد H<sup>+</sup>  
 وهيك المركب رجع aromatic  
 (bromobenzene)

امنا حكيما قبل شوي انه حلقة البنزين مع  
 ال Br ما في تفاعل، لكن لو مطيتك Catalis  
 مثل ال FeBr3 رح يتم تفاعل

له التفاعل هو ionization زي الالكين، التفاعل  
 هو استبدال، رح يتم استبدال وهيك من ال H  
 بفض النظر انو وحدة لانه في (symmetry)  
 رح يتم استبدالها بال Br



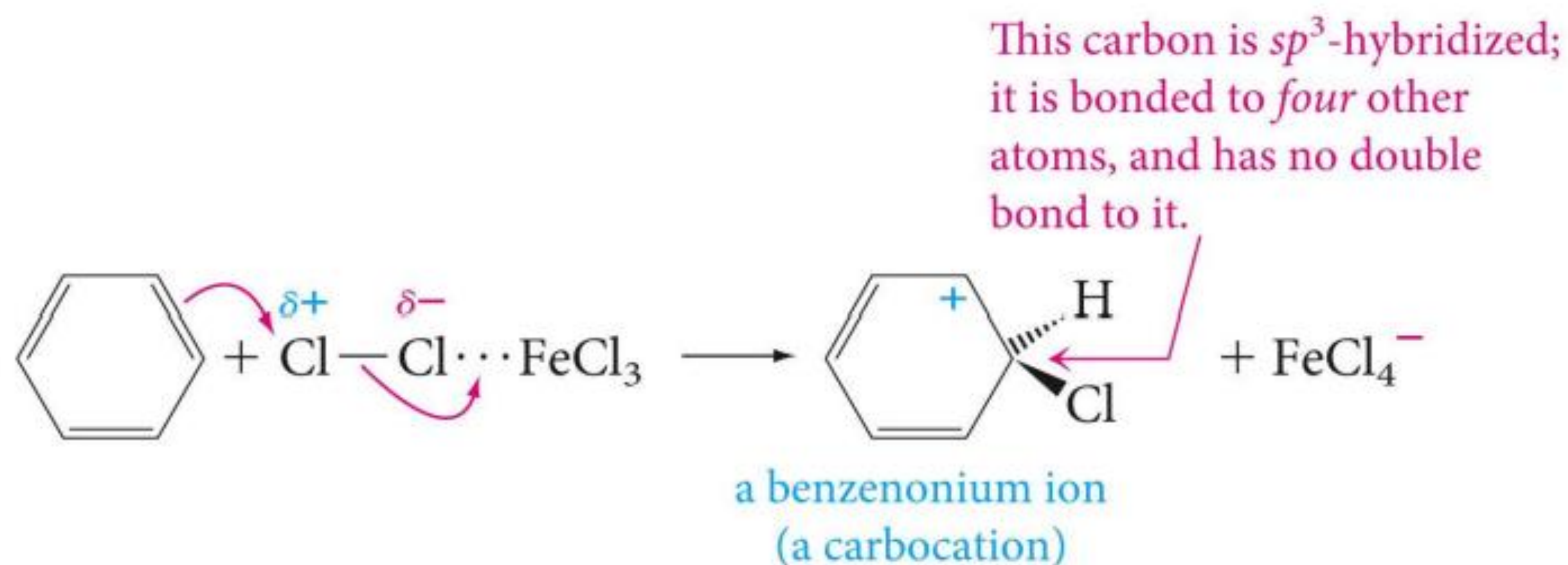
طيب شو دور ال FeBr3؟



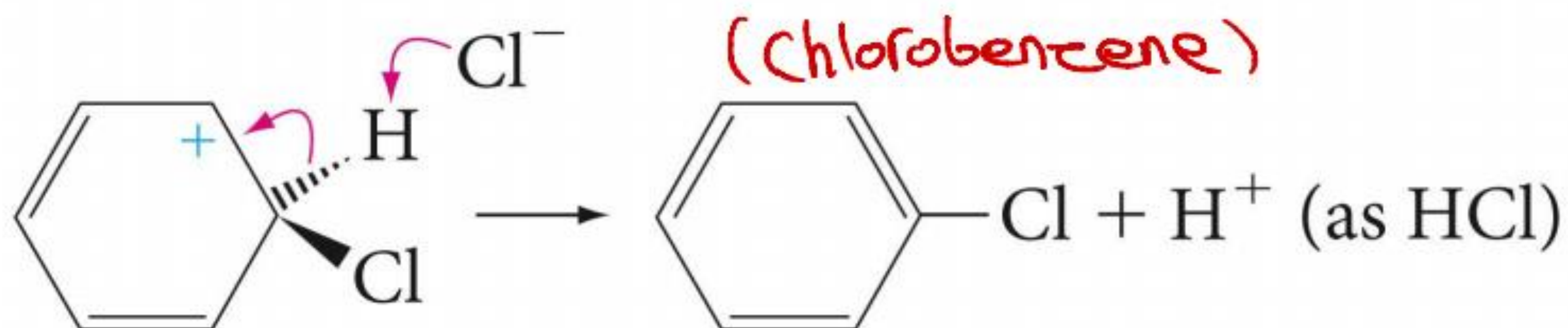


# EArS - Halogenation

The rate determining step is:

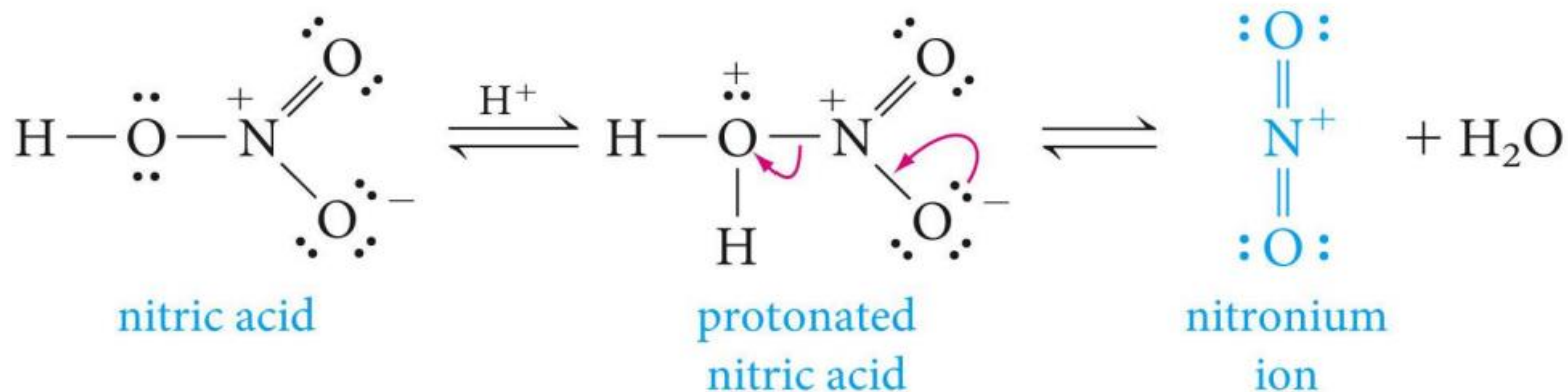


The base in this case is the chloride ion:



# الخطوة الأولى EArS - Nitration

In the case of nitration, sulfuric acid is used to generate a more reactivity electrophile, a nitronium ion.

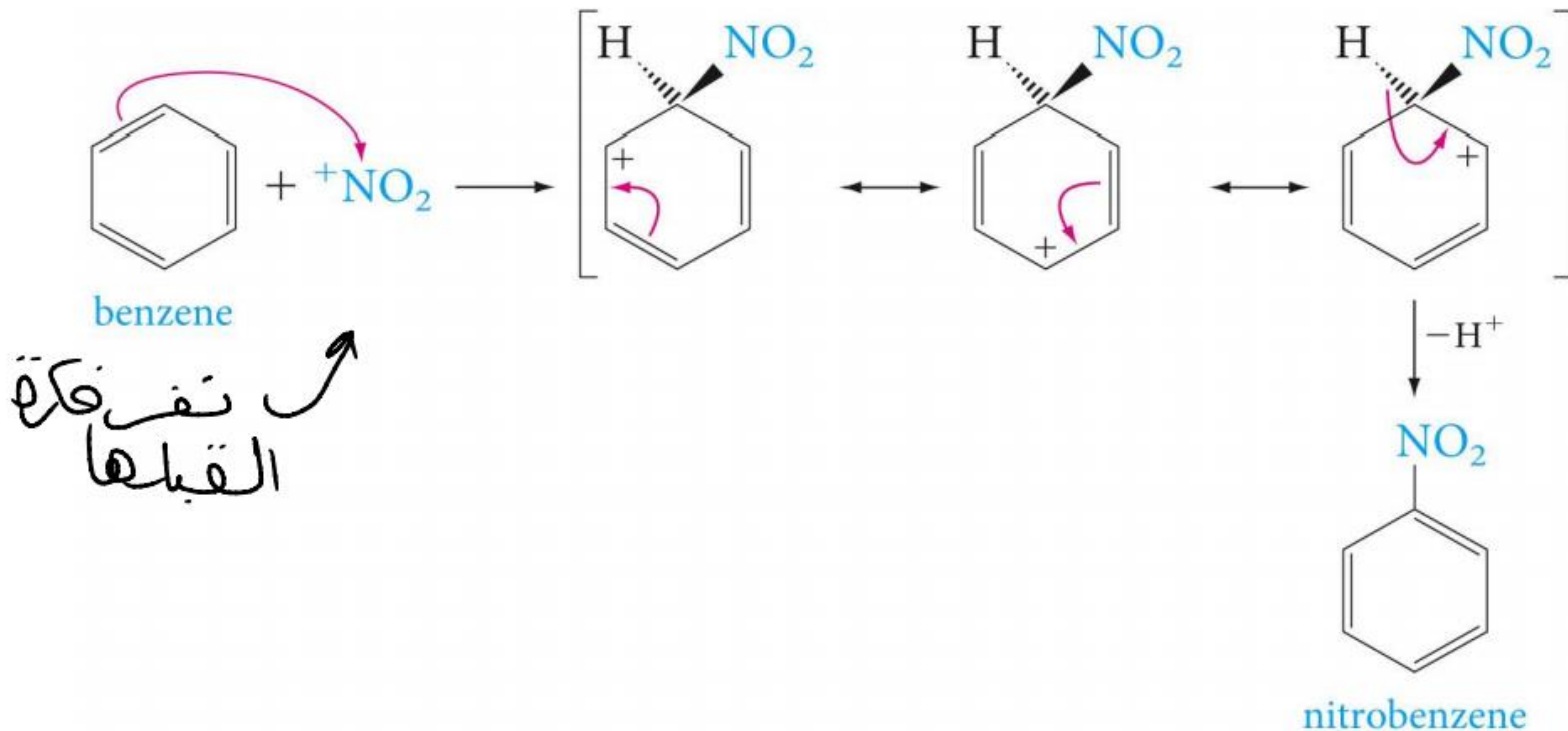




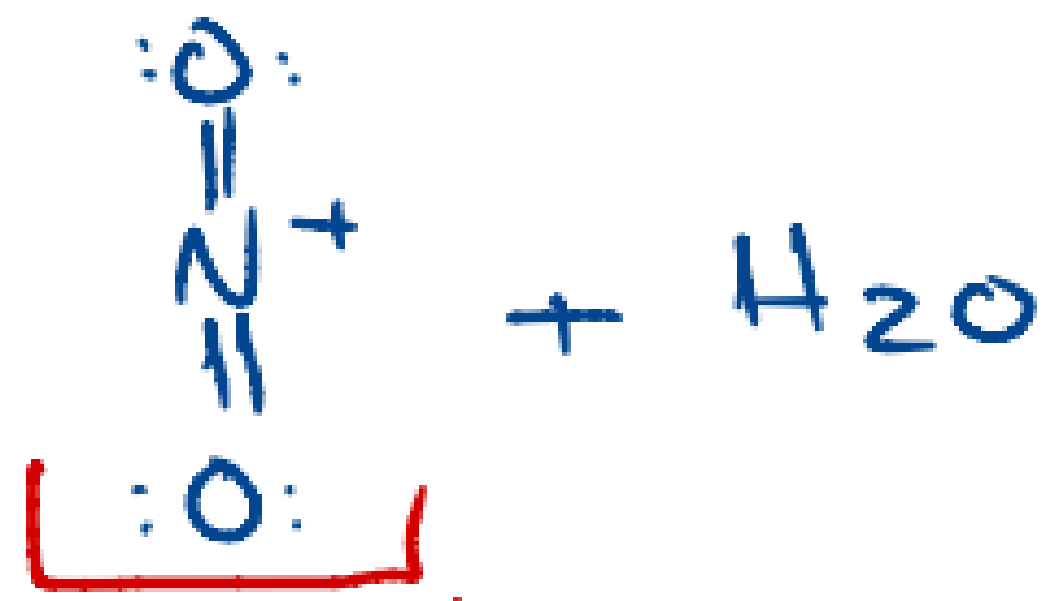
# الخطوة الثانية EArS - Nitration

The product of the reaction is nitrobenzene, i.e.

benzenium ion  $\rightarrow$  stabilized by resonance



لما يقدر ال H2O بصفتي عندي :-



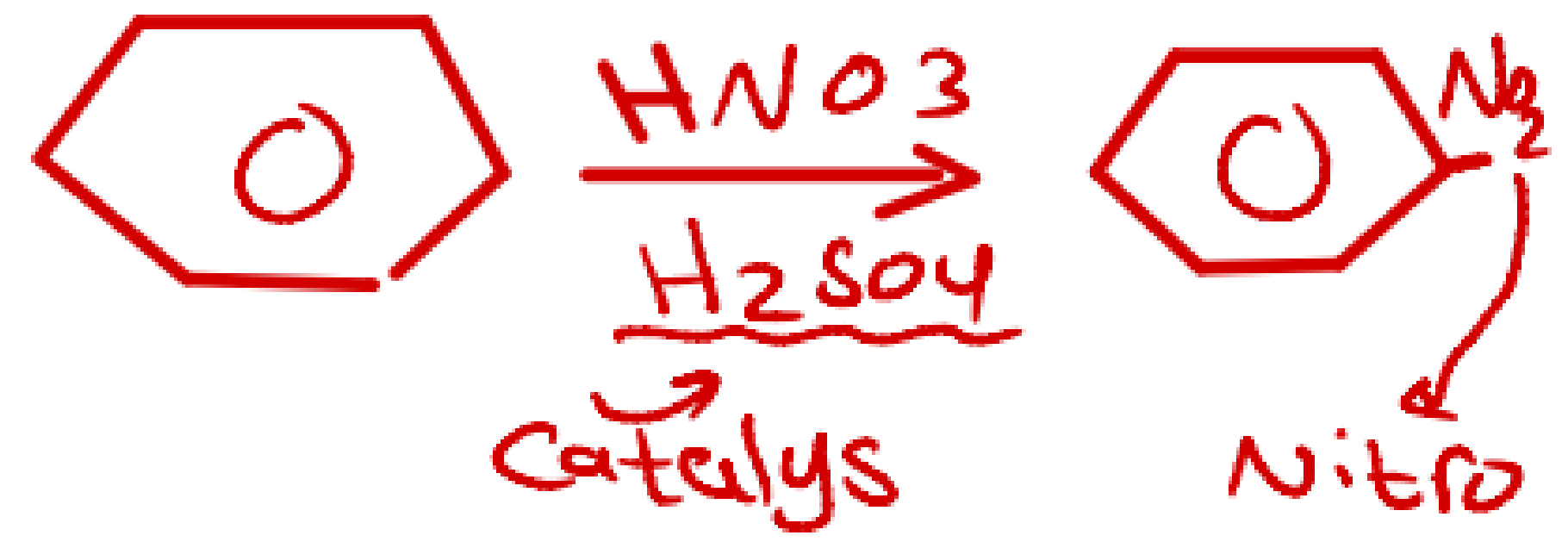
لعلها شحنة  
(+) في هاتي ال

nitronium ion

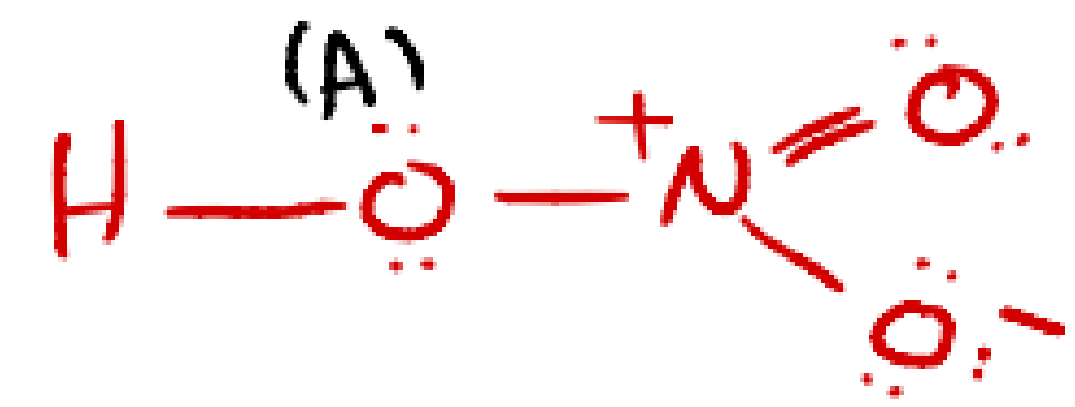
اصحفت  
Strong electrophile

\* لذلك انه الفكق بوجود ال nitric  
مقال له ال sulfuric acid فيعطوف  
nitronium acid

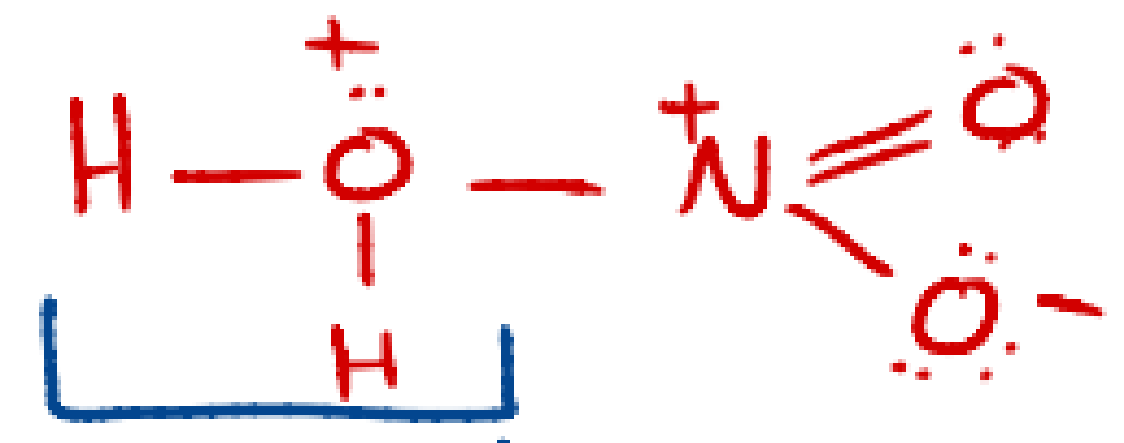
لله ال هو عبقق عن ال Strong E<sup>+</sup>  
الروح يجبر طاقة البنزين انها تتفاعل



الفكرة انه هاد ال Lewis structure  
لا HNO3



بوجود ال H2SO4 ال ال هو مصدر ال H<sup>+</sup>  
رح يتم عملية ال protonation ال (A)O  
ولما تتم عملية ال protonation بنتج عندي :-

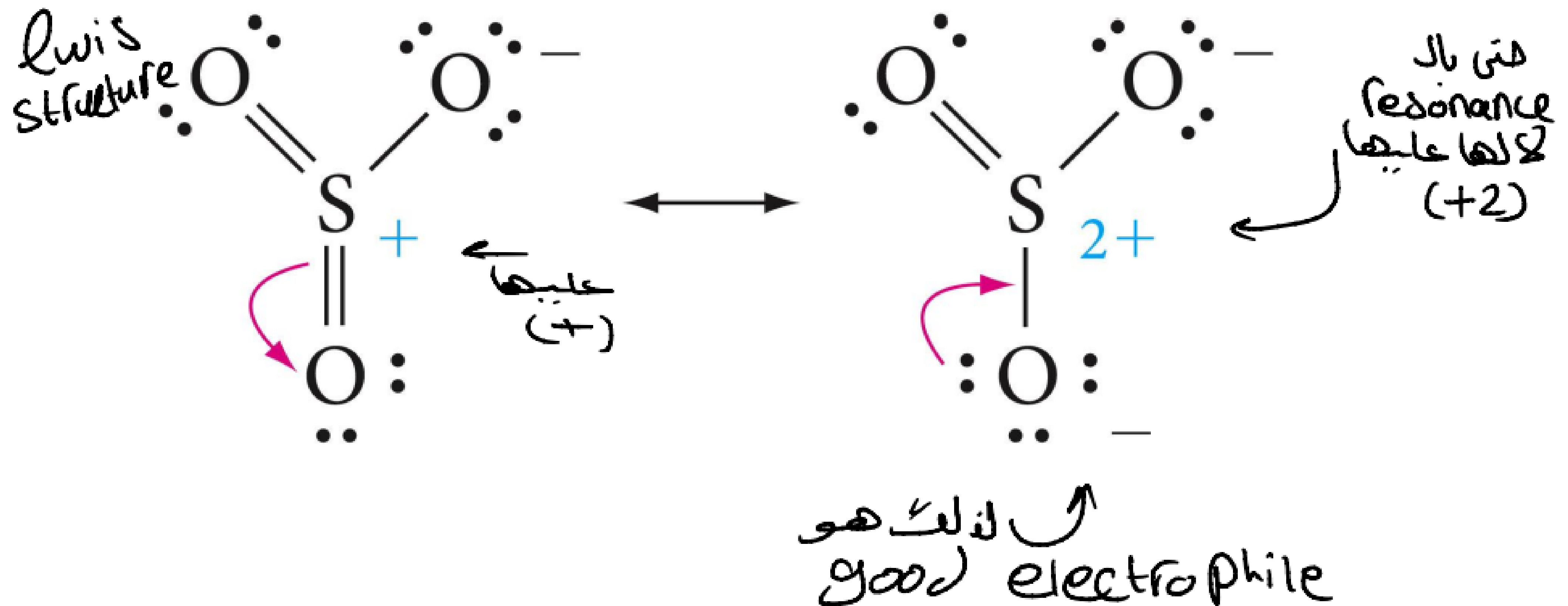


لله هاد ال molecule  
ممكن انه يقادر منسبيه  
leaving group  
ال ال هو ال (H2O)

# EArS - Sulfonation

Sulfonation will generate a benzenesulfonic acid.

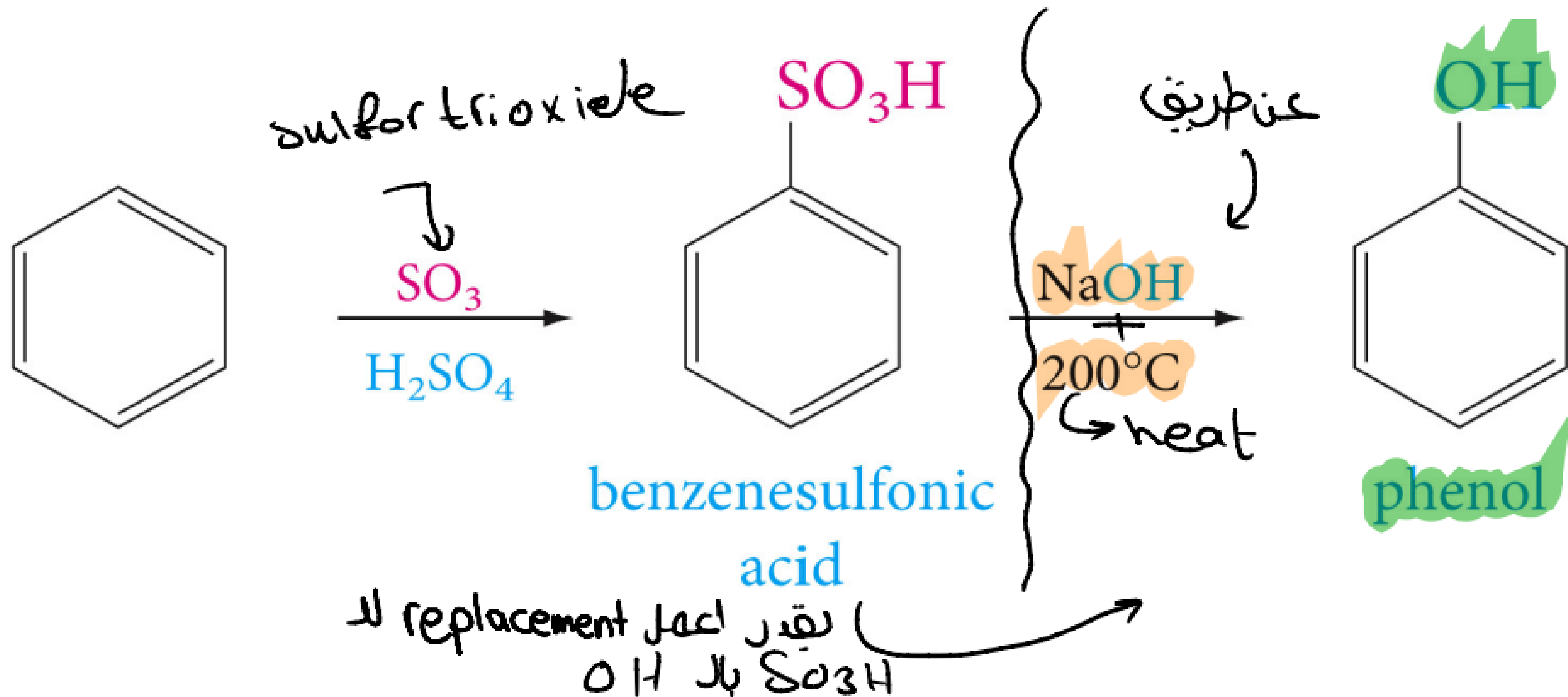
The electrophile used is sulfur trioxide, which is a strong electrophile, i.e.





# EArS - Sulfonation

While benzenesulfonic acids are useful in their own right, they are also convenient as they can be modified to a phenol easily, i.e.



# EArS - Alkylation

Alkylation will add an alkane group to benzene. In this case we need a carbocation as the electrophile. There are two ways to do this:

ممكن احصل عليها بطريقتين :-

- 1) Friedel-Crafts alkylation
- 2) Alkylation using an alkene and acid

باستخدام

لواحيها على R شاذة مع CL



\* لكن هاي ال + مة قوية ولا عالية لدرجة انها تجبر حاقلة البنزين انها تتفاعل معها

لذلك انا هون جتاج Catalyst وهون رح استعمل

(المينوم كلورايد)  $\text{AlCl}_3$  (نفس فكرة ال FeCl<sub>3</sub>)

انا عندي الكترولونات على ال CL وعندي ال empty orbital

ال AL ختافد ال CL مني ويتعلقيني R طالها عليها (+)

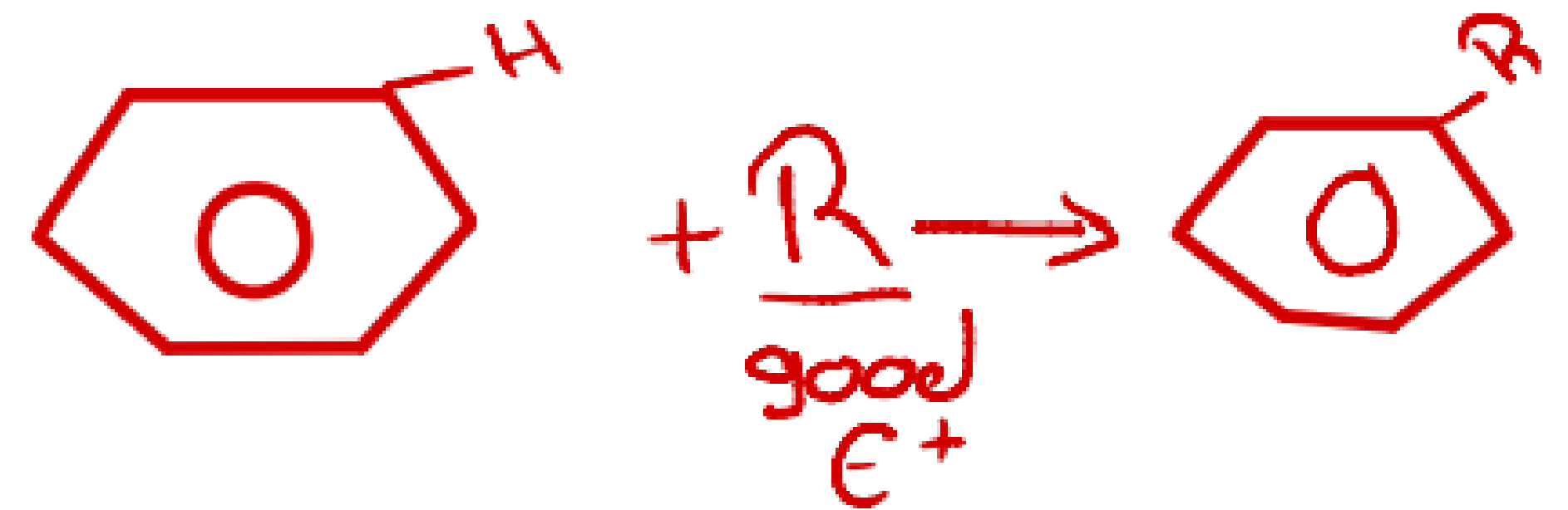
وهي Carbocation ما رح يتم مقاومتها من قبل حاقلة البنزين

رح يتم مهاجمتها بشكل سريع



هون بدنا نفاعل حاقلة البنزين مع R  
ولكن مثل ما احنا متعرف عشان  
يهمس عنا تفاعل لازم R تكون :-  
good electrophile

ونفس ال Mechanism، رح ييجي R  
وكل محل ال H، رح يتم استبدال وهدة  
H مع ال R

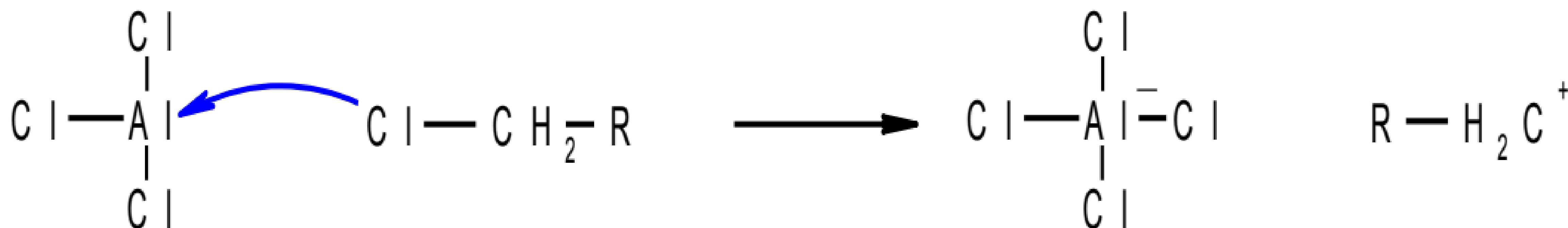


عملية استبدال ال H بر R اسمها Alkylation  
لانه انا هنتف R (الكيل)

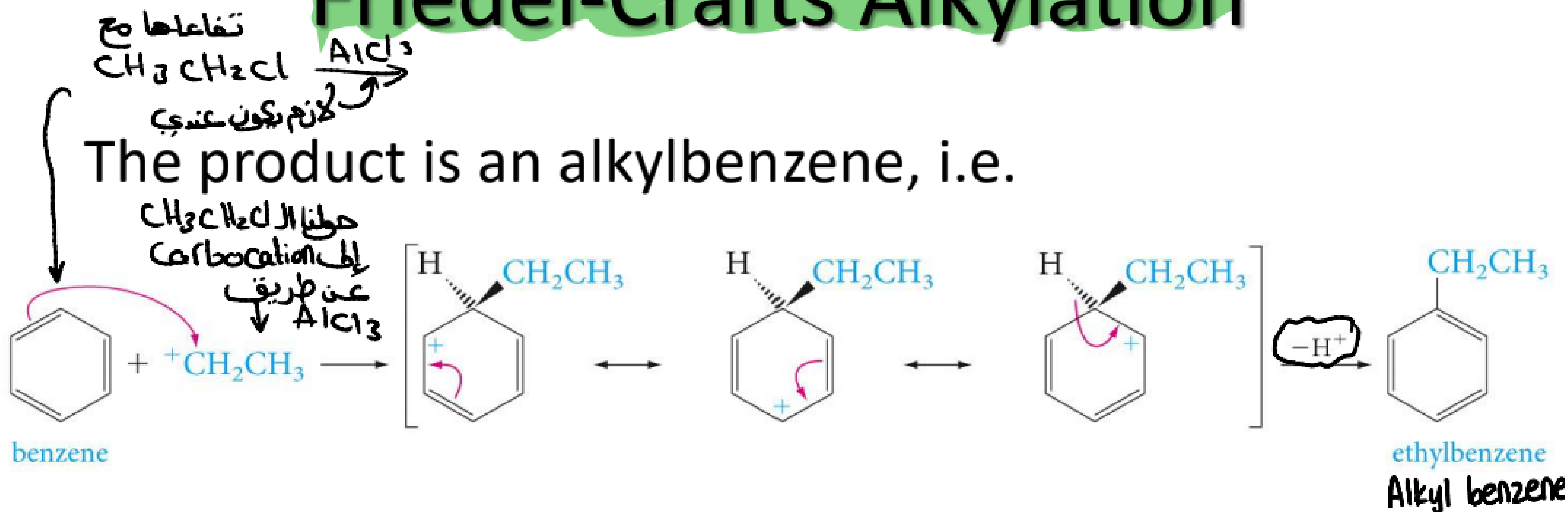


# Friedel-Crafts Alkylation

This process uses an alkyl halide (Cl or Br usually) and a Lewis acid catalyst similar to a halogenation reaction. In this case we use the corresponding aluminum trihalide as the Lewis acid catalyst.

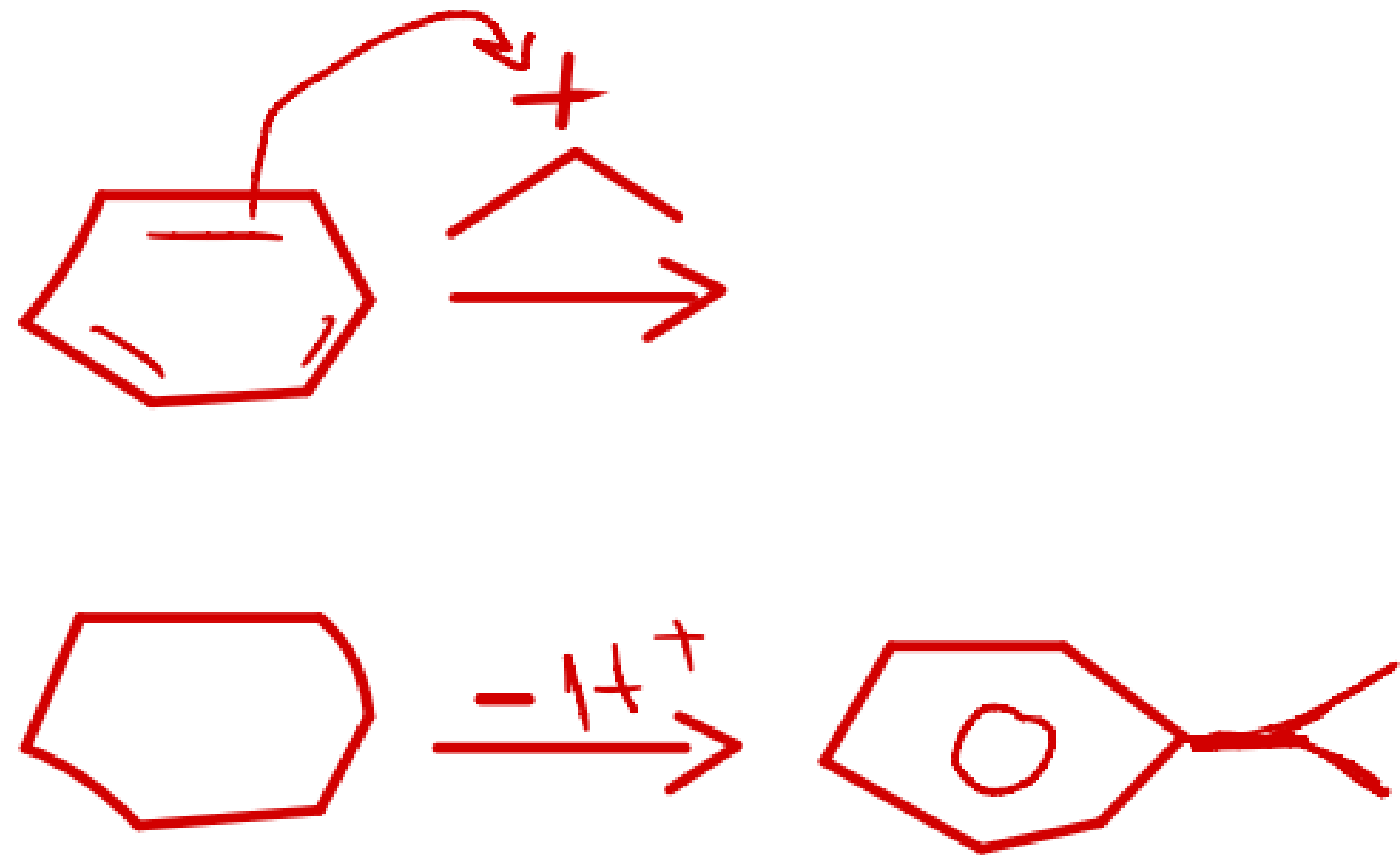


# Friedel-Crafts Alkylation



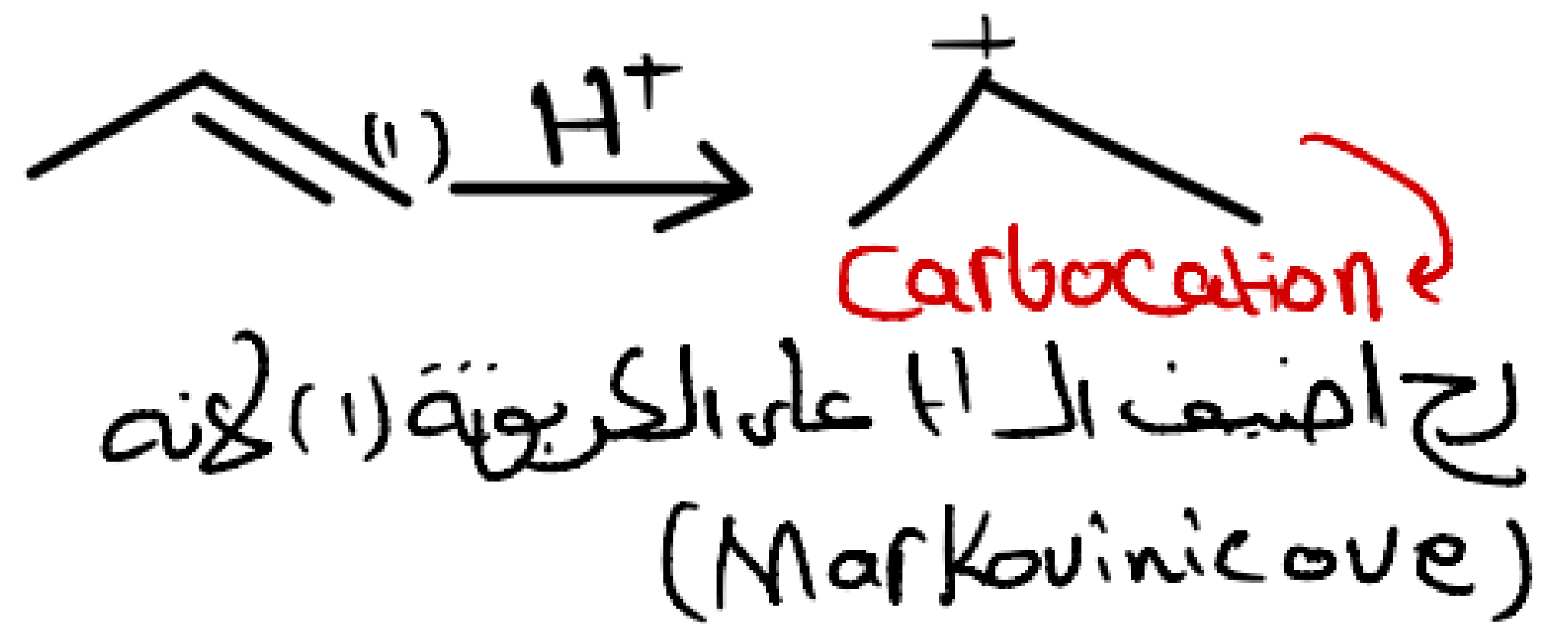
Note: there are limitations to Friedel-Crafts reactions, they can not be done on a nitrobenzene or benzenesulfonic acid as these group complex with the aluminum chloride catalyst deactivation it.

هكذا لو كان عندي حلقة بنزين رح تهاجم بنفس الطريقة، رح تهاجم ال C رقم 2 من ال Carbo cation، ويجري المنسحب ال  $H^+$  ك step 2



الطريقة الثانية نفس الفكرة  
اني انا بي اوهل  
Carbo cation

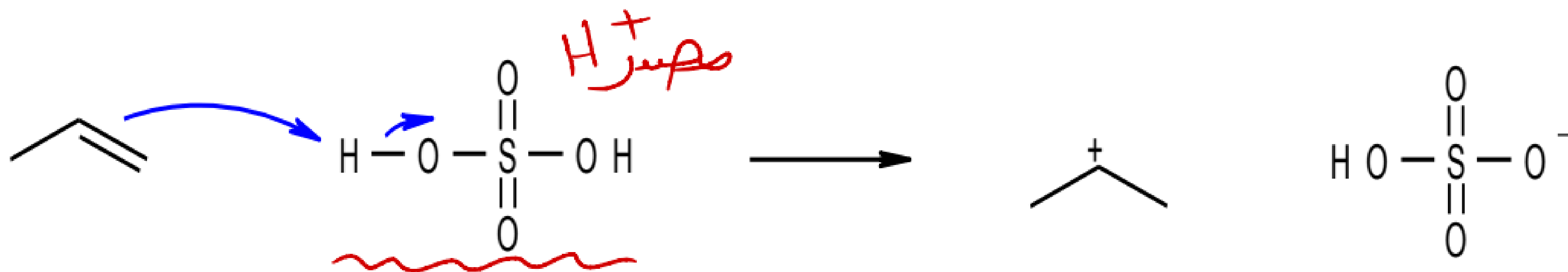
هون ممكن ابدأ بالكين ولعظي  
 $H^+$  (reagent موي Catalyst)  
لله الريح يهبر انه رح يتم مهاجمة  
ال  $H^+$  من قبل ال double bond  
تبعث الالكين





# Alkylation from Alkenes

Alkylation can also be achieved by using an alkene and an acid (sulfuric as the conjugate base is a poor nucleophile), i.e.



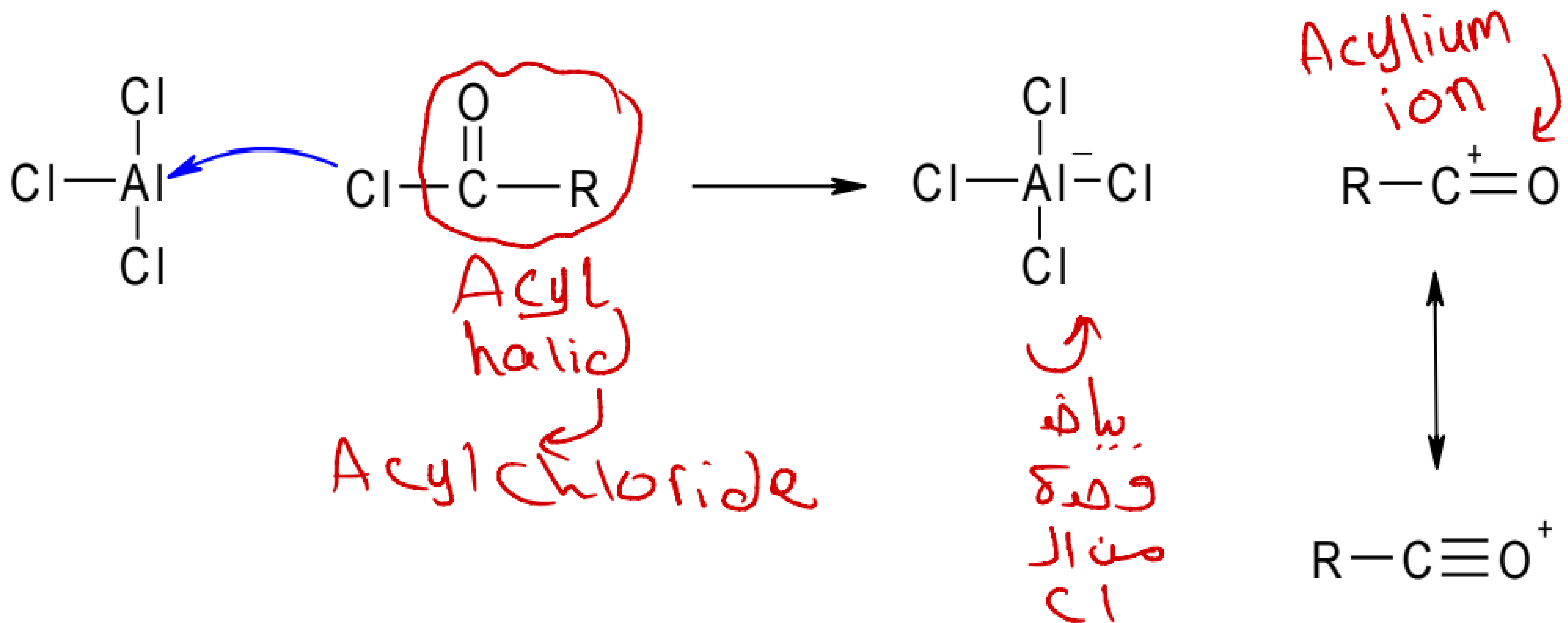
Note: this will generate the Markovnikov carbocation!

تفاعل آخر يشبه Friedel-Crafts Alkylation

# Friedel-Crafts Acylation

فهو يشبه Friedel-Crafts Alkylation  
لأنه هون يتم إضافة acyl

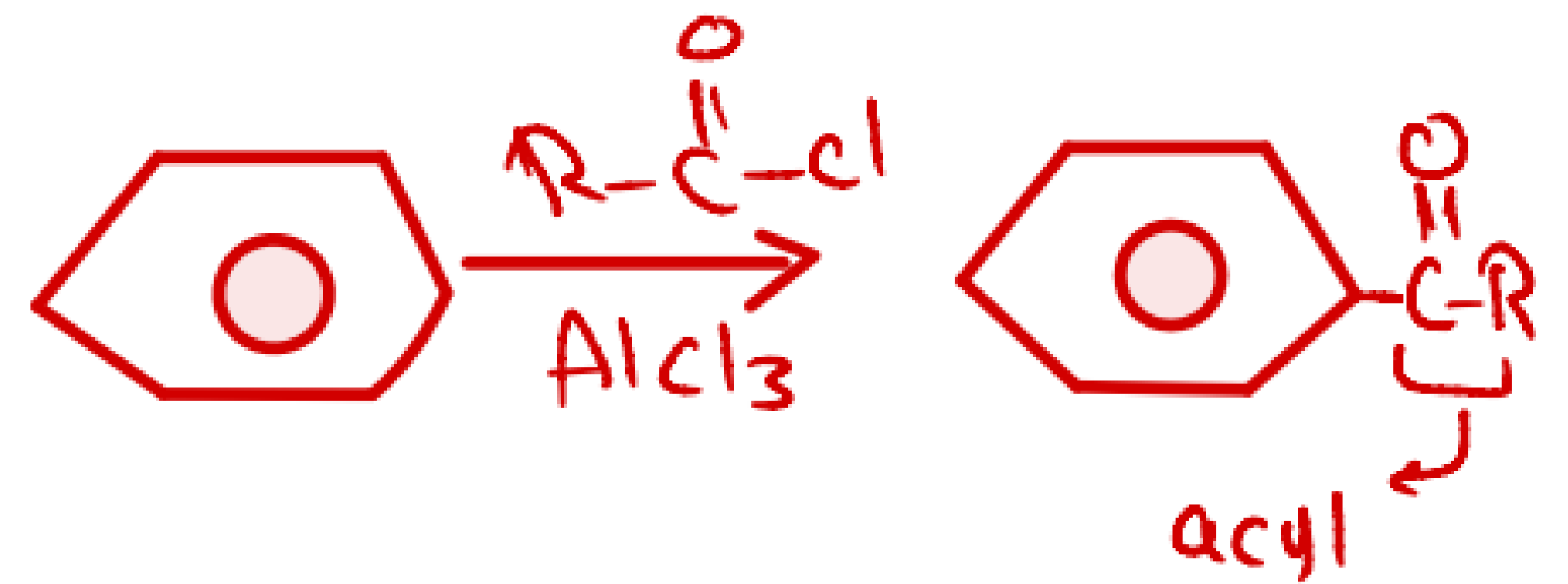
This process is identical to an alkylation except we use an acyl chloride, i.e.



Stabilized by resonance (مستقر) Stable

انا بستخدم  $R-C(=O)-Cl$   
(Acyl chloride) وبي Catalyst  
 $AlCl_3$  فيحصل على  $R-C(=O)-R$

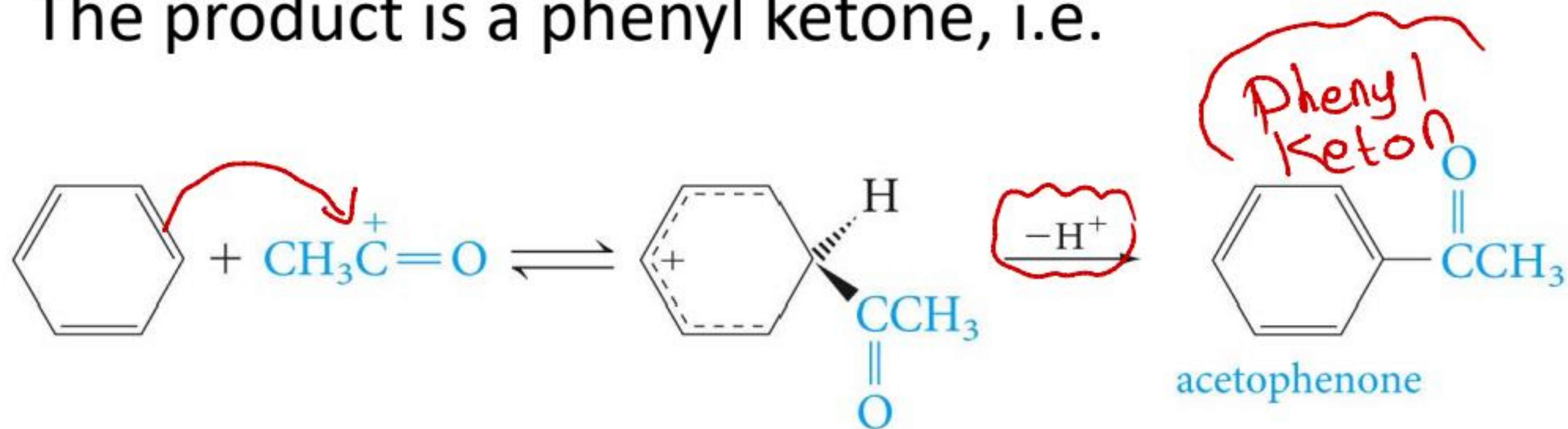
\* هناك بال Alkylation كنا نشبك  
R هون من نشبك Acyl group  
 $R-C(=O)-R$





# Friedel-Crafts Acylation

The product is a phenyl ketone, i.e.



Note: the same limitations for nitro and sulfonic acid groups apply.

\* قارنوا سرعة التفاعل  
كلقة البنزين

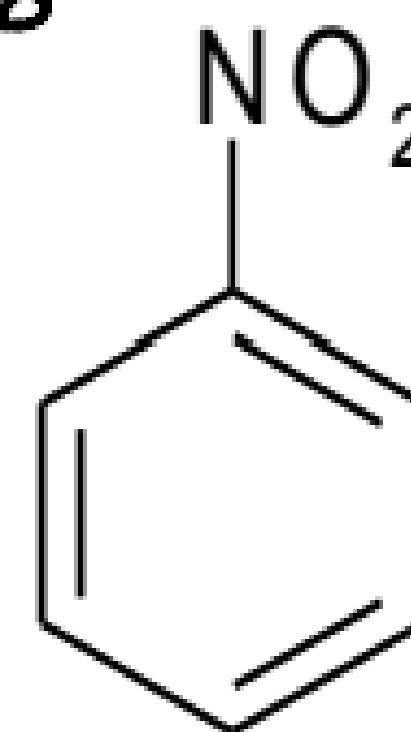
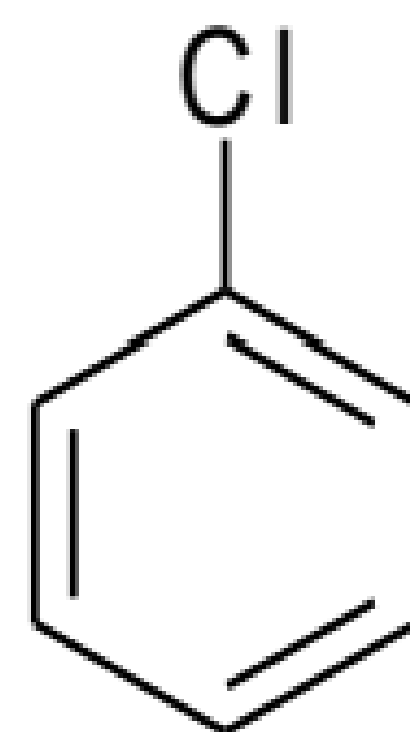
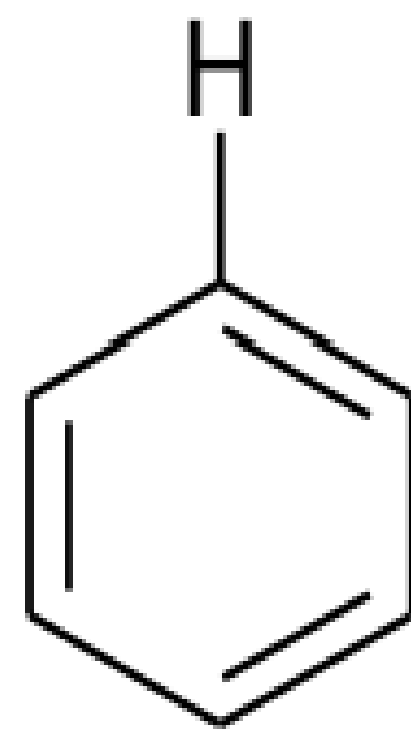
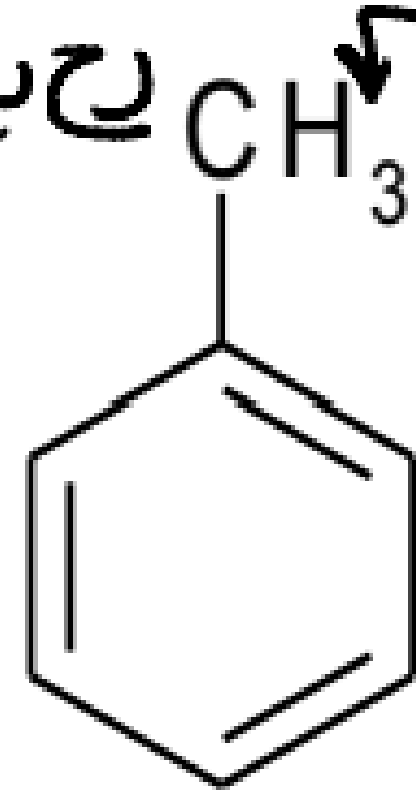
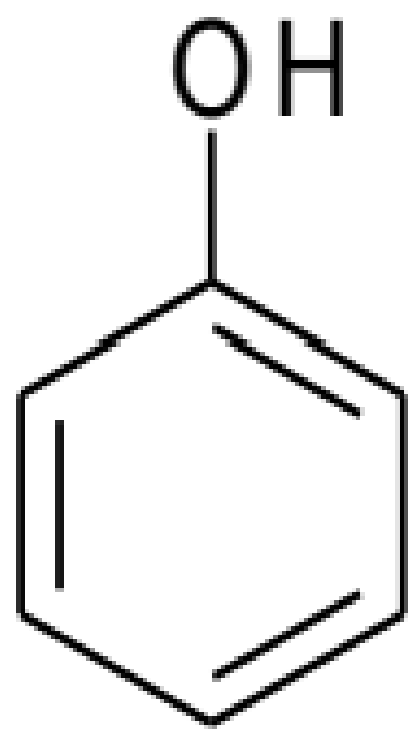
هل وبيد المجموعة ح رج تأثر عا  
ال reactivity لـ  
Reaction ؟

# Reaction Rates

Experimentally you can observe the following relative rates of reaction:

اذا استبدلناه بـ Cl رج يكون  
التفاعل ابطاً بـ 0.033  
صرف

وهدوا انه اذا استبدلت  
الـ H بـ CH<sub>3</sub> رج يكون  
التفاعل  
اسرع بـ  
25  
مرق تقريباً



phenol  
1000

toluene  
24.5

benzene  
1

chlorobenzene  
0.033

nitrobenzene  
0.0000001

increase

What is causing these differences?

decrease (slow down)

← بعض المجموعات بتزيد وبعضها  
تقلل السرعة.

\* (ح) تأثر على سرعة التفاعل

\* شغلتين لأنهم افكر فيهم :-

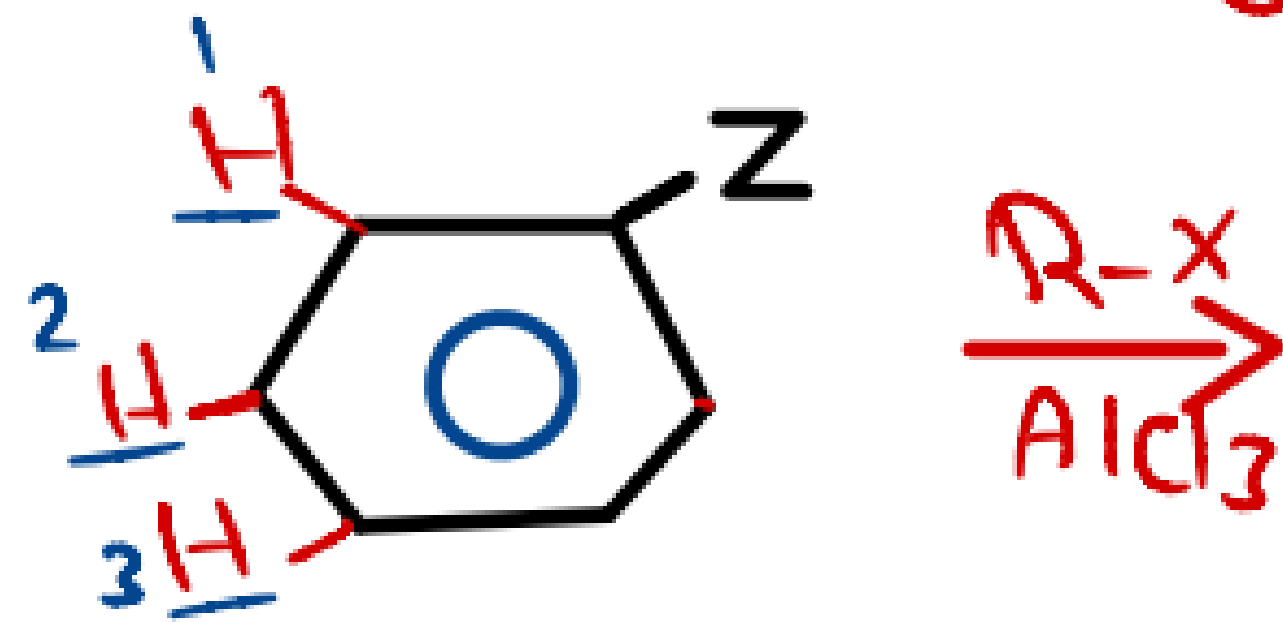
المعد ال Products

(2) السرعة

وجود Substituent  
يؤثر على Rate of  
the reaction

احنا لما كنا نستبدل H بأشئ ثاني مثلاً R  
ما كان يفرق معنا انو H نستبدل  
المهم بالنهاية نرج يطلع معي  
one product

له طيب فلينا نشوف هالتغلة :-



له هون عنا 3  
مختلفين  
فبالتالي يمكن  
استبدال أي وحدة  
فيهم وبالنهاية  
نرج يطلع عندي  
3 products

\* اذا استبدلت (1) نرج  
نطلع H بالنسبة لـ  
له ortho  
ولو استبدلنا 2 نرج  
يطلعوا meta  
ولو استبدلنا 3 نرج  
يطلعوا para



ليش ال OH زادت سرعة التفاعل  
بينما ال NO<sub>2</sub> قلت سرعة التفاعل؟



ال e<sup>-</sup> اللي هون في جنبهم  
C sp<sup>2</sup> فرع يد فلوا بال  
resonance مع يد فلوا داخل

الو (ring)

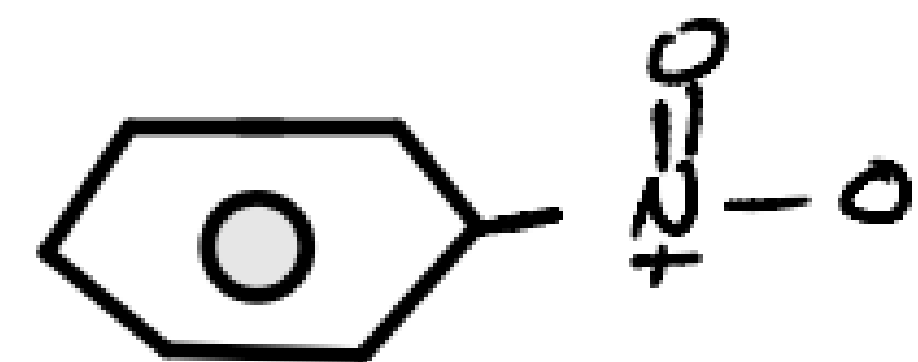
\* لذلك ال OH كمجموعة شايعة عال طاقة التبرين  
مع تزيد ال electron density (e<sup>-</sup>) ل ال Phenyl

\* لذلك ال Electroncity مع تزيد

Lewis structure of (NO<sub>2</sub>)



ل عندي (+) وهاي اكيد  
مع تتحب ال e<sup>-</sup> باتجاهها

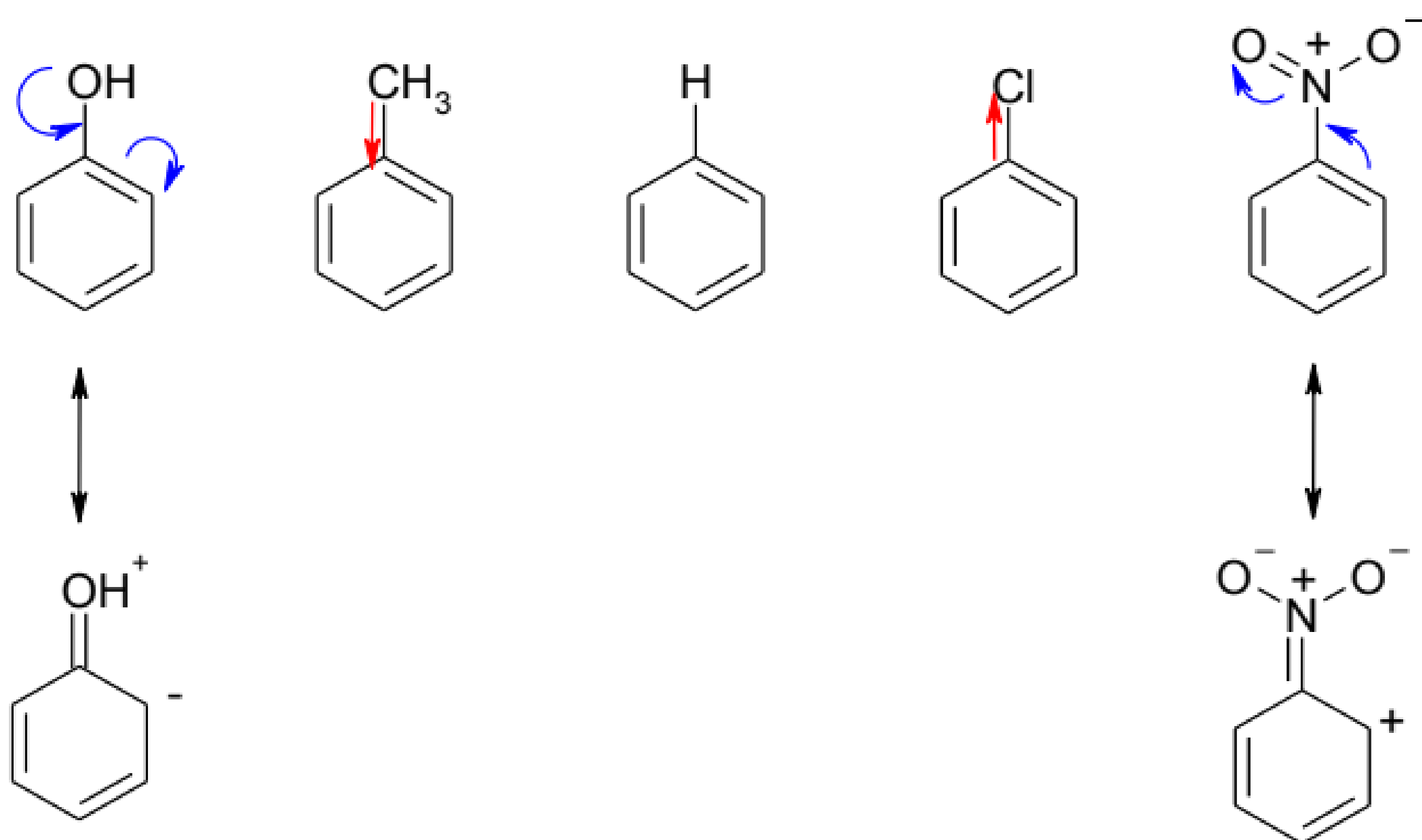


low e<sup>-</sup> density

\* لذلك ال electron density هون عندي مع تقل

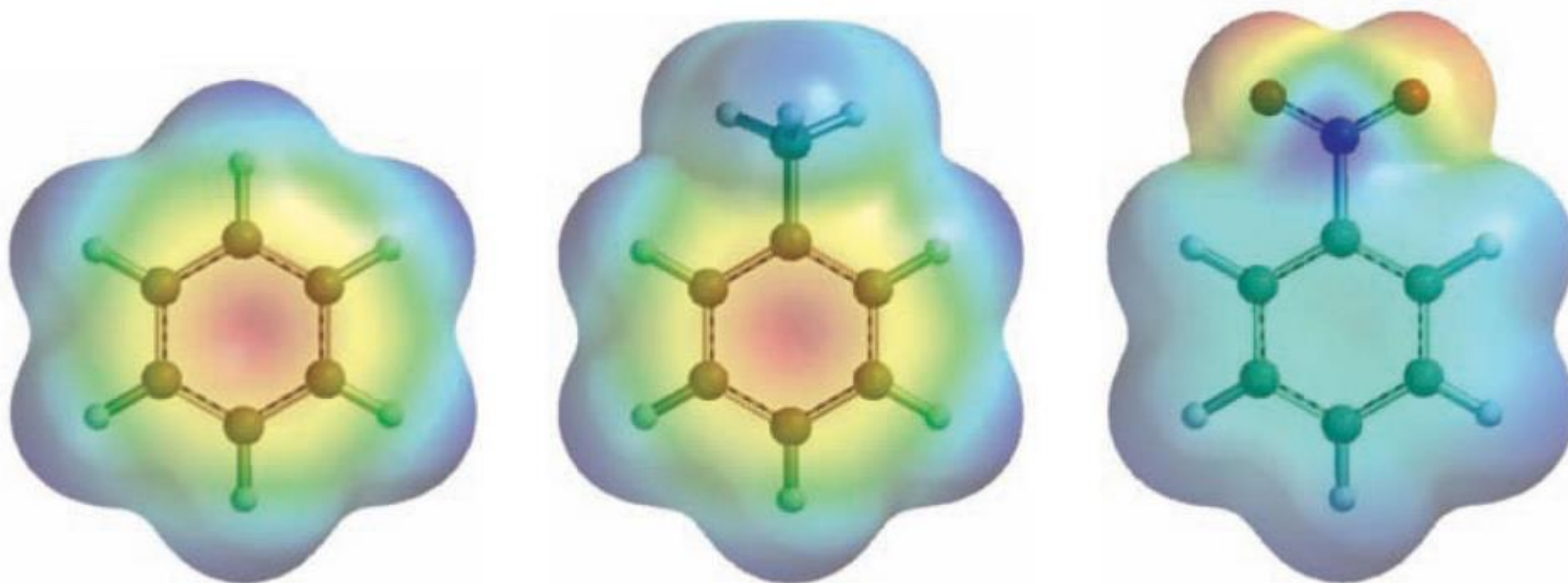
# Reaction Rates

The reaction depends on the attack of an electrophile on the benzene ring, this means the charge density in the ring will be very important. Groups that increase the charge density will speed up the reaction while those that decrease charge density slow it down.



# Reaction Rates

This can also be seen in the electron density of these molecules, i.e.

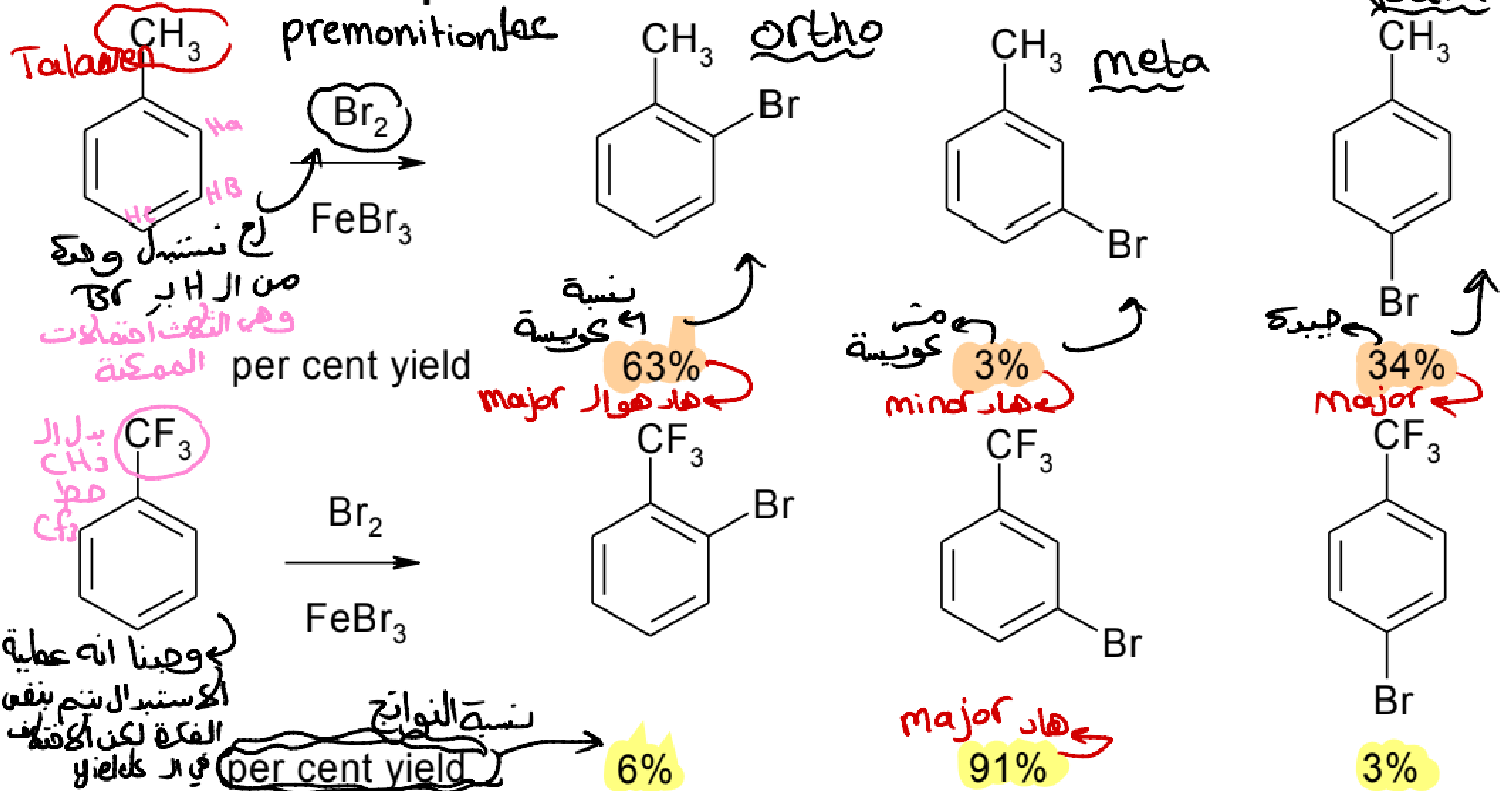




# Directing Effects

هكذا انه عندما 3 احتمالات، فلينا نشوف  
 بشكل عملي هل ال 3 احتمالات بيطلعوا  
 as major products  
 ولا لا.

A second experimental observation is:





# Directing Effects

حفظ ترتيب المجموعات

electron donating

The directing effects are caused by the same processes that control the rate of the reaction. The table right groups substituents as o,p-directing or m-directing.

These are relative to an H atom.

Electron donating groups (EDG) activate the ring and are o,p-directing.

Electron withdrawing groups (EWG) deactivate the ring and are m-directing.

Why? مثلما اصنا ملاحظين انواع activated group يوجهوا electrophile نحو ortho و para و deactivating و كما ال deactivating يوجهوا الى ال meta باستثناء ال  $X_2$

	Substituent group	Name of group	
Ortho, Para-Directing	$-\ddot{N}H_2, -\ddot{N}HR, -\ddot{N}R_2$	amino	Activating
	$-\ddot{O}H, -\ddot{O}CH_3, -\ddot{O}R$	hydroxy, alkoxy	
	$-\ddot{N}H-C(=O)-R$	acylamino	
	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -R$	alkyl	
	$-\ddot{F}, -\ddot{Cl}, -\ddot{Br}, -\ddot{I}$	halo	Deactivating
Meta-Directing	$-\text{C}(=O)-R$	acyl, carboxy	Deactivating
	$-\text{C}(=O)-\ddot{O}H$		
	$-\text{C}(=O)-\ddot{N}H_2$	carboxamido, carboalkoxy	
	$-\text{C}(=O)-\ddot{O}R$		
	$-\text{S}(=O)(\ddot{O})-\ddot{O}H$	sulfonic acid	
	$-\text{C}\equiv\text{N}$	cyano	
	$-\text{N}^+(\ddot{O})=\ddot{O}-\ddot{O}^-$	nitro	

Activation

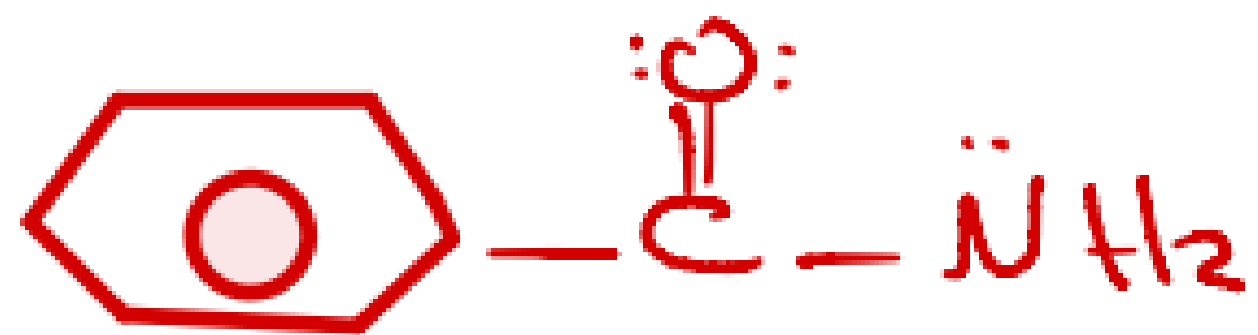
هاد هاي بمنطقة وسطية ولكن ليعتبر activating

deactivating

( اكثر مجموع (NO2) تبعمل deactivation )



بينما  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$  اللي شايك بلقفة البترين هو الكاربونيل (هي اللي يتسحب)



\* دائماً المجموعات اللي يتسحب ممكن اخدهم  $(y = z -)$  وال  $y$  هي  $\text{more EN}$ ، نفس مبدأ الكاربونيل  $\text{C}=\text{O}$

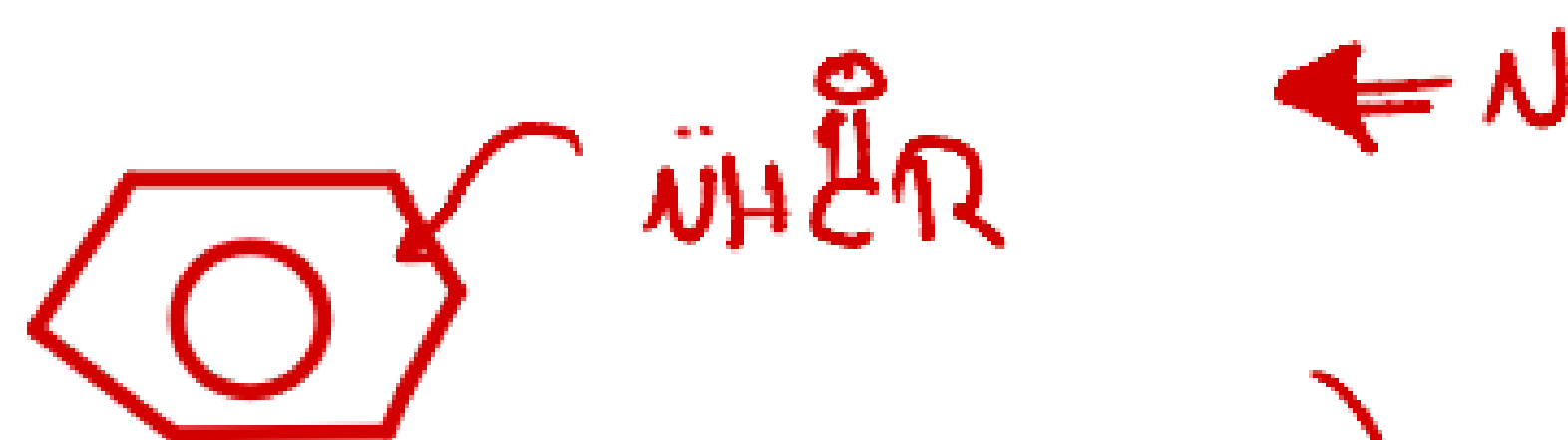
\* ازاً ممكن اول عامل بأثر عنا هو وجود فرع على الكلقفة حيث انهم ممكن يكونوا نوعين (Activated/deactivated) group وكبب انهم ممكن يعملوا increasing او decreasing

شو الفرق بين  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  وال  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$

ليه هاي بتعملي activation والثانية بتعملي deactivation

لانه بال  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

اللي شايك مع بلقفة البترين هو



فالتالي ال  $N$  هي معطية لـ  $e^-$  فهي بتعمل activation

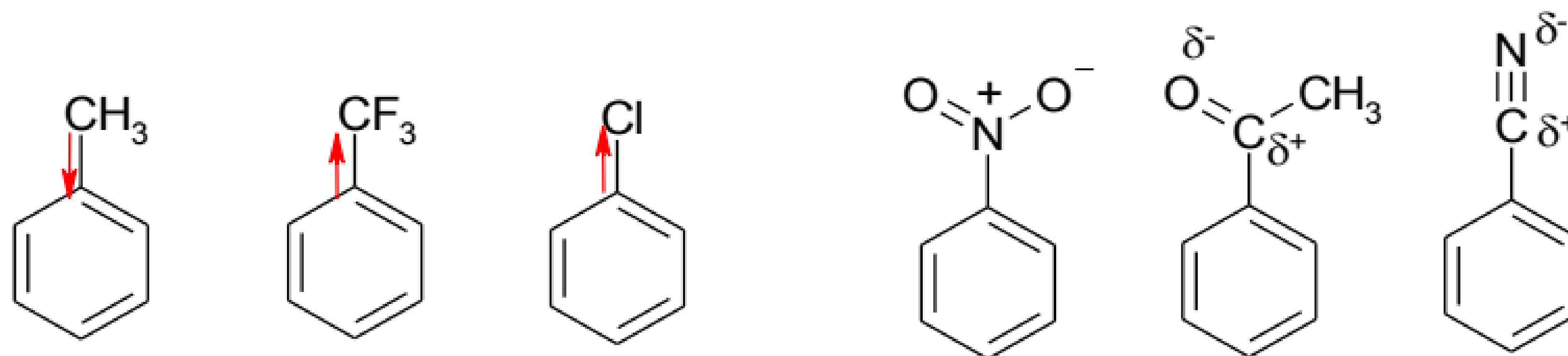


# Directing Effects

Two effects can account for these observations:

**1) Inductive effects:** this is the donation or withdrawal of electron density through the bond due to the EN of the atom.

- Alkyl groups are weakly EDG so activating
- Halides are more EN so weakly EWG and deactivating, but o,p-directing because of the lone pair electrons
- Any group where the atom attached to the ring has a formal or partial positive charge and no lone pair electrons, this includes nitro, cyano, carbonyl and alkyl halides.

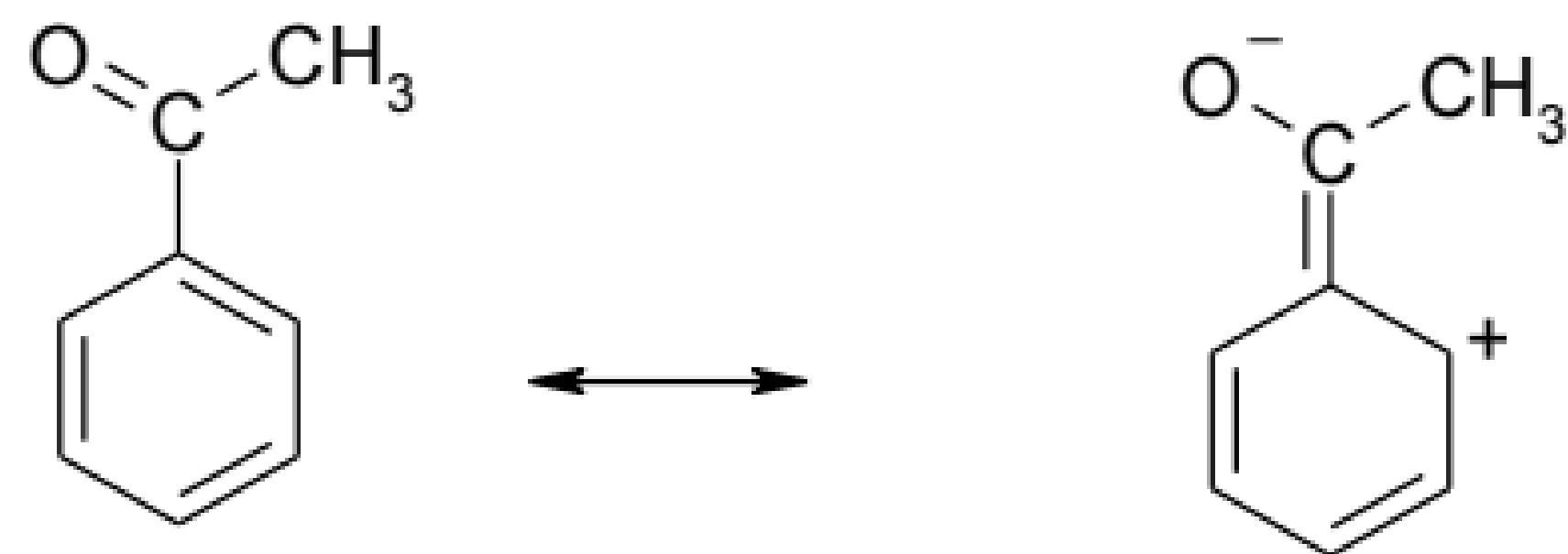
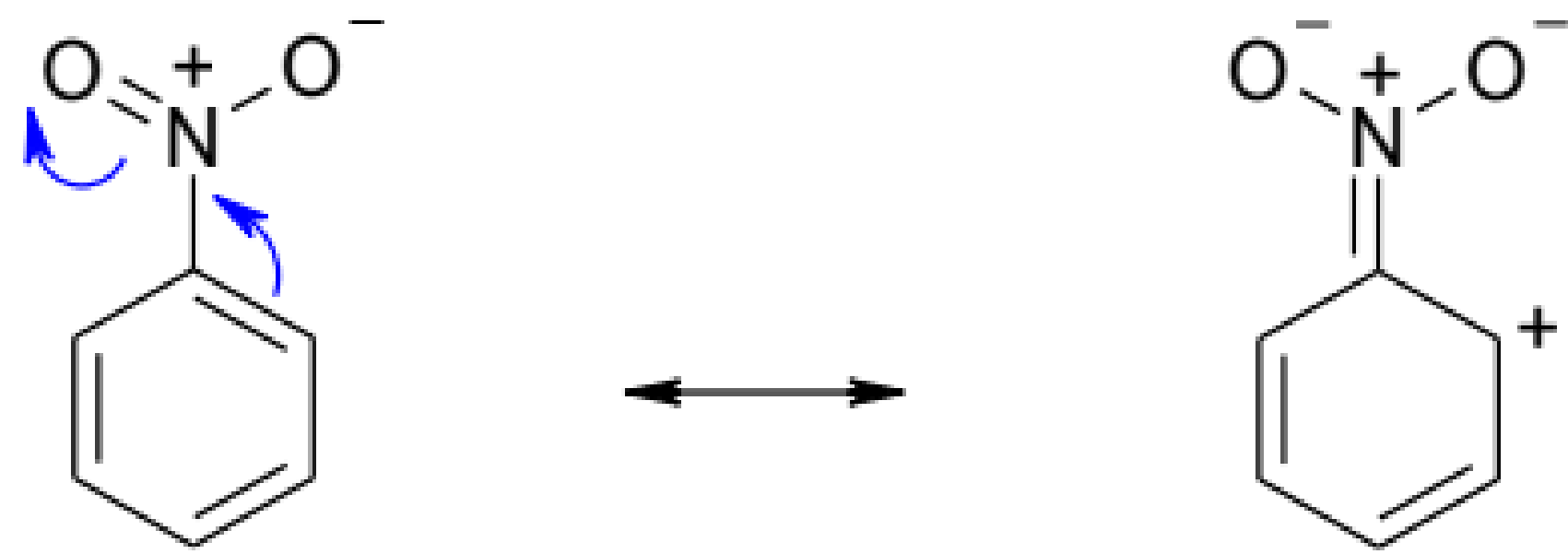


# Directing Effects

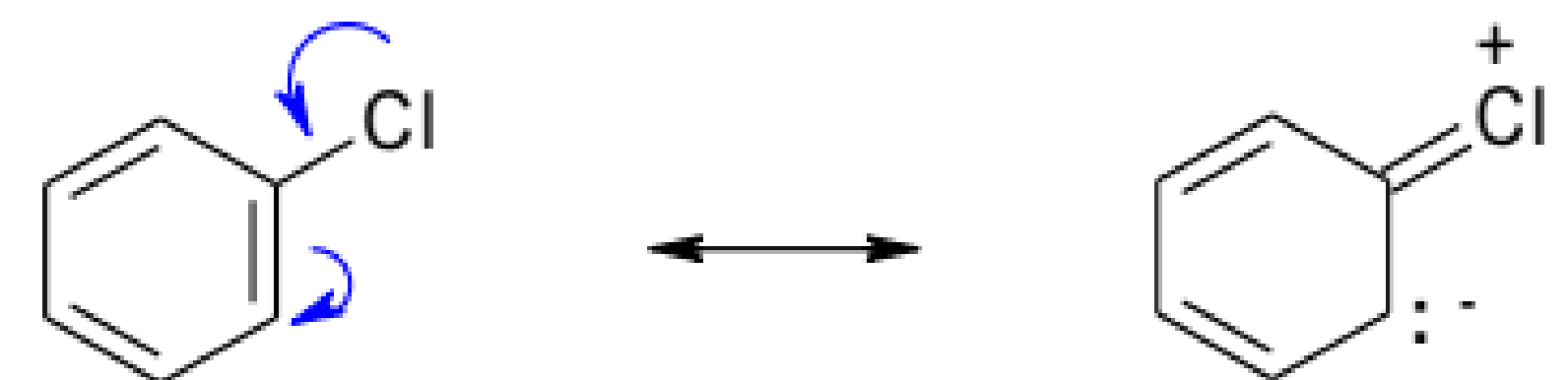
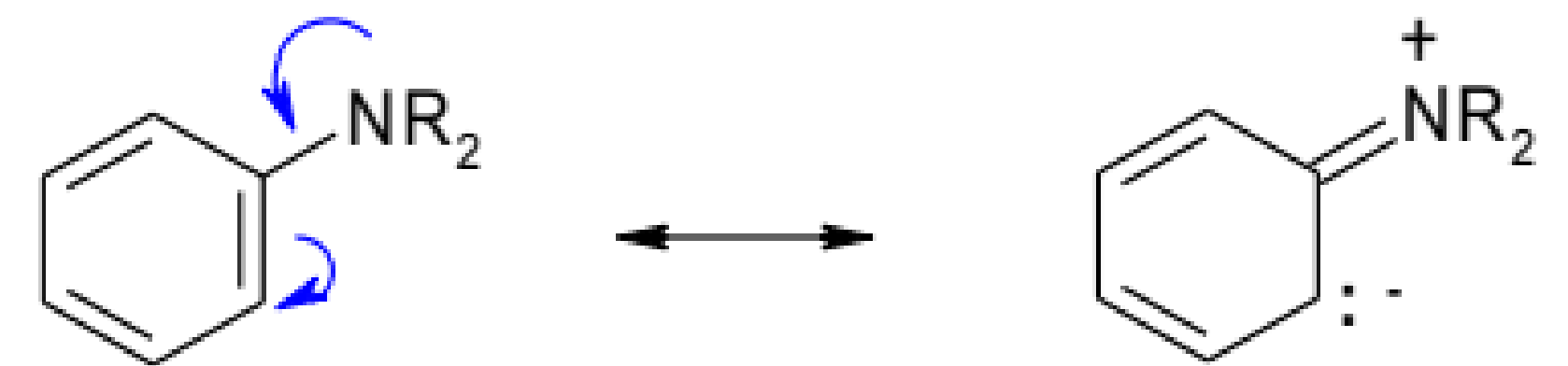
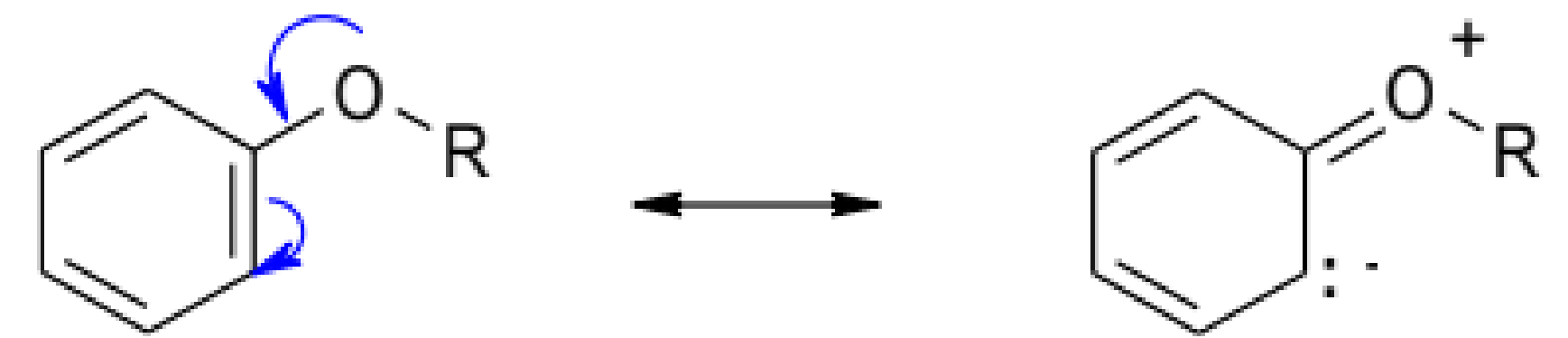
- 2) *Resonance effects*: this is the donation or withdrawal of electrons in the  $\pi$  system by resonance.
- Any group where the atom attached to the ring has a lone pair of electrons such as N and O. These are activating.
  - Halides are more EN so weakly EWG and deactivating, but o,p-directing because of the lone pair electrons
  - Any group where the atom attached to the ring has a formal or partial positive charge and no lone pair electrons but attached to a more EN atom by multiple bonds, this includes nitro, cyano, sulfonyl and carbonyl groups.

# Directing Effects

Examples of resonance effects:



Electron withdrawal:



Electron donation:

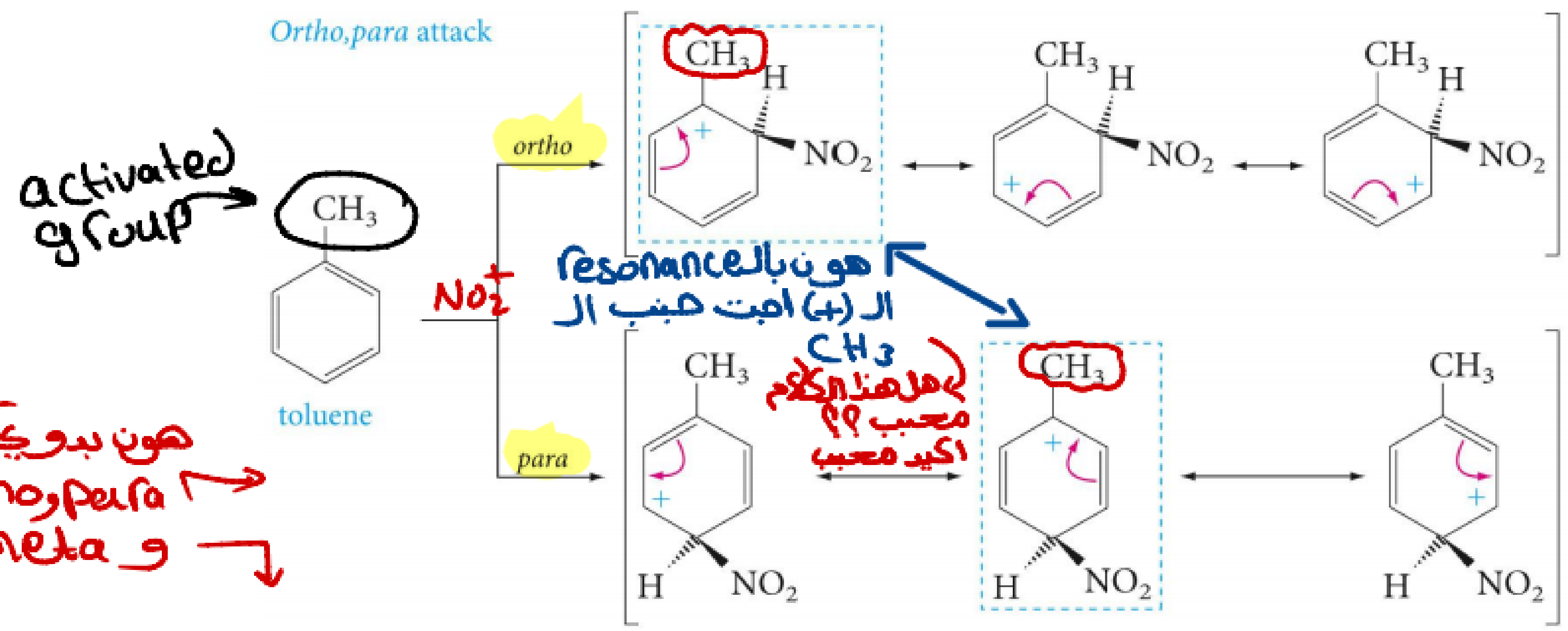


وهذا الكلام يهين  
 على كاشي باكدول فوق  
 ولتي ال لا لانه X  
 عندها e- وممكن تعمل  
 resonance

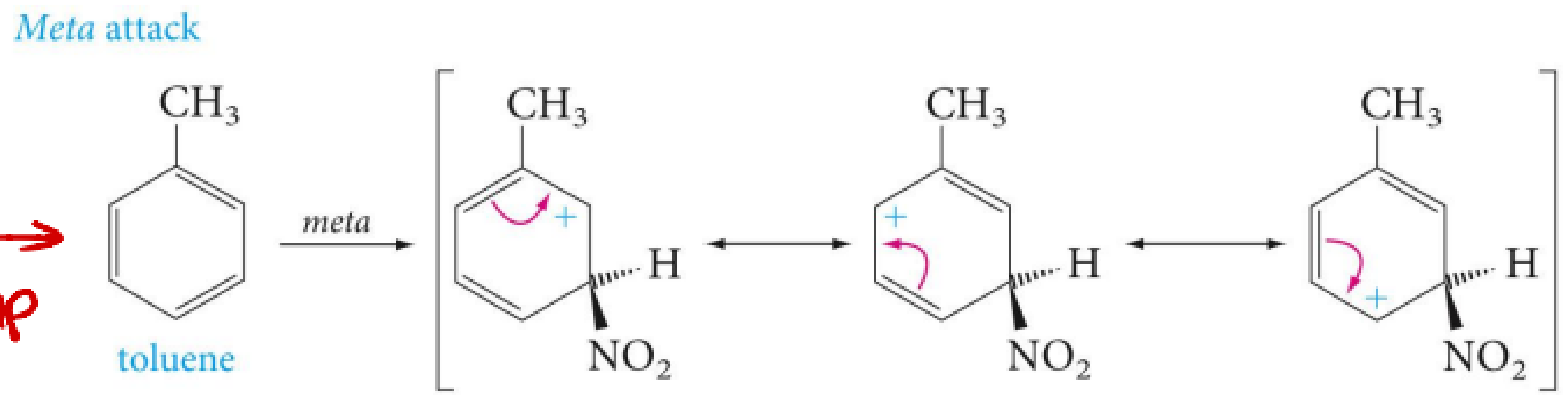
# Directing Effects

كل المونوع رعتف  
 على ال intermediate اللي هو  
 benzenium ion ال

So how does this effect a reaction?  
 Activating o,p-directing group, i.e. CH<sub>3</sub>



هون بدو يكي لي  
 Ortho, para  
 ال meta



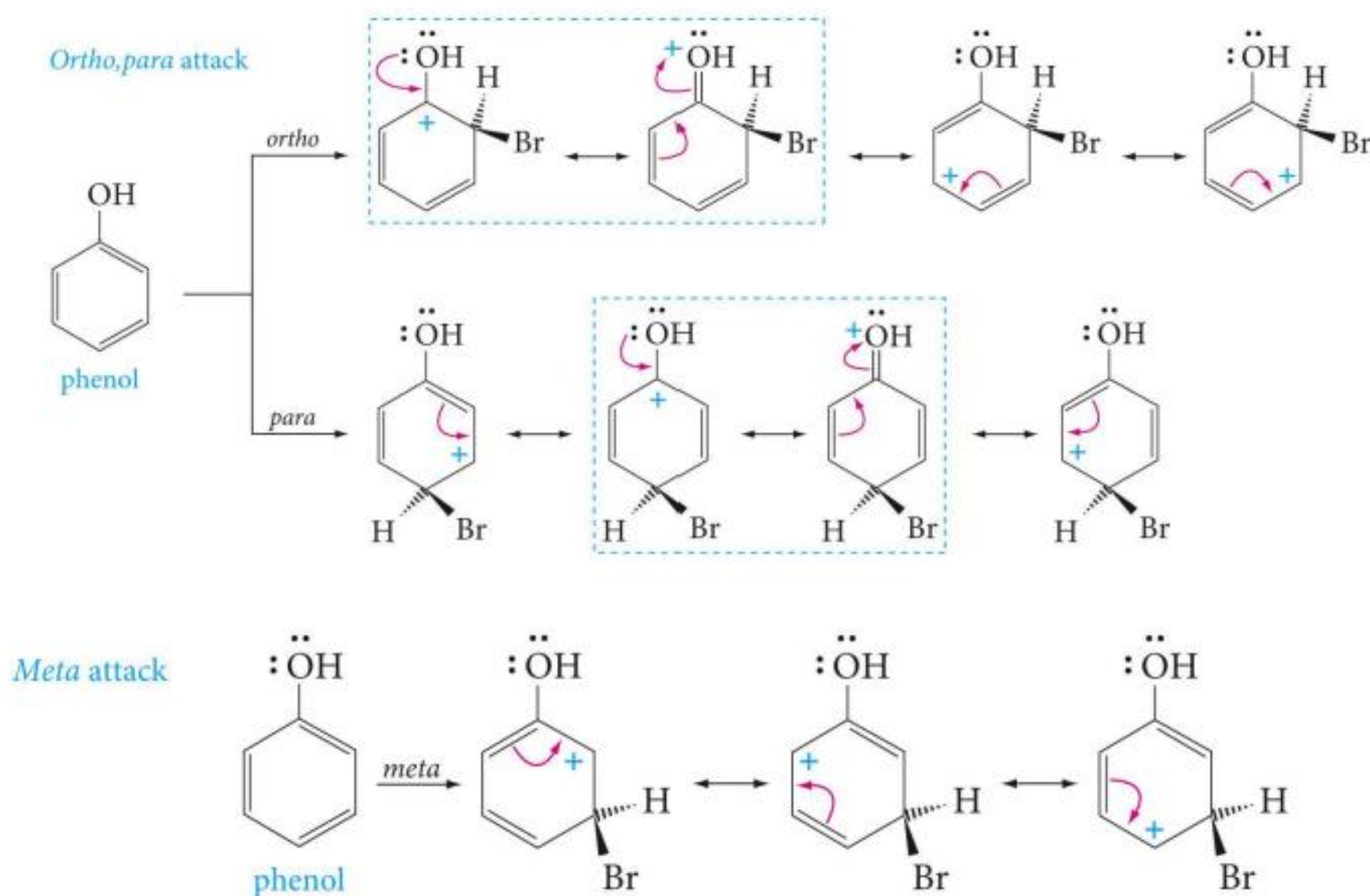
هون ال meta هل  
 في (+) التقت مع ال  
 ال CH<sub>3</sub> اللي هيب ال  
 group

لذلك وجود  
 مجموعة  
 activated  
 e<sup>-</sup> rich و  
 ال يكون  
 محبب على  
 ortho ال  
 para ال  
 لكن ما ر يكون  
 محبب ال  
 يكون ال meta

# Directing Effects

So how does this effect a reaction?

Activating o,p-directing group, i.e. OH



# Directing Effects

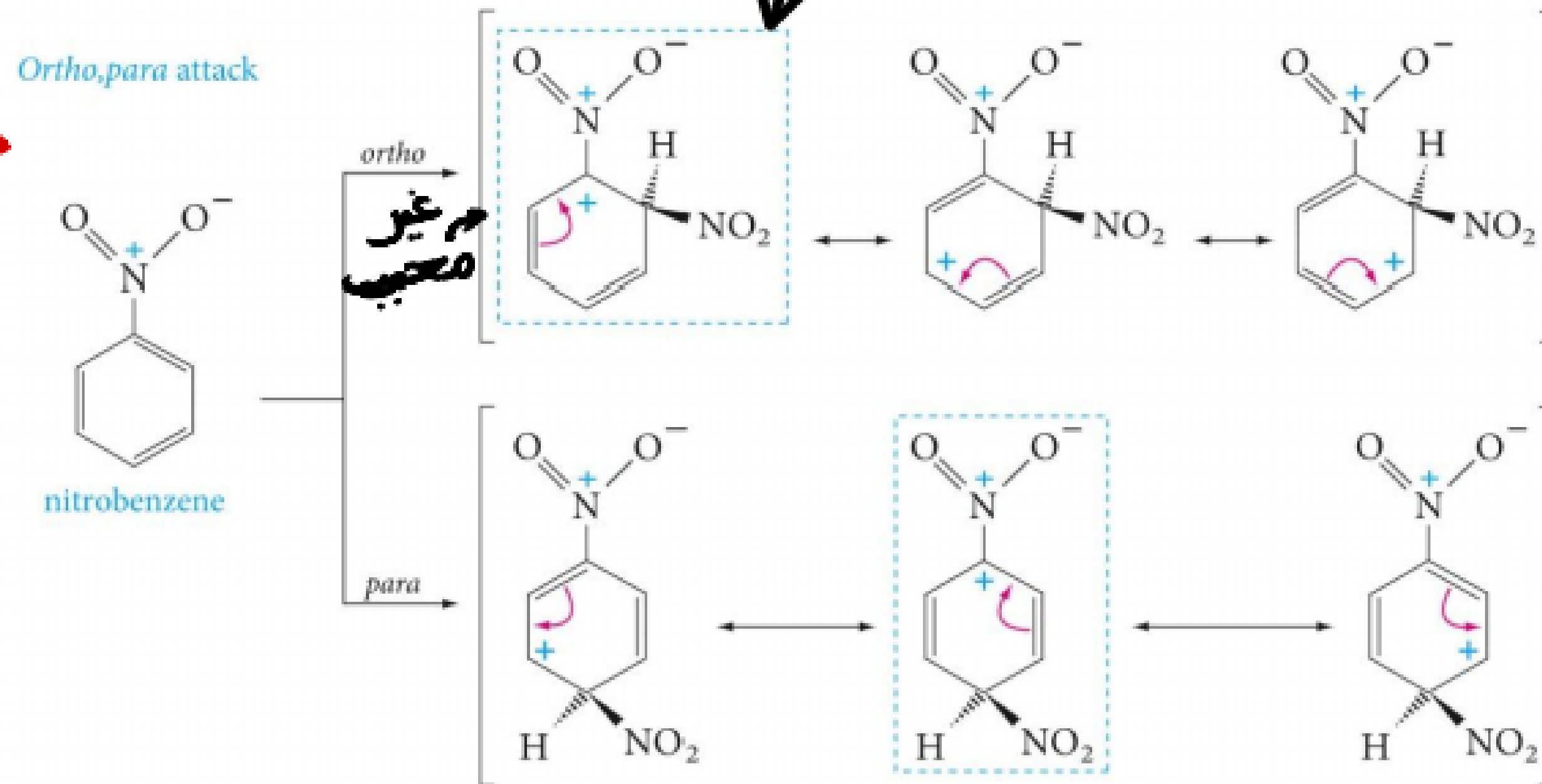
اللي كان هناك لمصالحنا هون مارح  
يكون لمصالحنا (لا في اعط + جنب  $\text{NO}_2$ )

So how does this effect a reaction?

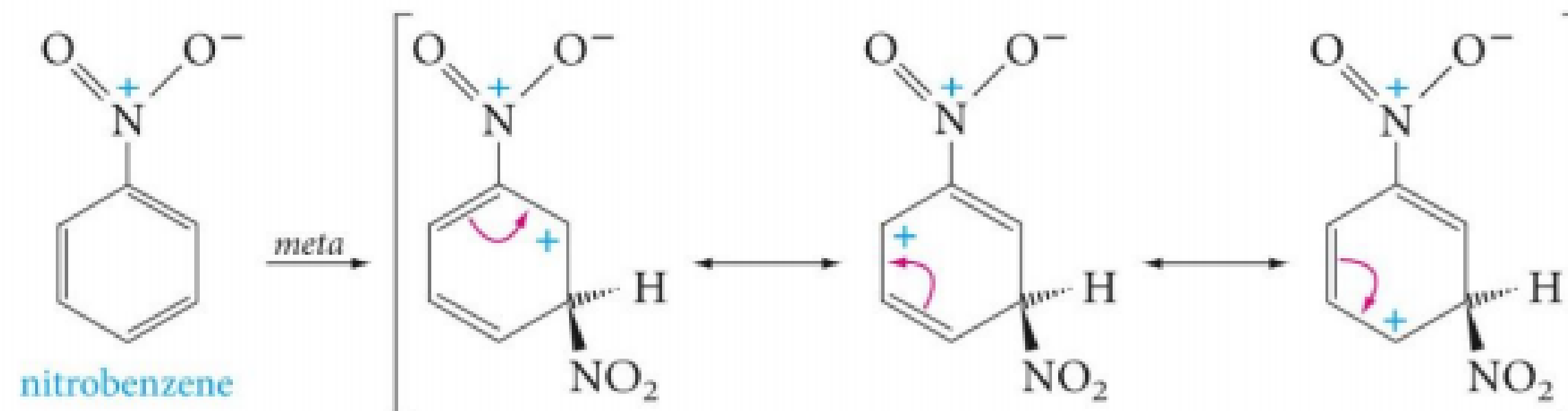
Deactivating m-directing group, i.e.  $\text{NO}_2$

ولذلك ال *ortho* و *para*  
غير محبين كينما بال  
*meta* و وحدة من ال  
*resonance* فيها + جنب  $\text{NO}_2$

وعلى العكس تماماً  
لو كان عندي  
e<sup>-</sup> with drawing  
group  
(يعني بتسحب)



*Meta attack*



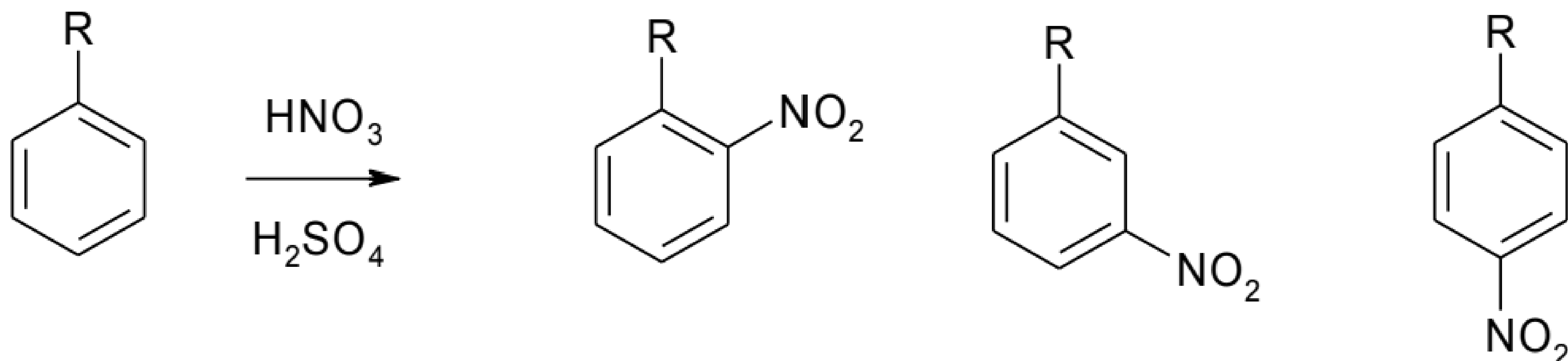
التفاعل ح يكون ابطأ  
ال  $\text{E}^+$  ح يتوجه نحو *meta*  
Position 6 لأنه مارح يكون عندي  
التقاء بين ال C اللي عليها (+)  
والمجموعة السالبة.



# Directing Effects

\*هون فقط بدنا نعرف انه  
امنا از شفا R ج يوهوا  
خو ortho, para

Besides electronic effects the size of the substituent can effect the location of a subsequent reaction. These are *steric effects*, i.e.



per cent yield  
for -R

% ortho

% meta

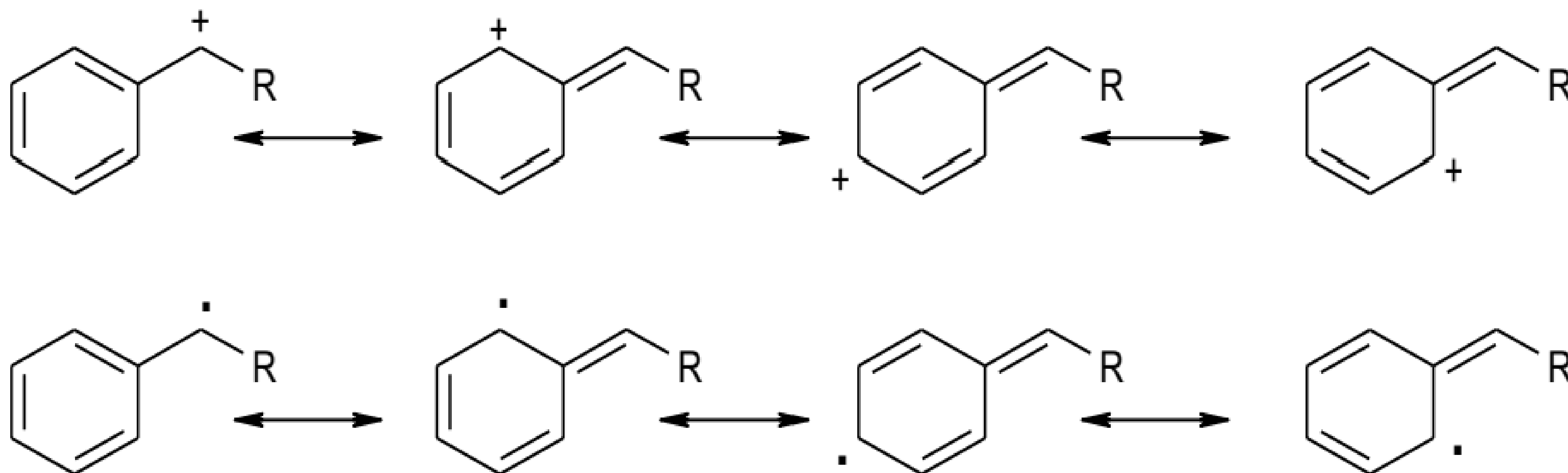
% para

-CH <sub>3</sub>	58	4	37
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	49	6	49
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30	8	62
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	16	11	73



# Benzylic Reactions

The benzylic position has an enhanced reactivity similar to an allylic position, i.e.



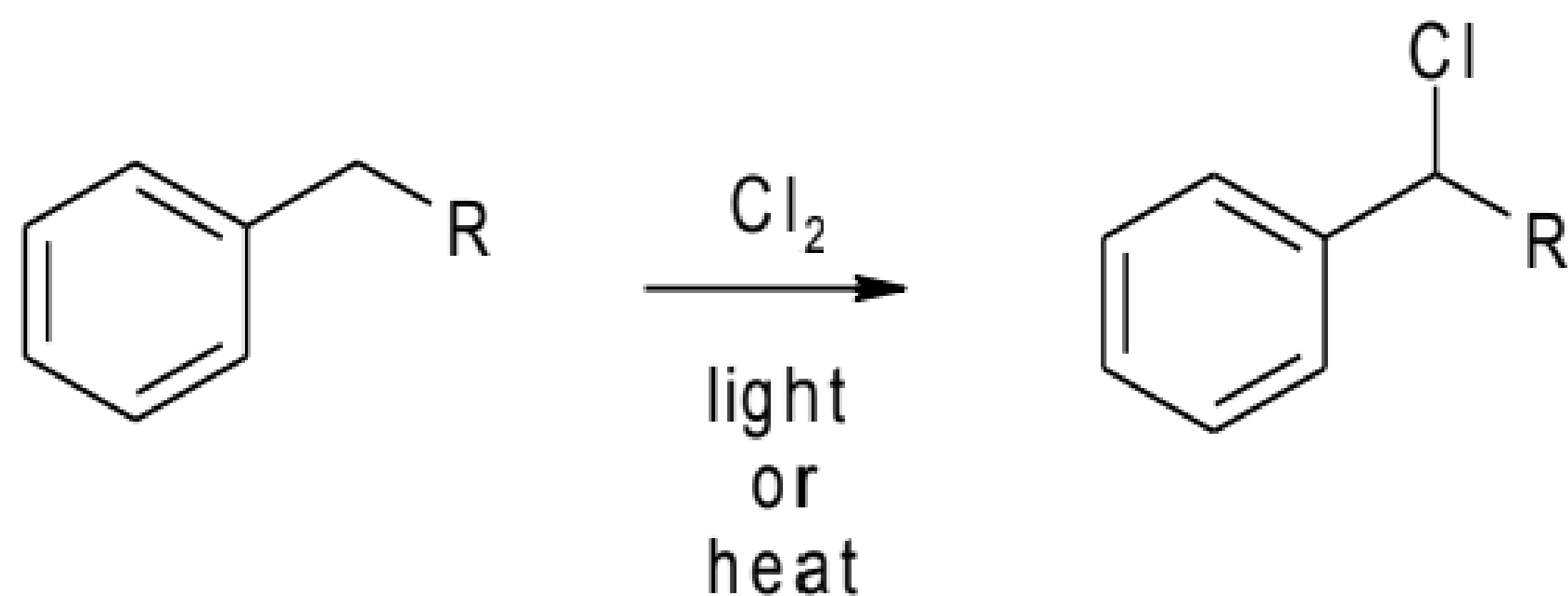
As a result both benzylic cations and radicals form easily.



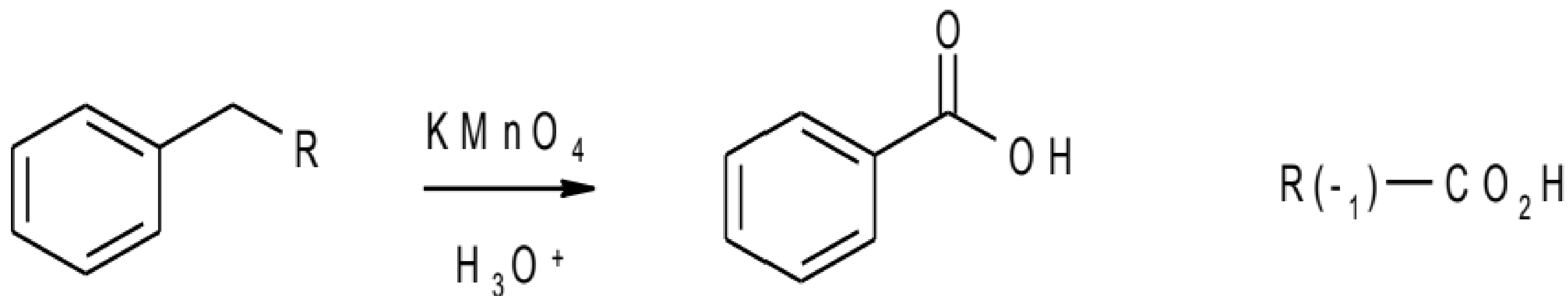
# Benzylic Reactions

Common reactions for benzylic sites:

Radical halogenation:



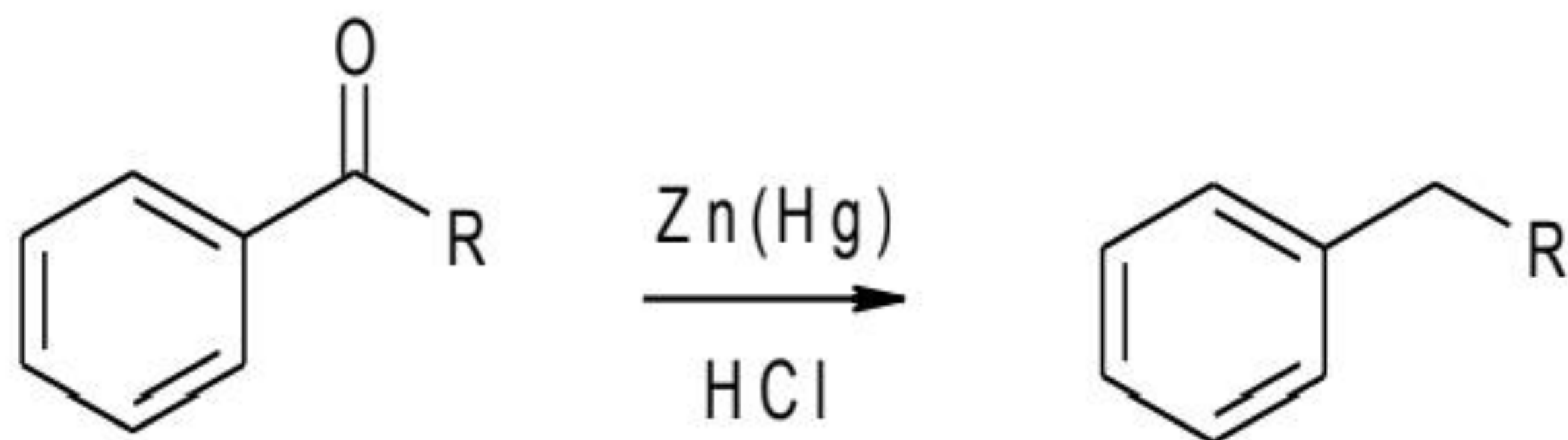
Oxidation:



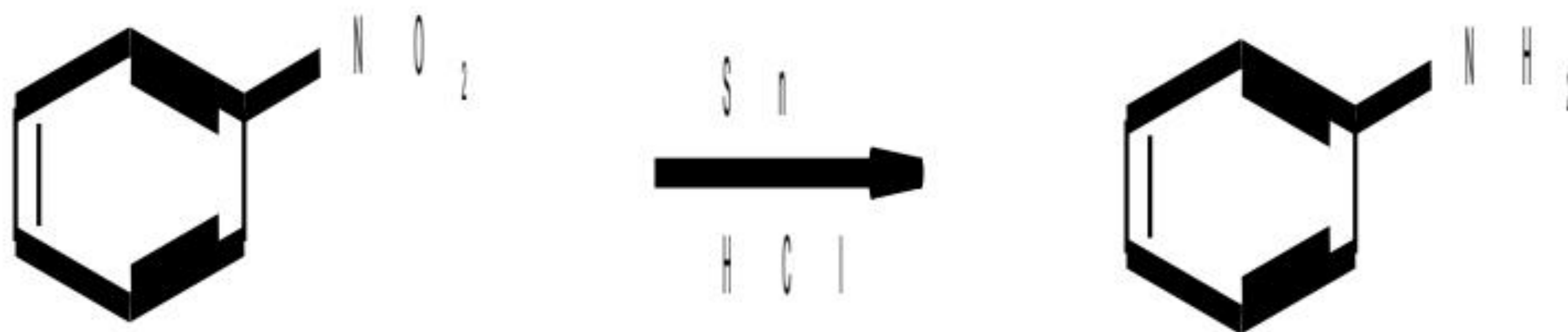


# Other Functional Group Modifications

Reduction of carbonyls

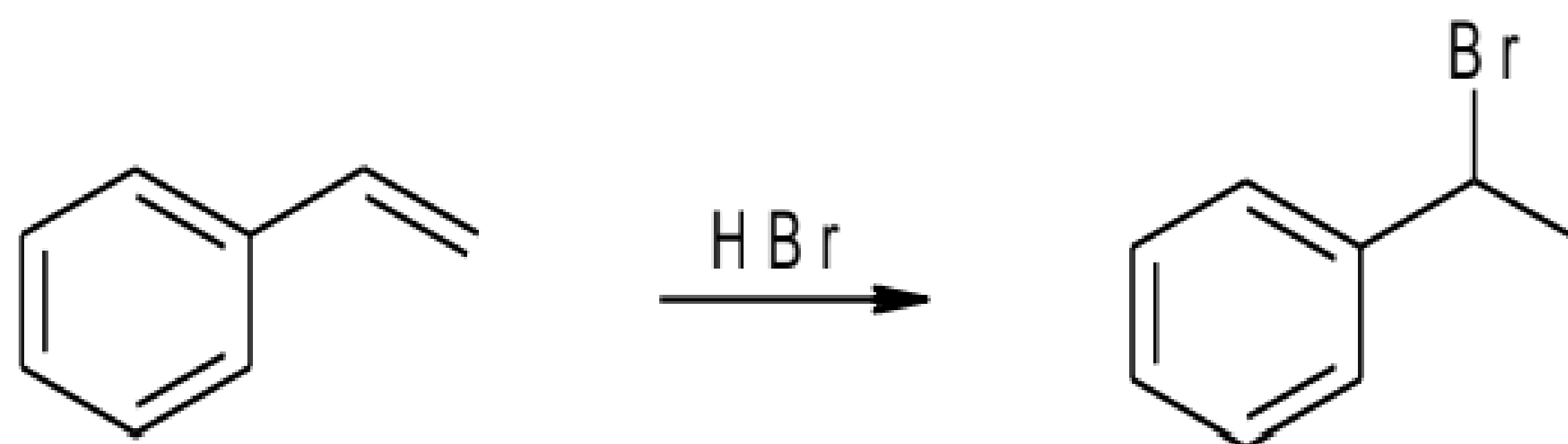


Reduction of nitro to amines

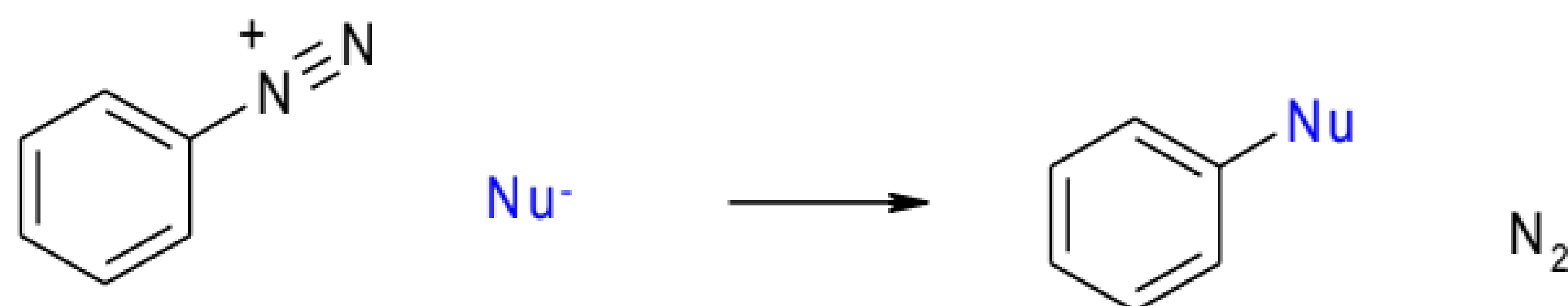
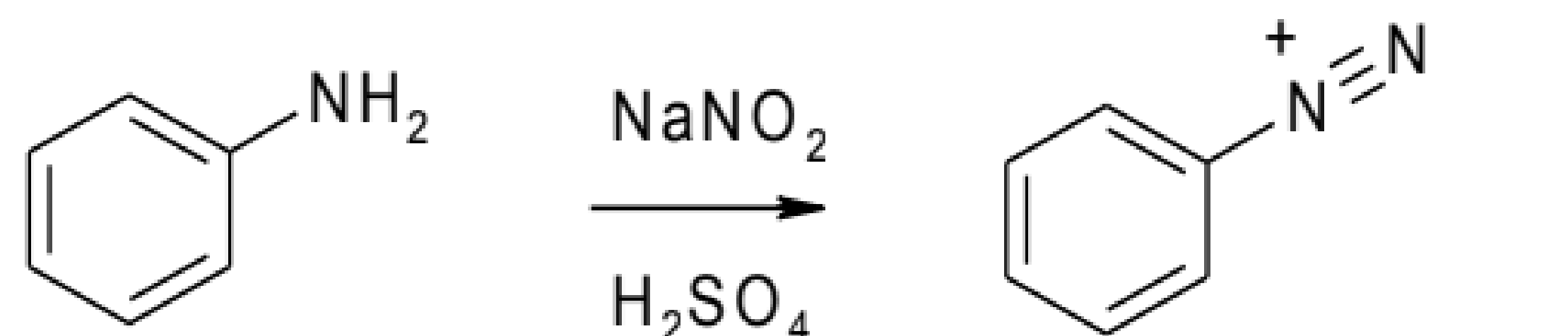


# ✕ Other Functional Group Modifications

Addition to alkenes (Markovnikov addition product)

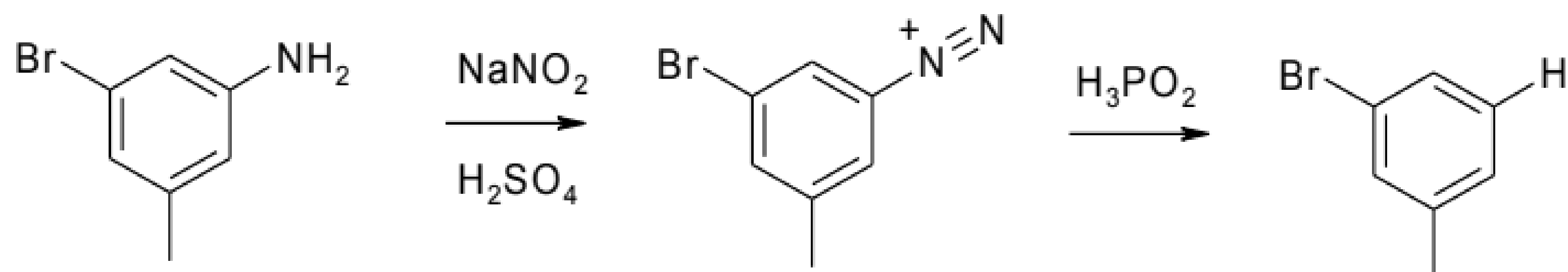
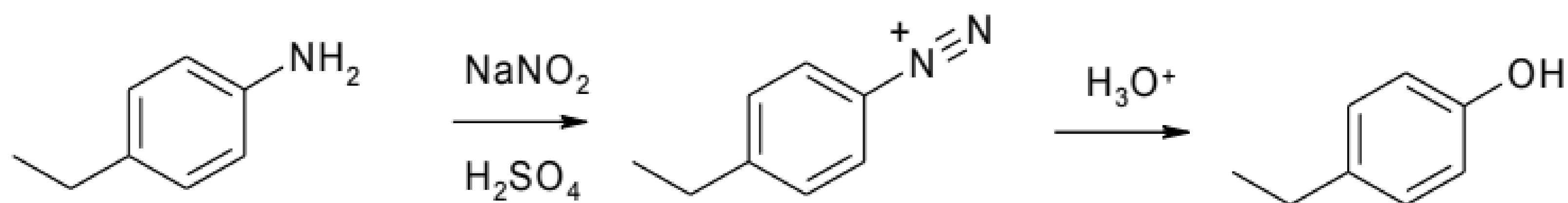
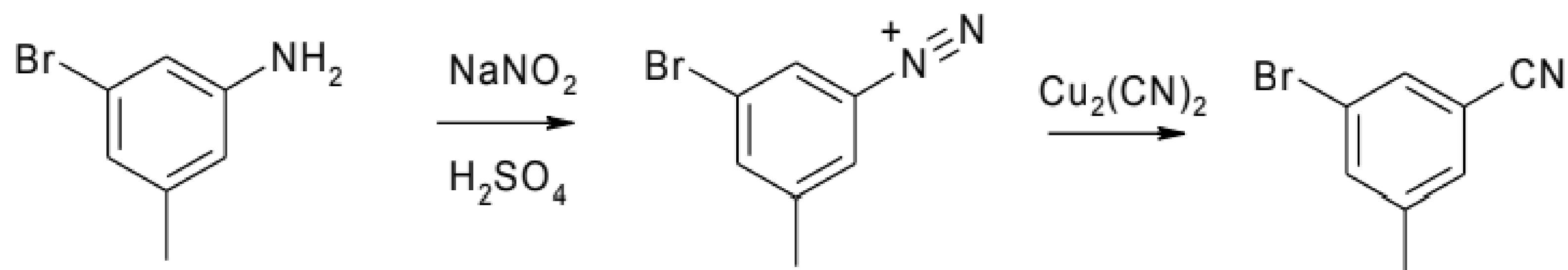
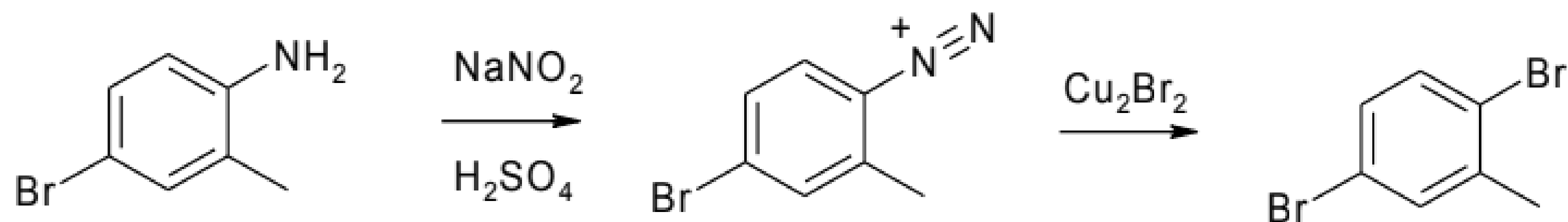


Diazonium salts allows for a Nucleophilic attack!



# Examples of Using Diazonium Salts

Controlled synthesis!



# Synthesis of Aromatic Compounds

You know what you want to make so the idea is to work backwards from the product, using well known reactions, to the starting material.

This process is known as *Synthesis* رجوع بال *يعني ارجع* Retrosynthesis.

This means you need to know how the reactions and their directing effects, i.e.



# Synthesis of Aromatic Compounds

هنا انا في اعندي مجموعتين  $NO_2$  و  $Br$  فكأنني جيكيلك انا

عندي خيارين : اما اول شي بعمل Nitration

ويعدين بعمل Bromination

او العكس : 1 Bromination

2 Nitration

هل يفرق لو مشيت هياك او هياك ؟

نعم رح يفرق ، لانه اول سؤال انا كانه

اسأله لنفسه وبين همن بالنسبة لبعض ؟

هون همن على ال meta position

لانك انا هون

لازم ابدأ

بالمجموعة

اللي بتوجه

meta

وهي

$NO_2$

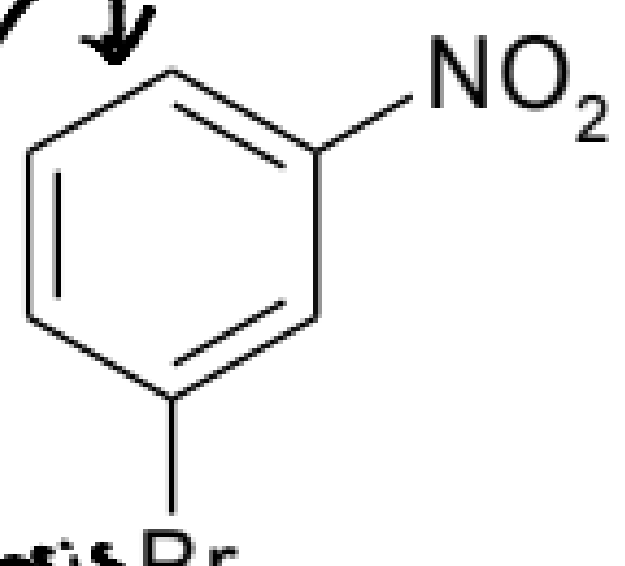
“Direct” introduction of groups:

الفكرة انه لو جابلي مثل هاد المركب و قاي است اعمل

Retrosynthesis يعني ارجع رجع فيه ووريني كيف يتحصرون من البنزين

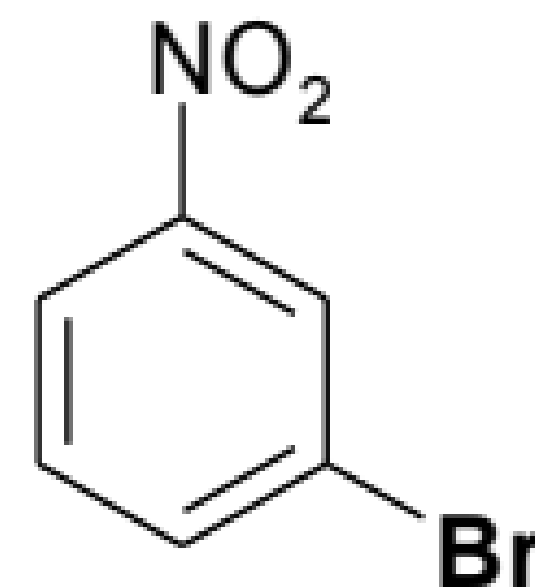
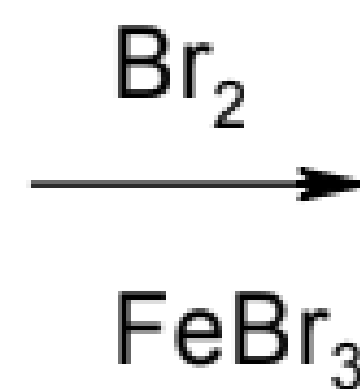
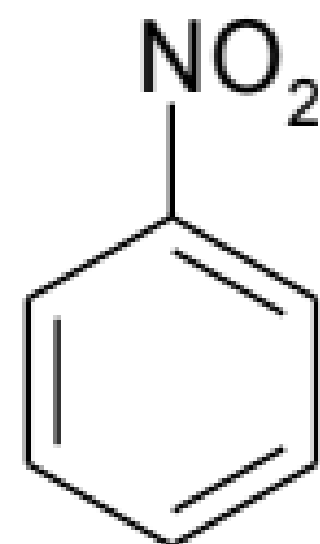
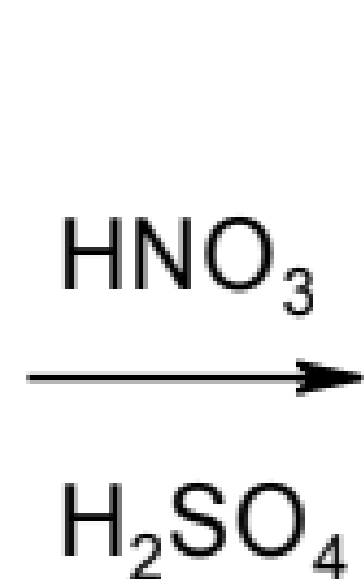
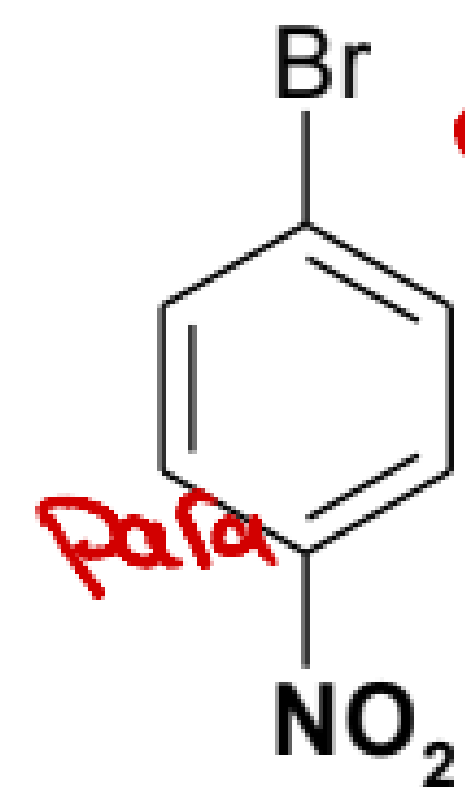
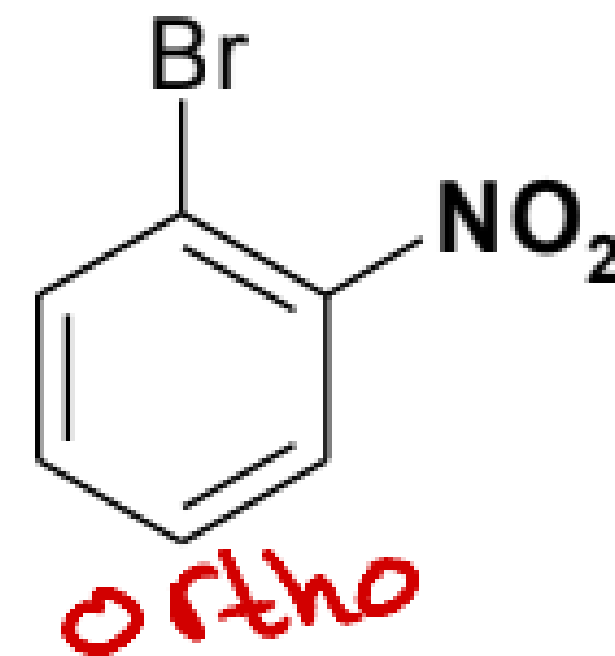
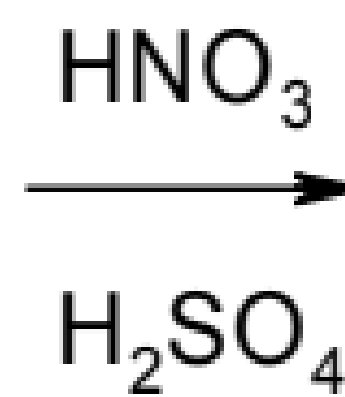
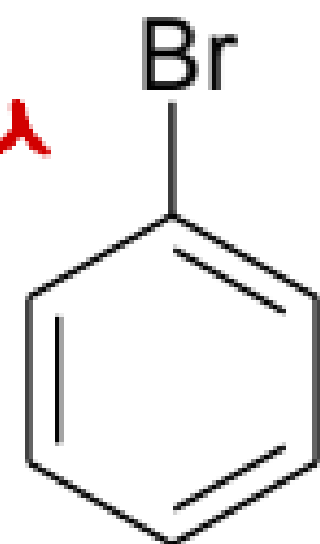
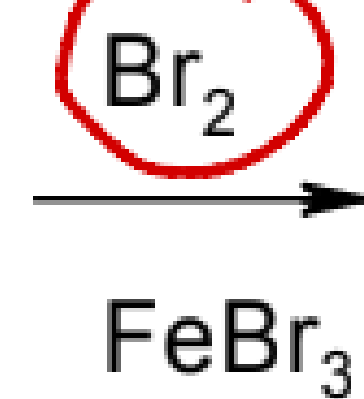
حلم لو بيت هاي العكس هاي meta

هنا هو الترتيب الصحيح



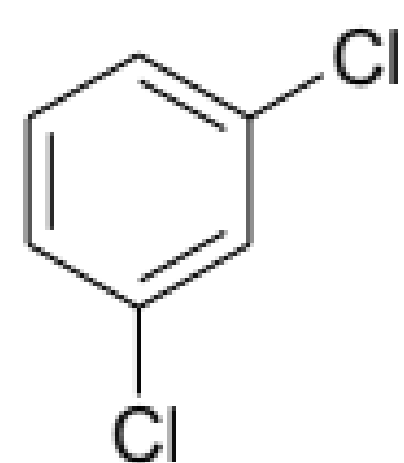
desired product

هاي بتوجه Ortho و Para

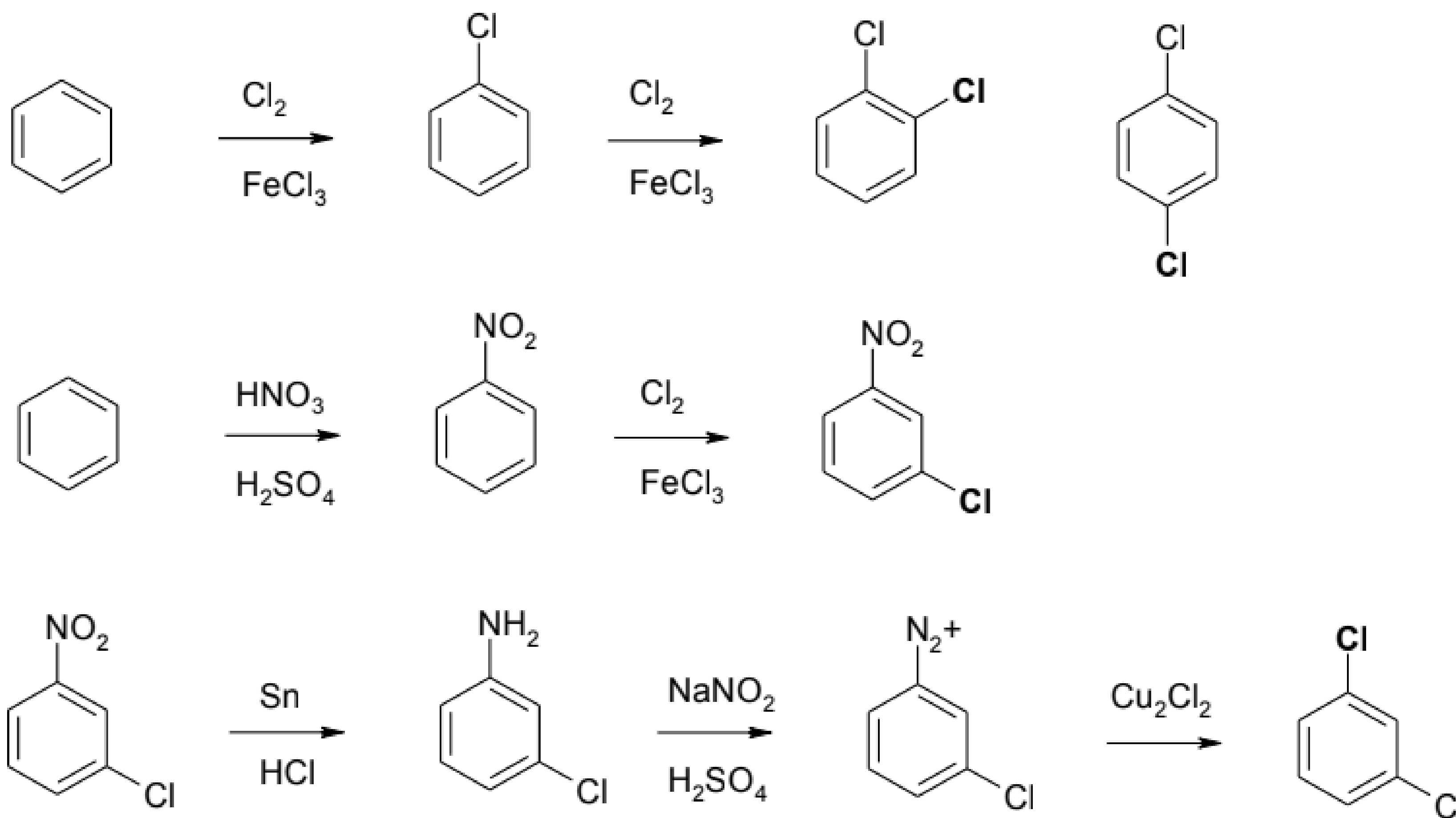


# Synthesis of Aromatic Compounds

“Indirect” introduction of groups:

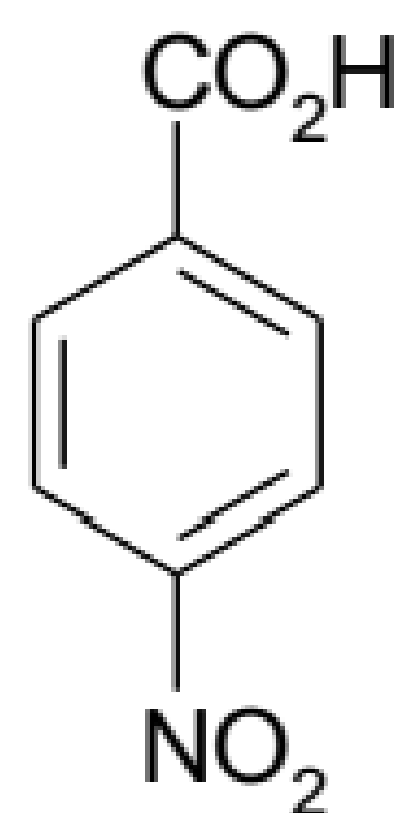


desired product

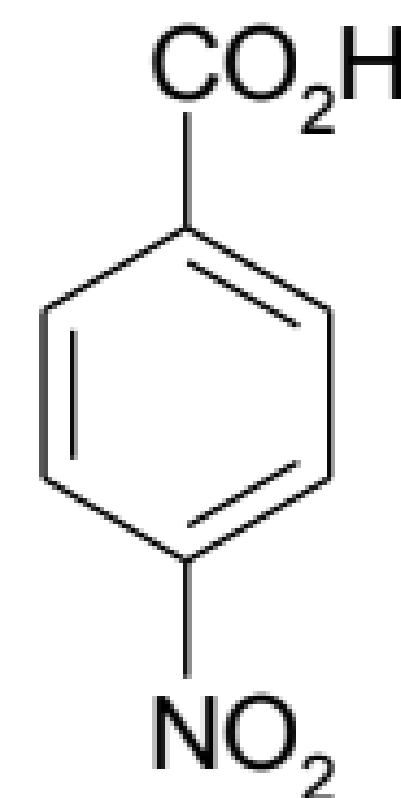
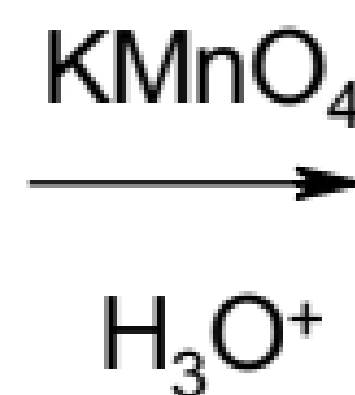
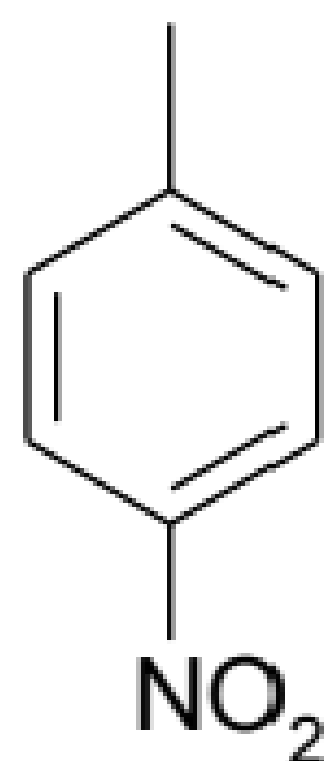
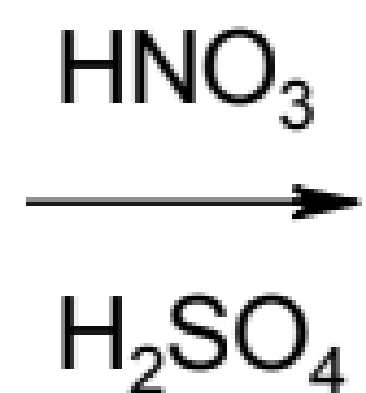
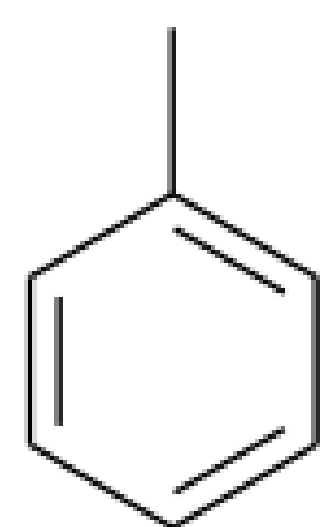
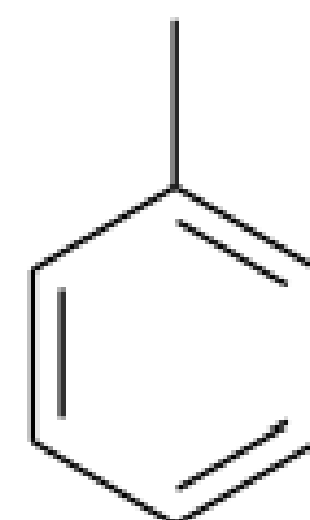


# Synthesis of Aromatic Compounds

Unusual substitution patterns:

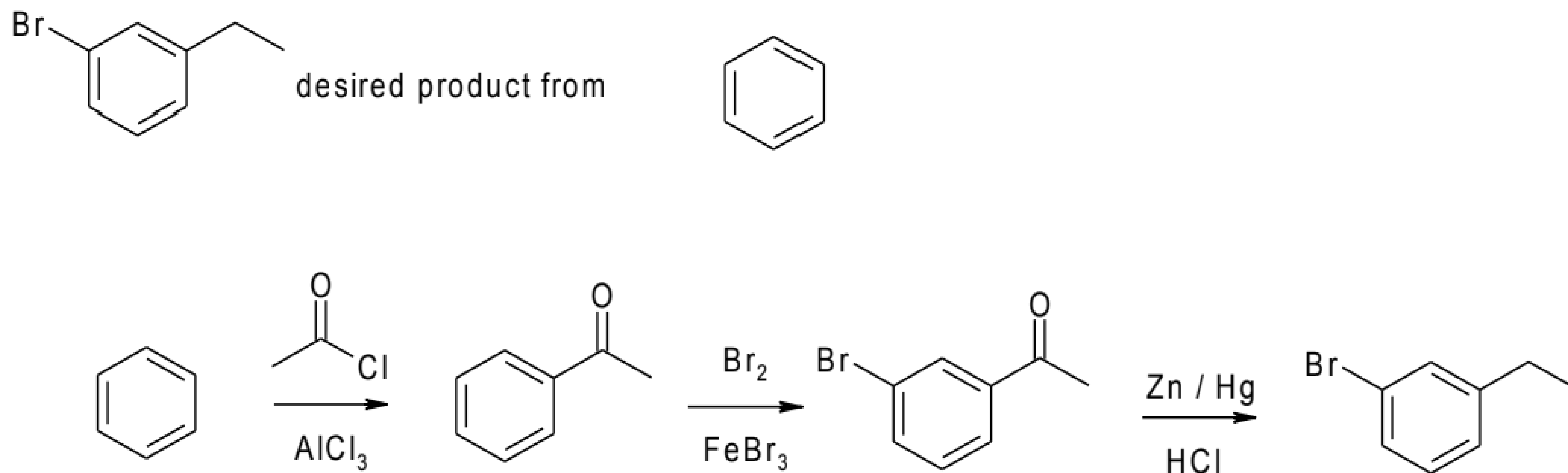


desired product from



# Synthesis of Aromatic Compounds

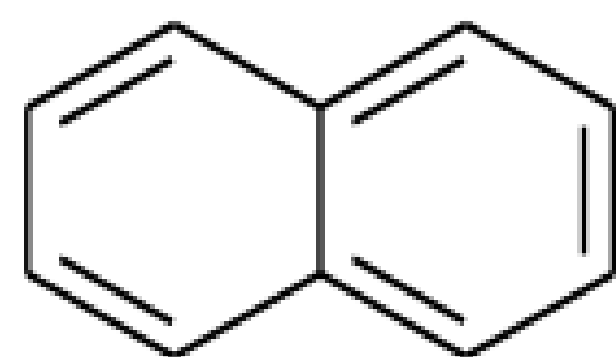
Unusual substitution patterns:



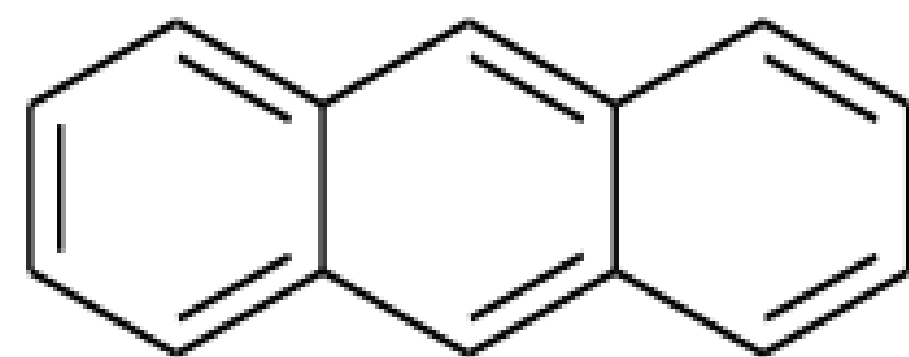


# Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

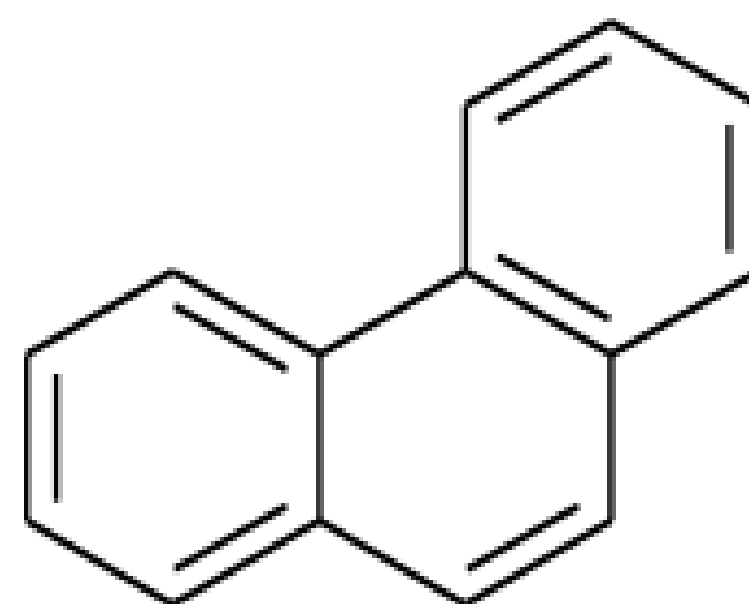
A number of polycyclic (multiple fused rings) hydrocarbons exist. They still obey Huckel's rule, alternating single & double bonds etc. They also exhibit a reduced reactivity to addition / substitutions and react by EArS.



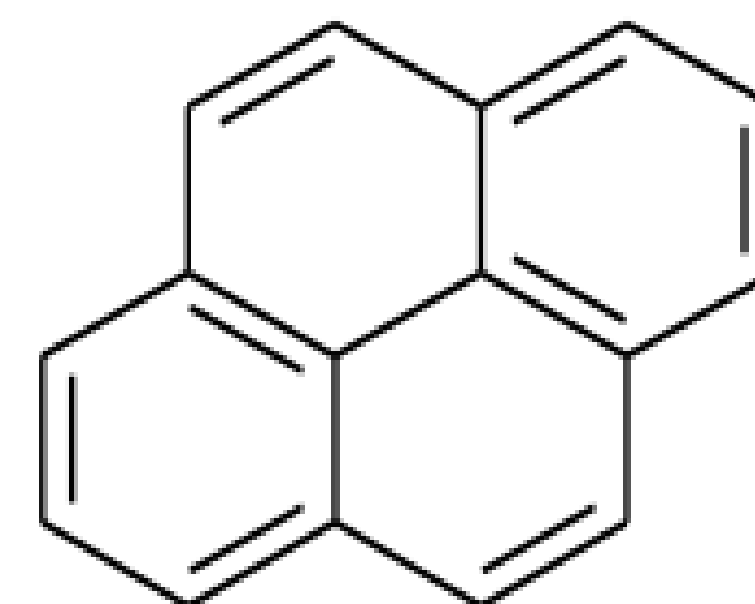
naphthalene



anthracene



phenanthrene



pyrene

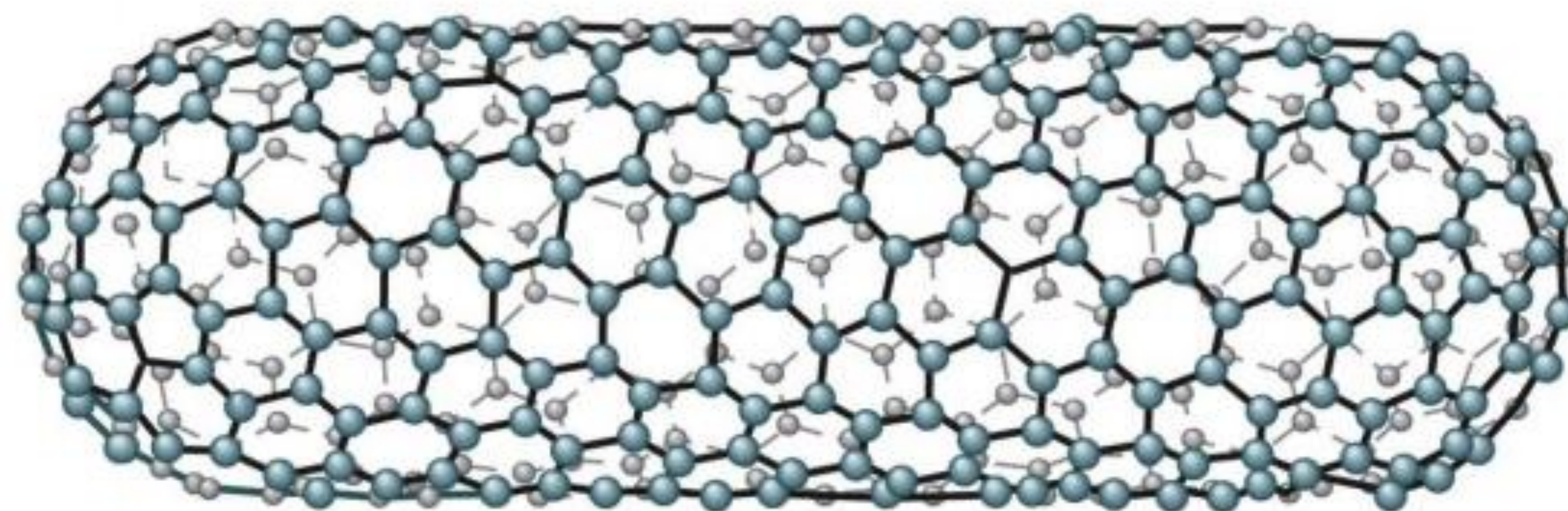
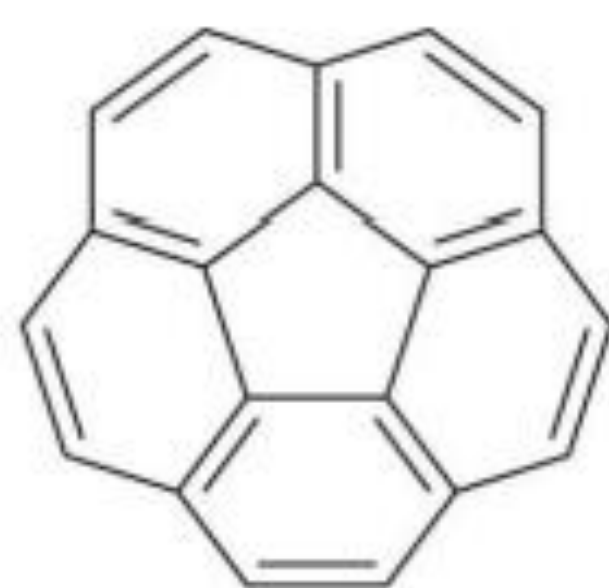


# Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

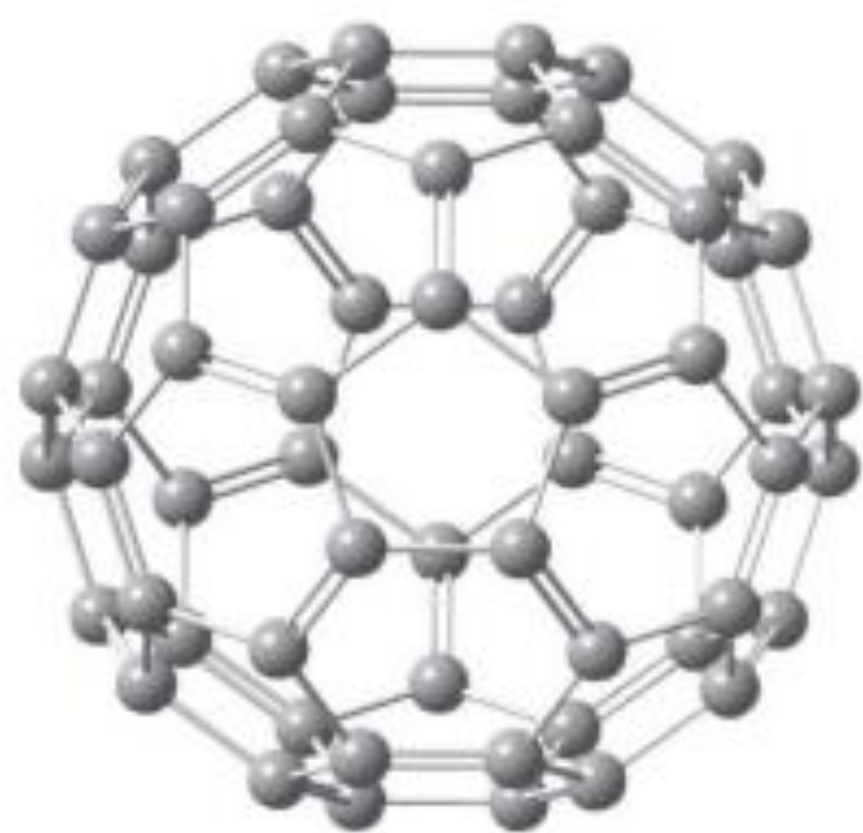
Two other cases of polycyclic hydrocarbons exist, fullerenes and carbon nanotubes. These compounds have interesting properties of electrical conductance and very high strength.



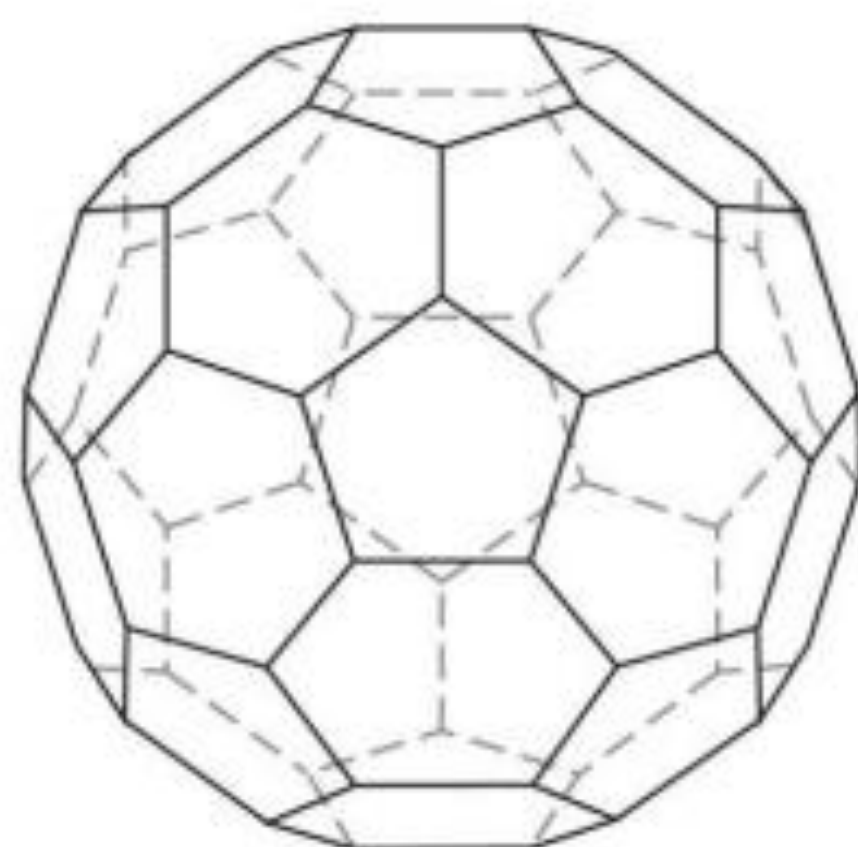
corannulene



Carbon nanotube<sup>1</sup>



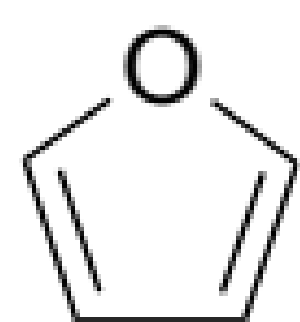
C<sub>60</sub> (the pi bonds are not shown)



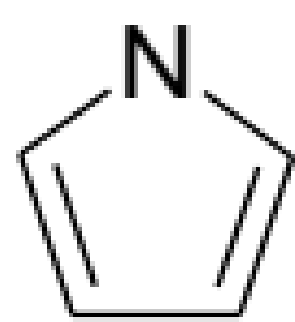


# Heterocyclic Aromatic Compounds

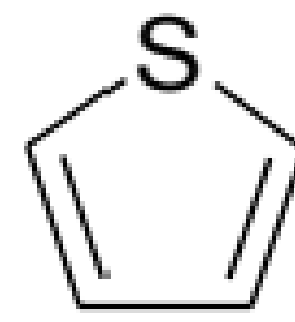
Aromatic compounds with a non-carbon (hetero) atom in the ring are possible. In many cases that atom provides a lone pair of electrons as part of the  $4n + 2 \pi$  electrons in the system. Examples include:



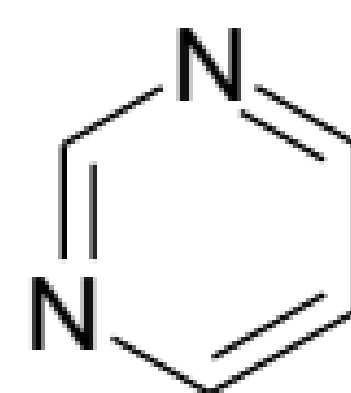
furan



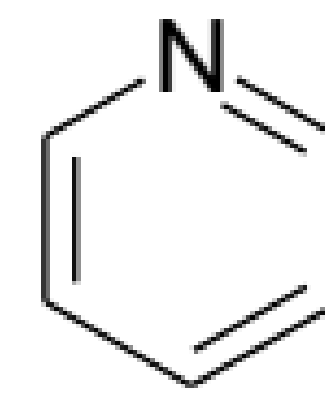
pyrrole



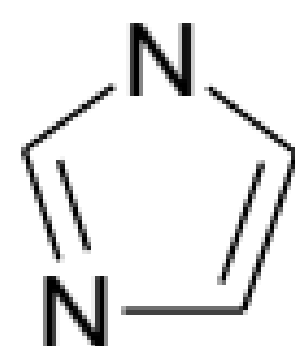
thiophene



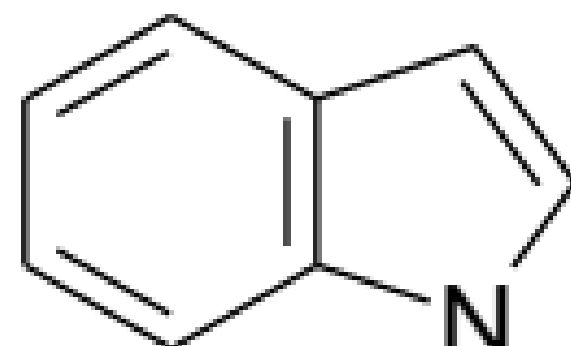
pyrimidine



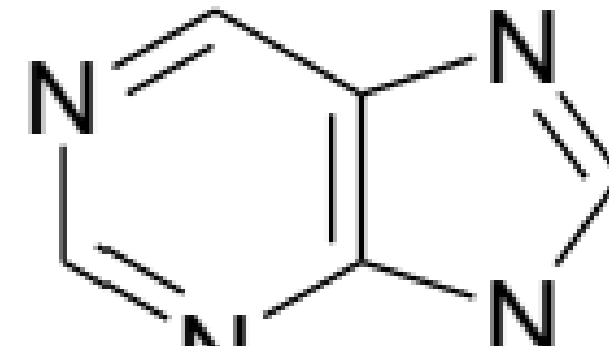
pyridine



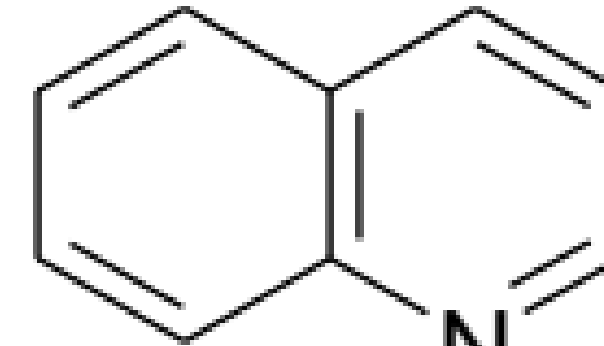
imidazole



indole



purine



quinoline

# Heterocyclic Aromatic Compounds

- The heteroatom has significant effects on the chemical reactivity.
- They are commonly used as polar aprotic (no acidic H atom) solvents.
- They are very common in biology.
- For more information see Chapter 13.

