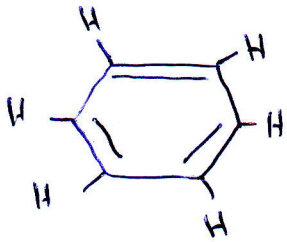


Electrophilic Aromatic substitution

التعويض الأروماتي الكرومفيلي الأروماتي



حلقة البنزين تحتوي على كثافة إلكترونية عالية
وهي ثلاثية الأبعاد من ذراتها مصدر للإلكترونات
ولذلك تفعل تفاعلات تعويض الكرومفيل
أي أنها تتفاعل مع كواشف الكرومفيلية (أيونات موجبة فيها نقصا إلكتروني)

Electrophilic Aromatic substitution Reactions

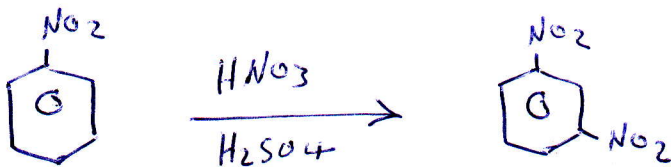
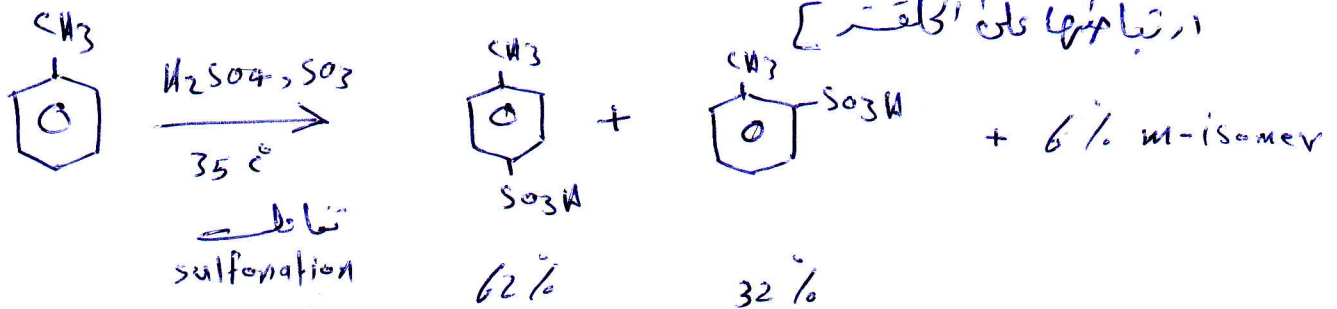
تفاعلات التعويض الكرومفيلي الأروماتي (تفاعلات حلقة البنزين)

518, 519

Effect of substituent groups

تأثير المجموعات الموضوعة

عند وجود مجموعة موضوعة على حلقة البنزين فإنها تؤثر في
مواقع مجموعة هيدروجين ثابتة على حلقة البنزين [أي تؤثر في موقع
ارتباطها على الحلقة]



أي أن المجموعة الموضوعة على حلقة البنزين توجه المجموعة الجديرة التي
موقع الارتباط ortho أو para أو meta وحسب
نوع المجموعة الموضوعة

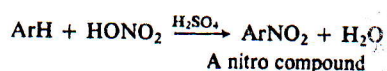


Electrophilic aromatic substitution includes a wide variety of reactions: nitration, halogenation, sulfonation, and Friedel-Crafts reactions, undergone by nearly all aromatic rings; reactions like nitrosation and diazo coupling, undergone only by rings of high reactivity; and reactions like desulfonation, isotopic exchange, and many ring closures which, although apparently unrelated, are found on closer examination to be properly and profitably viewed as reactions of this kind. In synthetic importance electrophilic aromatic substitution is probably unequaled by any other class of organic reactions. It is the initial route of access to nearly all aromatic compounds: it permits the direct introduction of certain substituent groups which can then be converted, by replacement or by transformation, into other substituents, including even additional aromatic rings.

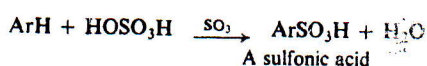
ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION

Ar = *aryl*, any aromatic group with attachment directly to ring carbon

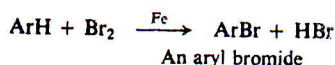
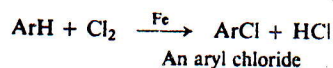
1. Nitration. Discussed in Sec. 11.8.



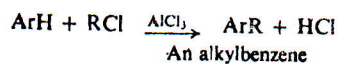
2. Sulfonation. Discussed in Sec. 11.9.



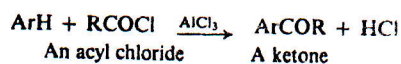
3. Halogenation. Discussed in Sec. 11.11.



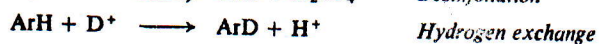
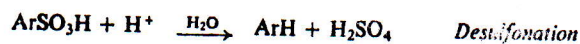
4. Friedel-Crafts alkylation. Discussed in Sec. 11.10.



5. Friedel-Crafts acylation. Discussed in Sec. 19.6.

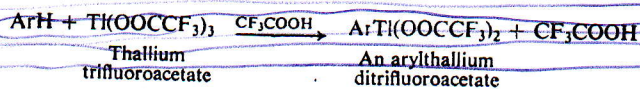


6. Protonation. Discussed in Sec. 11.12.

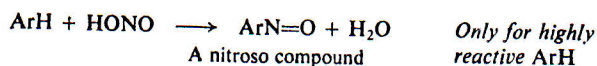


تفاعلات
الاستبدال
الإلكتروفيلية
الأروماتية
رتفاعلات هالوجنة
(النترت)

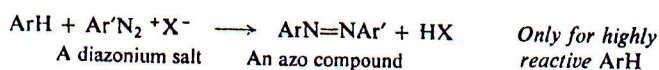
~~7. Thallation. Discussed in Sec. 11.13.~~



8. Nitrosation. Discussed in Secs. 23.11 and 24.10.



9. Diazo coupling. Discussed in Sec. 23.17.

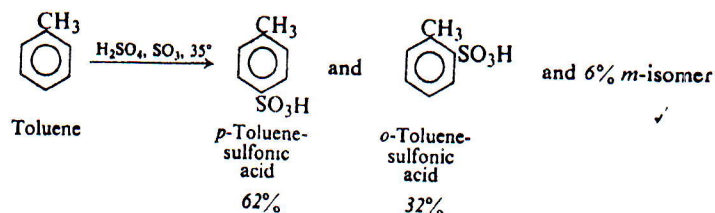


10. Kolbe reaction. Discussed in Sec. 24.11. Only for phenols.

11. Reimer-Tiemann reaction. Discussed in Sec. 24.13. Only for phenols.

11.2 Effect of substituent groups

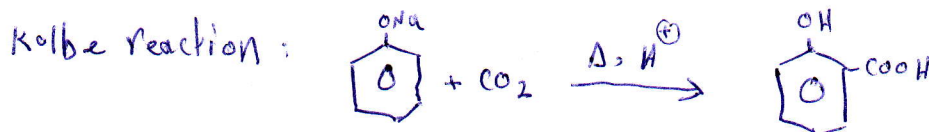
Like benzene, toluene undergoes electrophilic aromatic substitution: sulfonation, for example. Although there are three possible monosulfonation products, this reaction actually yields appreciable amounts of only two of them: the *o*- and *p*-isomers.



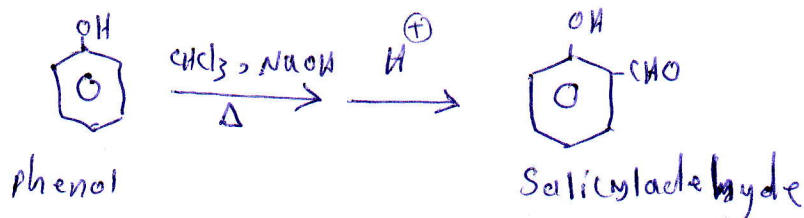
Benzene and toluene are insoluble in sulfuric acid, whereas the sulfonic acids are readily soluble; completion of reaction is indicated simply by disappearance of the hydrocarbon layer. When shaken with fuming sulfuric acid at room temperature, benzene reacts completely within 20 to 30 minutes, whereas toluene is found to react within only a minute or two.

Studies of nitration, halogenation, and Friedel-Crafts alkylation of toluene give analogous results. In some way the methyl group makes the ring more reactive than unsubstituted benzene, and *directs* the attacking reagent to the *ortho* and *para* positions of the ring.

On the other hand, nitrobenzene, to take a different example, has been found to undergo substitution more slowly than benzene, and to yield chiefly the *meta* isomer.



Reimer-Tiemann reaction:



4
 وقد تم تصنيف المجموع المفعولة على حلقة البنزين التي قسمت
 المجموع المفعولة لحلقة البنزين والمفعولة لموقع أورثو وبارا
 (وهي المجموع للاتفة)

Activating : ortho, para directors
 - strongly activating المجموع المفعولة القوية

- NH₂ (-NHR, -NR₂)

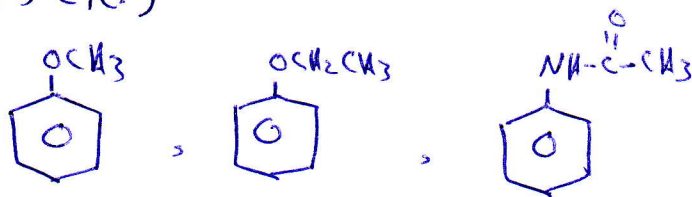
- OH



- Moderately activating

- OCH₃ (-OC₂H₅, etc.)

- NHCOCH₃

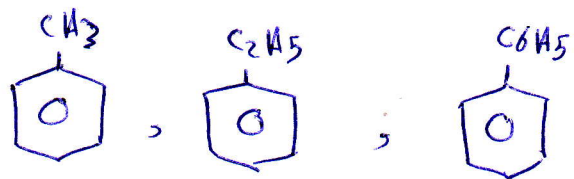


- Weakly activating

المجموع المفعولة الضعيفة

- C₆H₅ (-C₆H₅)

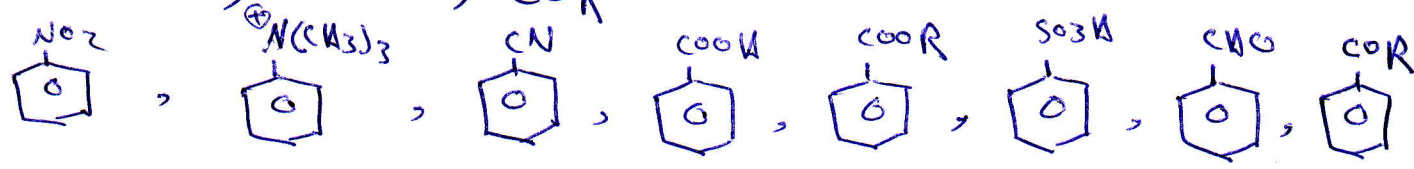
- CH₃ (-C₂H₅, etc.)



ثانياً : المجموع المفعولة لحلقة البنزين والمفعولة نحو موقع المتبا meta
 Deactivating : Meta directors (وهي المجموع السالبة)

- NO₂ , -N⁺(CH₃)₃ , -CN , -COOH , -COOR

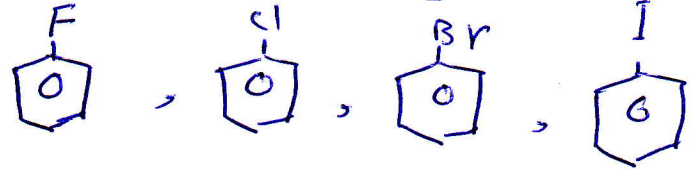
- SO₃H , -CHO , -COR



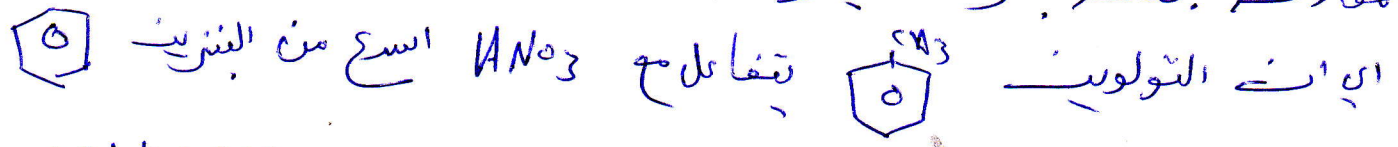
المجاميع المنشطه لحلقة البنزين والموجهة نحو موقع اورتو و بارا

Deactivating : ortho, para directors

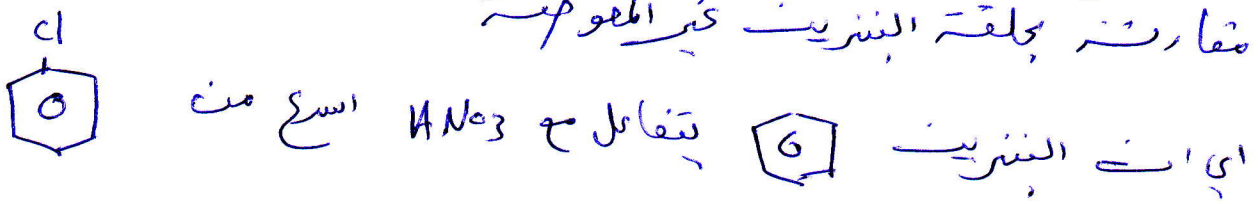
- F , -Cl , -Br , -I



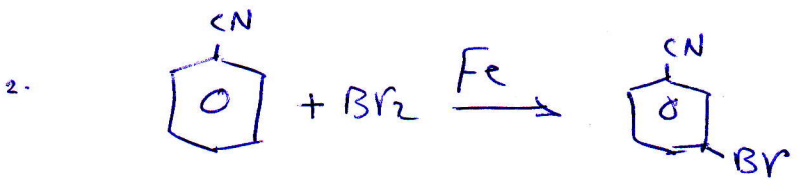
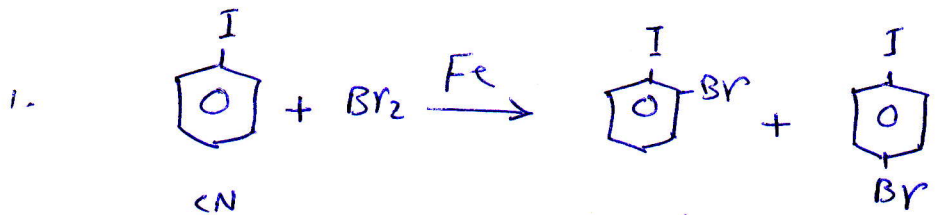
ان المجاميع المنشطه لحلقة البنزين اي انها تزيد سرعة تفاعل الحلقة مقارنة بحلقة بنزين غير موجهة



وان المجاميع المنشطه لحلقة البنزين فانها تقلل من سرعة تفاعل الحلقة مقارنة بحلقة البنزين غير الموجهة



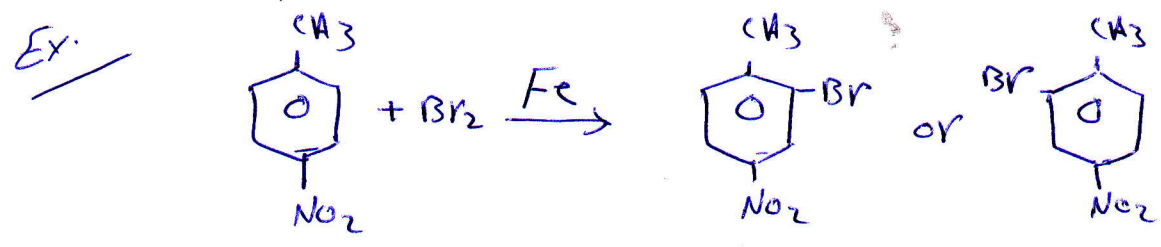
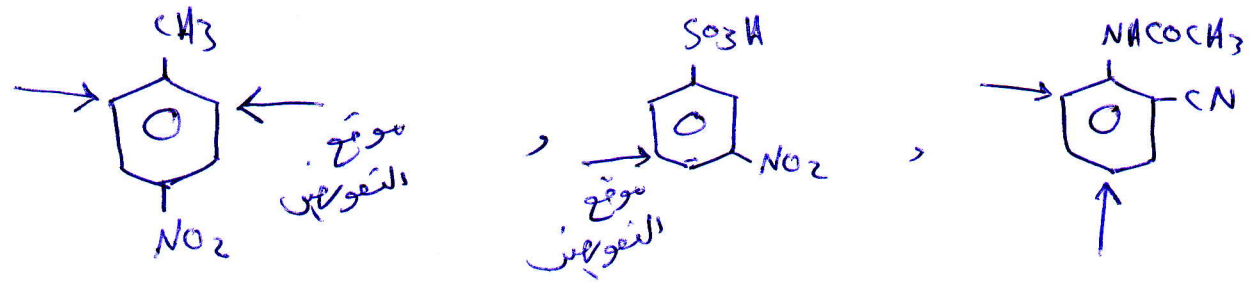
Examples



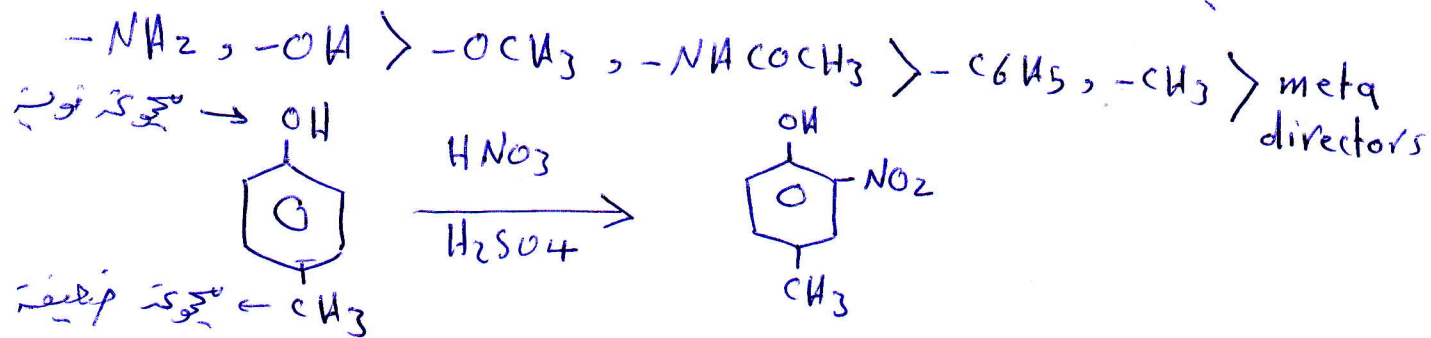
Orientation in disubstituted benzenes

التوجيه في حلقة البنزين ثنائية التعويض

- عند وجود مجموعتين مختلفتين في التوجيه ويتفقات كل نفسا موقع التعويض فان المجموعة الجديرة تدل على ذلك الموقع

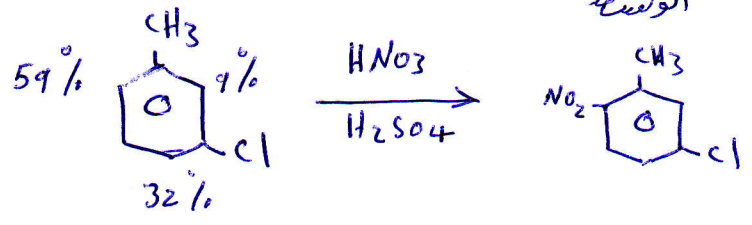


- عند وجود مجموعتين مختلفتين في التوجيه ويتفقات في موقع التوجيه فان المجموعة المنشطة القوية هي التي يكون توجيهها اقوى اي ان توجيهها يكون اقوى من المجموع المنشطة والمجموع المنشطة



ان قوة التوجيه يكون كما يلي

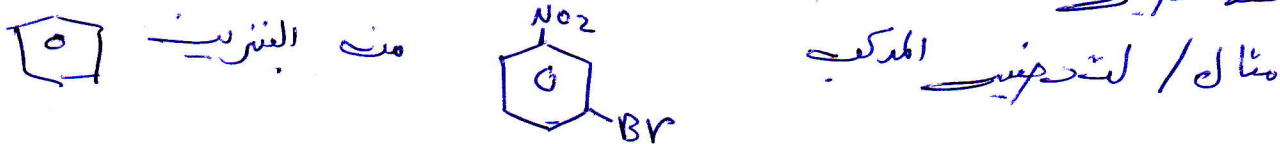
المجموع المنشطة القوية < المجموع المنشطة الواسعة < المجموع المنشطة الاضعف < المجموع المنشطة



orientation and synthesis

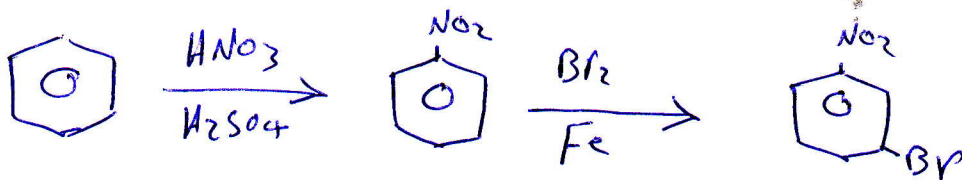
التوجيه والتخليق

- كيف تخمين المراكز يجب التفكير في ترتيب ادخال المجموع

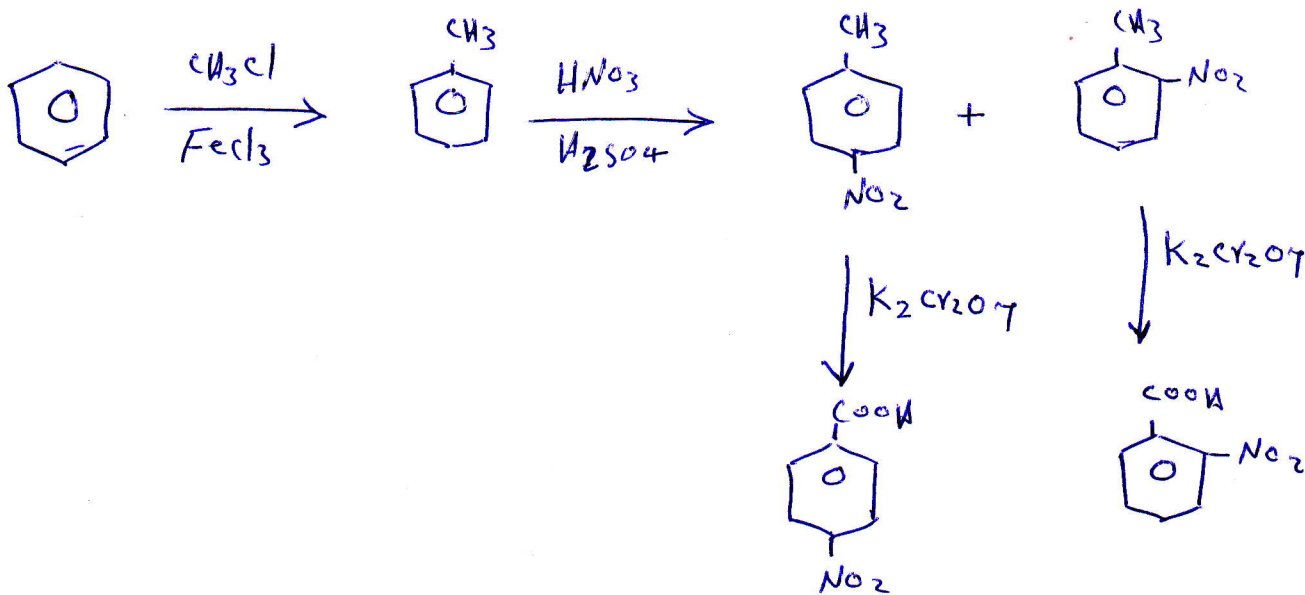
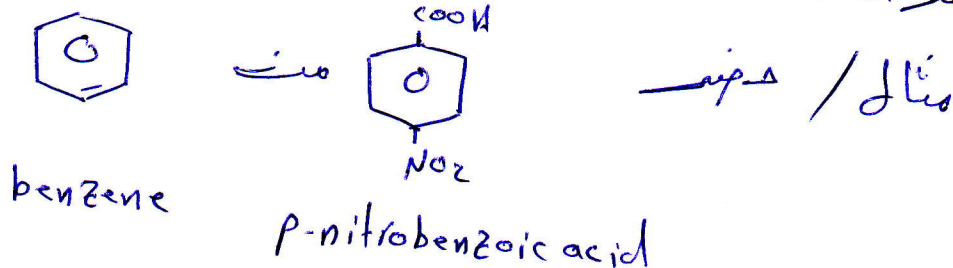


m-bromonitrobenzene

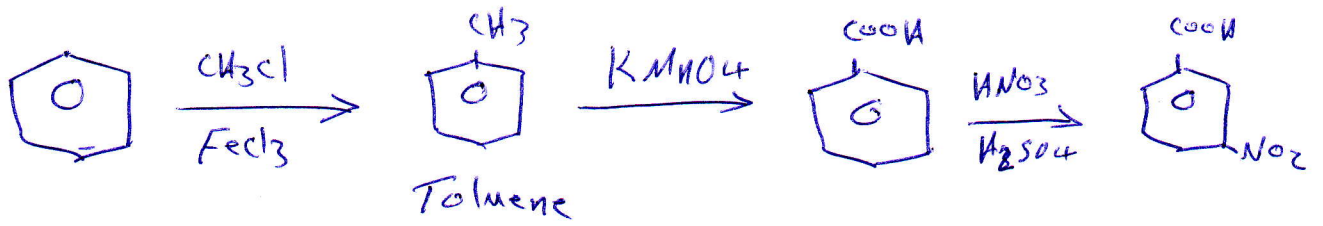
هنا يجب ادخال مجموعة NO₂ اذلة وبعدها مجموعة BR
 لان NO₂ يوجه نحو موقع
 ortho or para = = = BR
 meta



- ملائمة : اضافة مجموعة الميثيل (CH₃) يسهل مجموعة هالوجن كاربوكسيل (COOH)



مثال / هجرت 8 من النترية
CC(=O)C1=CC=C([N+](=O)[O-])C=C1
 m-nitrobenzoic acid



Mechanisms of benzene reactions

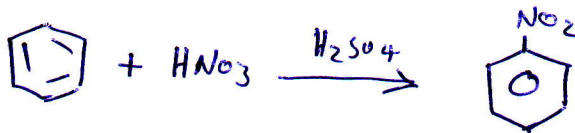
ميكانيكيات تفاعلات النترية

1- Mechanism of nitration

ميكانيكية تفاعل النترية

أيون الكروموفيل

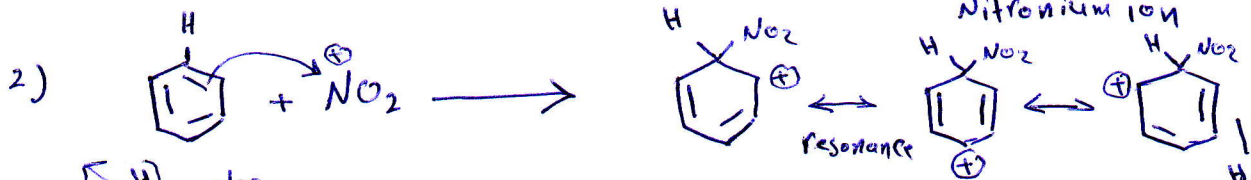
electrophilic ion



mech.

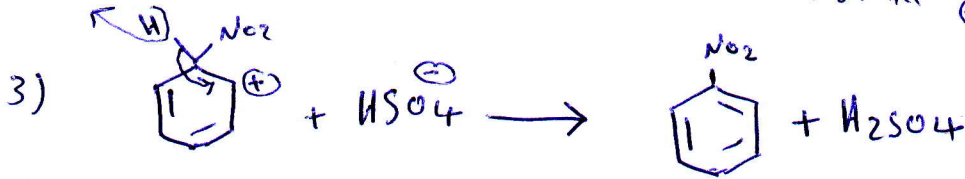


slow



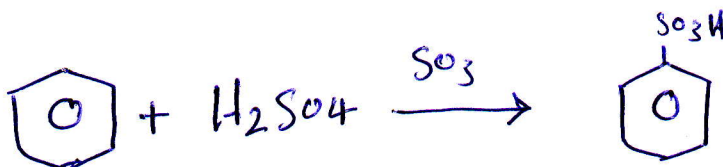
Nitronium ion

fast

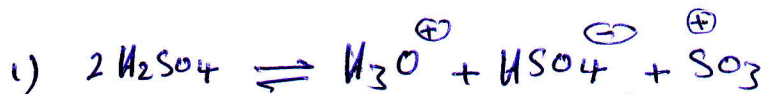


2- Mechanism of sulfonation

ميكانيكية السلفنة

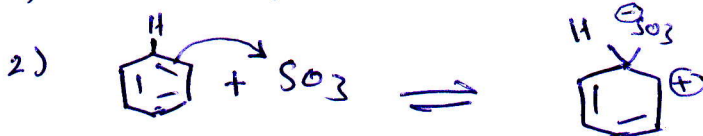


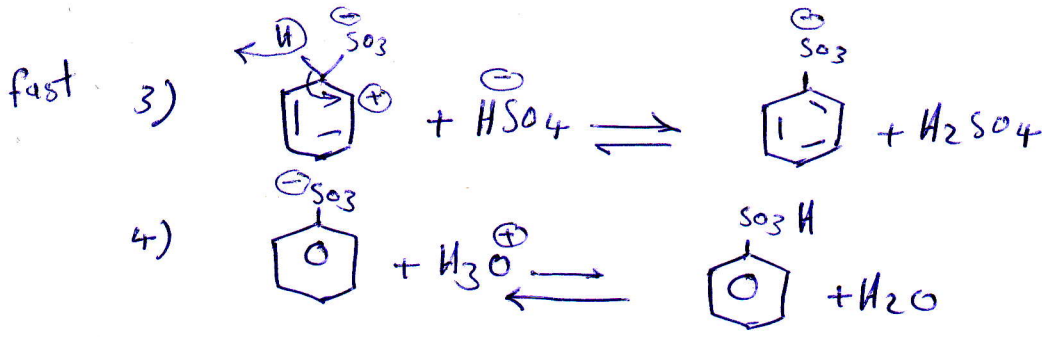
mech.



electrophilic ion

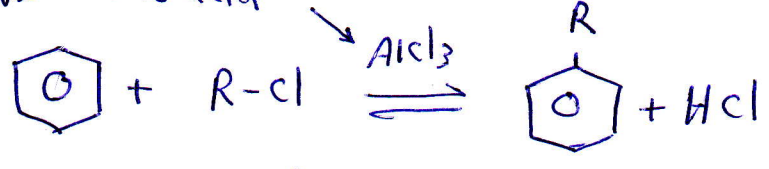
slow





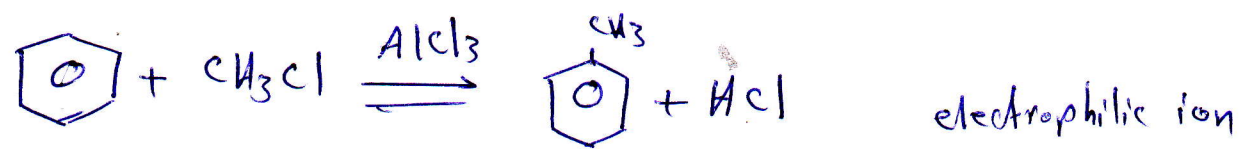
3- Mechanism of Friedel-Crafts alkylation میکنایکته در کله فریده - کرافتس

Lewis acid - Lewis base

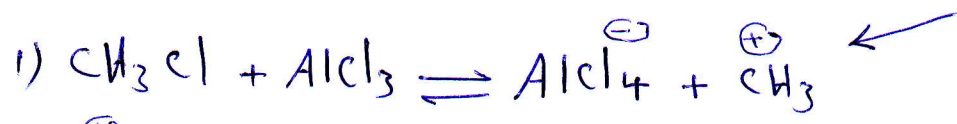


R: alkyl group such as: CH₃-, C₂H₅-, ... etc.

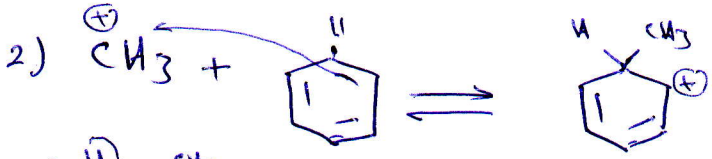
Ex.



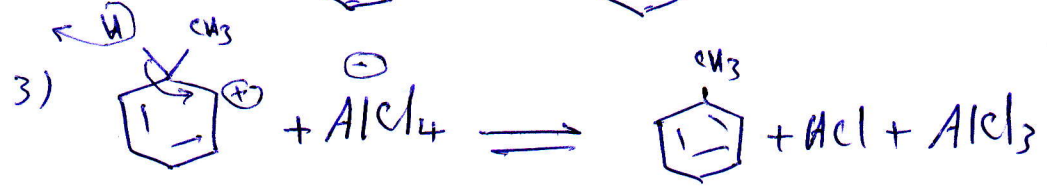
mech.



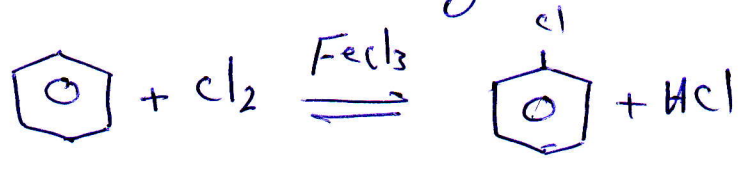
slow



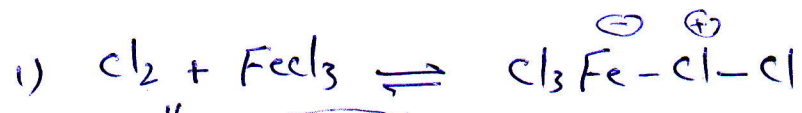
fast



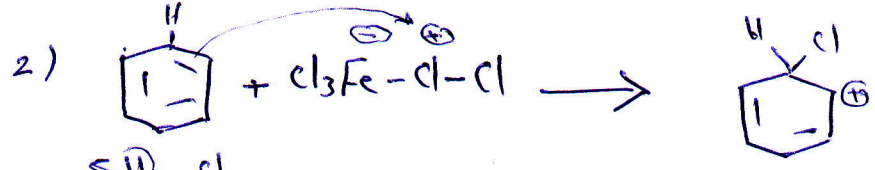
4- Mechanism of halogenation میکنایکته الهالوجنه



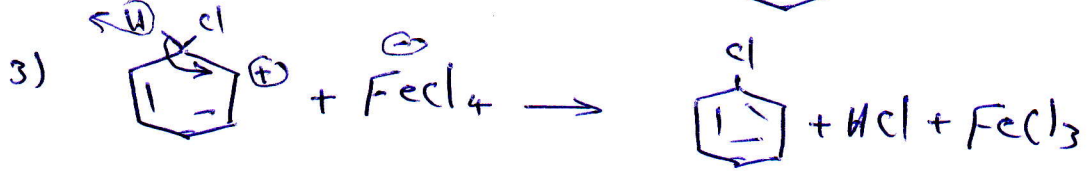
mech.



slow

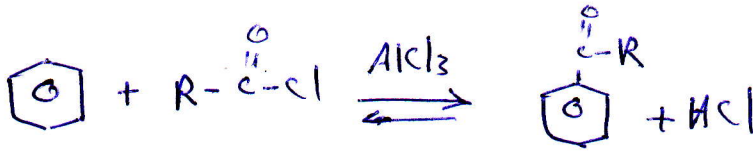


fast



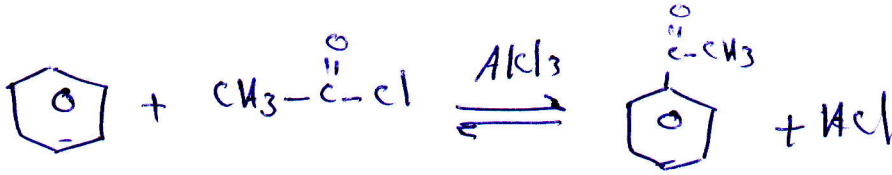
5- Mechanism of Friedel-Crafts acylation

ميكانيزم اسيلة فريدل-كرافتس

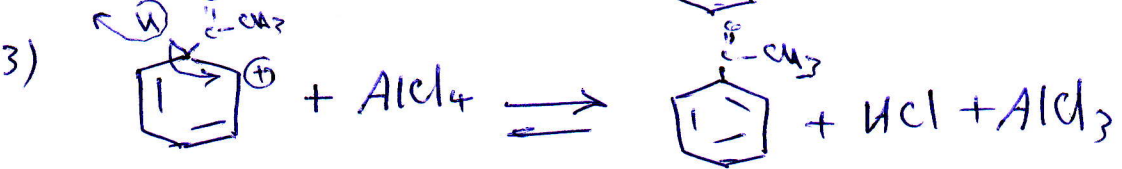
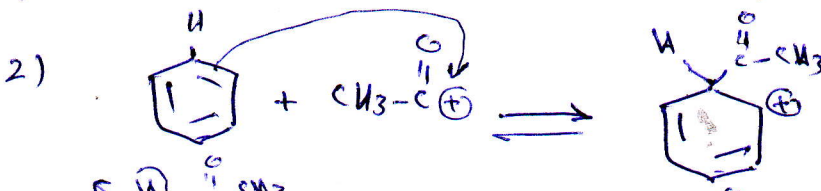
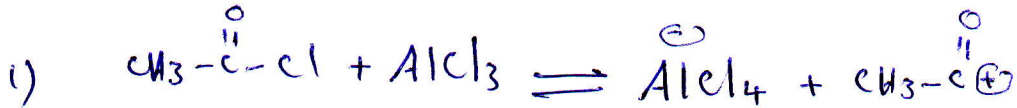


R: alkyl group such as: CH₃-, CH₃CH₂- etc.

Ex:



Mech:



6- Desulfonation - Mechanism of protonation

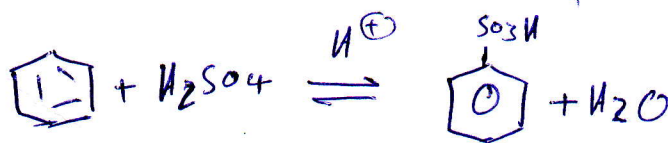
ميكانيزم ازالة السلفونيل بالهيدروجين



Hydrocarbon

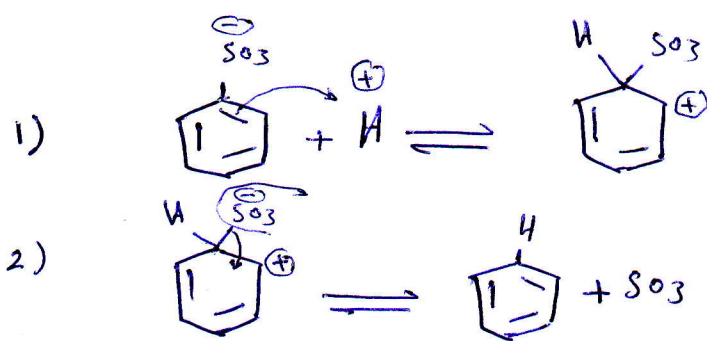
Sulfonic acid

عند تسخين ماءنا السلفونيل sulfonic acid يذوب حرارة 100-175 مع هومون
 مائبة aqueous acid فانه يقول اننا هاهنا اكبر بيك مع هايروكربون اروماتي
 لا يذوب وفعال sulfonate فنستخدم كمية كبيرة من ماءنا اكبر بيك الالف او اكثر
 لا يذوب وفعال ازالة السلفونيل نستخدم ماءنا مخفف dilute acid



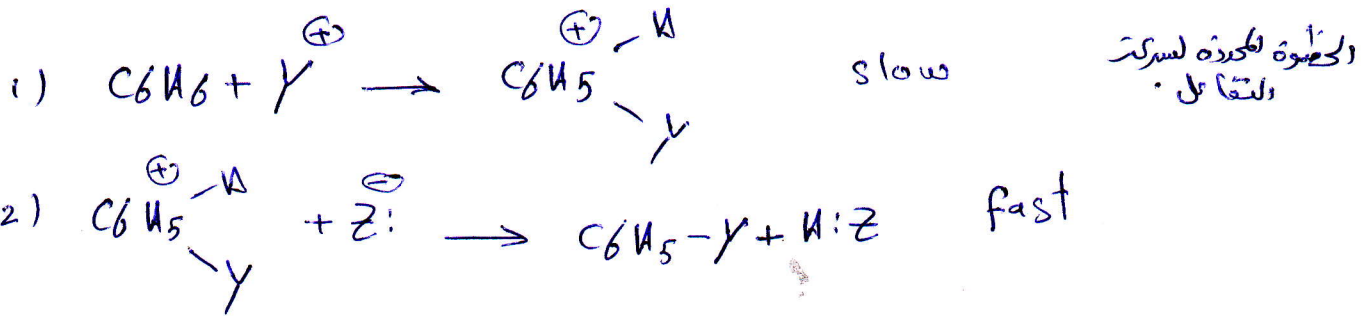
Mech:

mech.



11

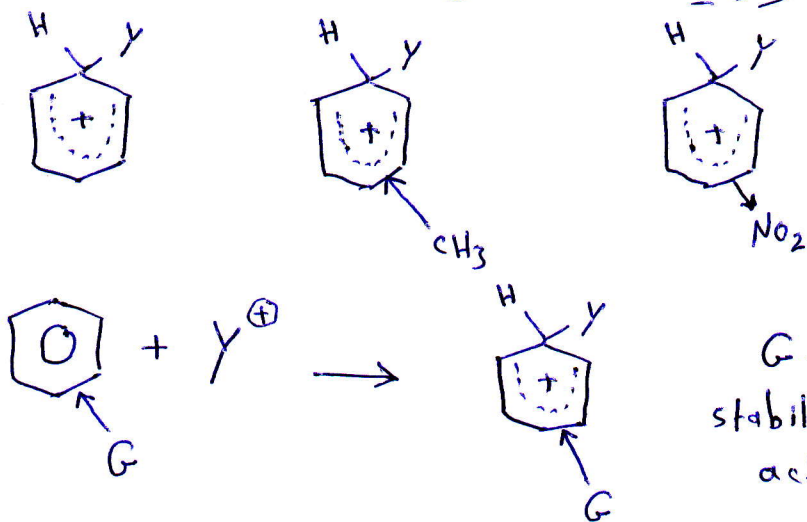
Mechanism of electrophilic aromatic substitution: a summary
 الخلاصة لميكانيكية التعويض الأروماتي الألكتروفي



Theory of reactivity

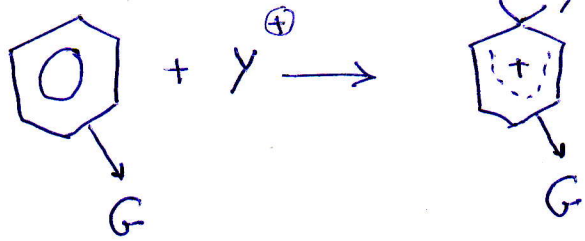
نظرية الفعالية

الفعالية في التعويض الأروماتي الألكتروفي تعتمد على ميل المجموعة المعوضة لأعطى الألكترونات أو لسحب الألكترونات



- G: releases electrons, stabilizes carbocation, activates
- G = -NH₂
 - OH
 - OCH₃
 - NHCOCH₃
 - C₆H₅
 - CH₃

المجاميع الراقية للألكترونات
 تزيد استقرار الأيون الكاربوكاتيون
 وتزيد فعالية الحلقة الأروماتية

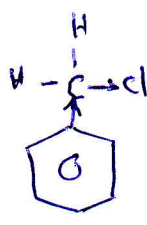


G: withdraws electrons
destabilizes carbocation
deactivates

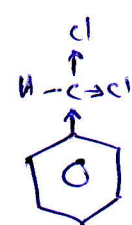
- G = $-N(CH_3)_3$
- $= NO_2$
- $- CN$
- $- SO_3H$
- $- COOH$
- $- CHO$
- $- CR$
- $- X$



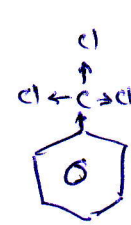
Activating
منشطة



weakly deactivating
منشطة
ضعيفة



Moderately deactivating
منشطة
وسيلة



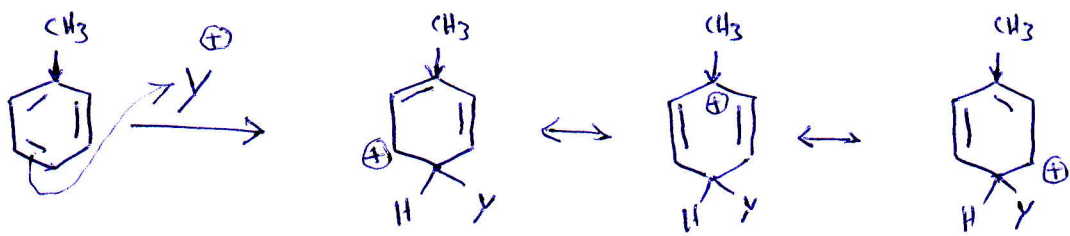
strongly deactivating
منشطة
قوية

ان استقبال ذرة الهيدروجين بذرة الهالوجين يحول المجموعة من مجموعة دافعة منشطة الى مجموعة سامة منشطة

Theory of orientation

نظرية التوجيه

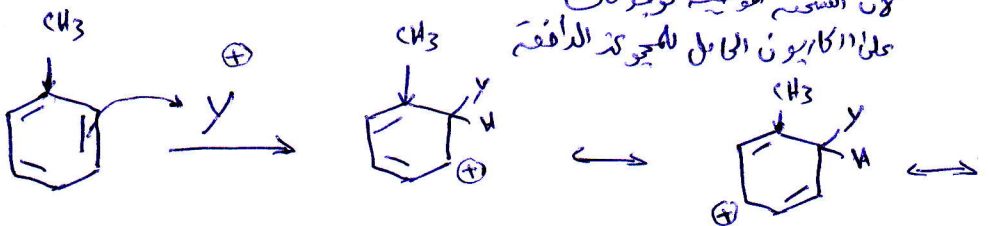
المجموعة الدافعة تنشط جميع المواقع في حلقة البنزين ومن ضمنها موقع meta وهي توجه نحو موقع ortho و para لان المجموعة الدافعة تنشط موقع ortho و para اكثر من meta والسبب هو حسب التركيب التالية



para attack

الكثر استقراراً

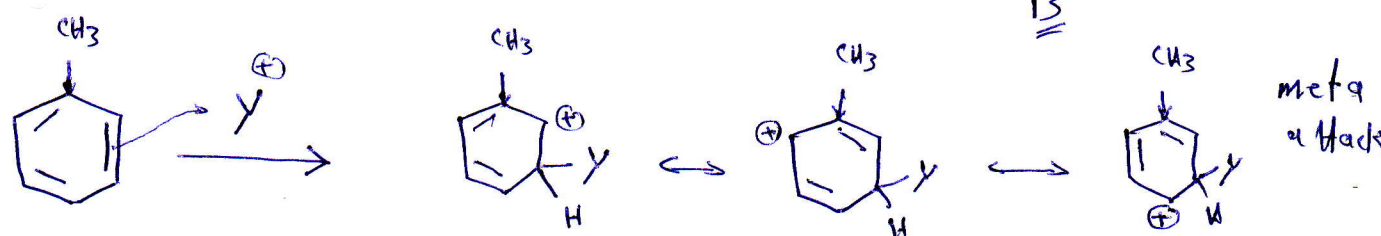
لان الشحنة الموجبة توجد على حلقات الكاربون المجاورة الدافعة



ortho attack

الكثر استقراراً

لان الشحنة الموجبة على الكاربون المجاور للمجموعة الدافعة



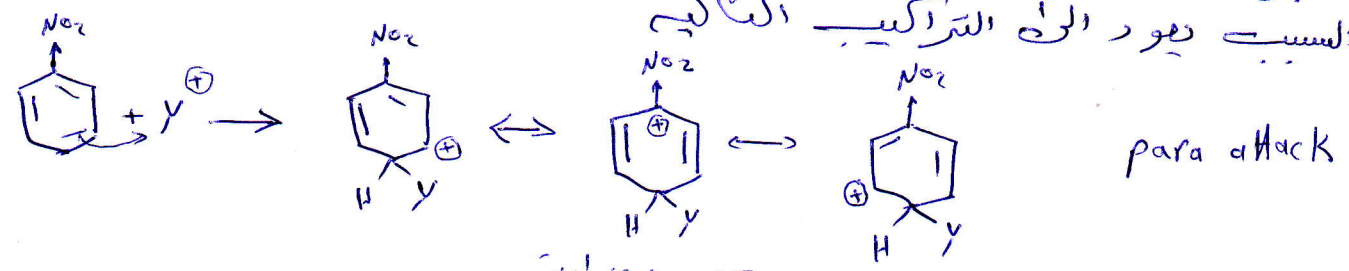
من خلال التركيب المهيمنة ثلاثة نلاحظ طابا المجموعه الدافئه توجه نحو موقع ortho و para وليس meta لان عند الهجوم على احدى مواقع ortho و para نلاحظ انه يوجد تركيب واحد يتوي على شحنة موجبه موجوده على اذكاريون الكابل للمجموعه الدافئه مما يعطين استقراره العاليه اما عند الهجوم على موقع meta فلا يوجد تركيب يتوي على شحنة موجبه على اذكاريون الكابل للمجموعه الدافئه

Q1 / why the activating group directs ortho and para position? not meta? answer with structures.

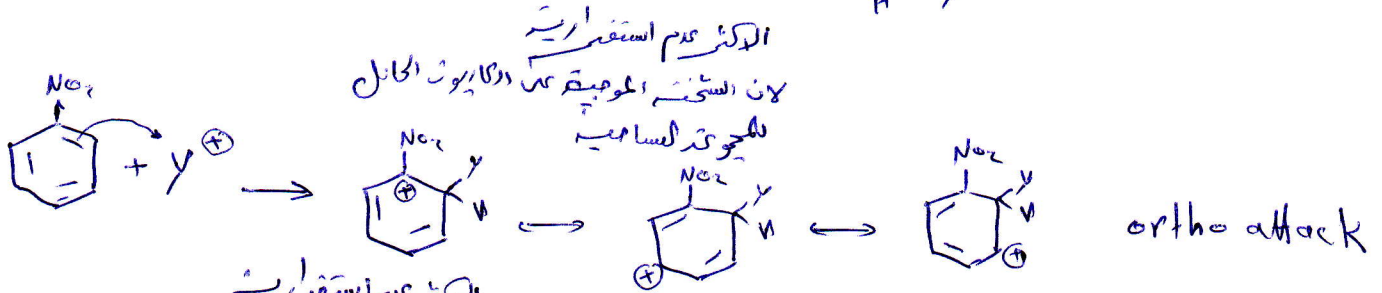
طابا المجموعه المنشطه توجه نحو موقع الاورثو والبارا وليس meta . وضح مع التركيب

الجواب هو رسم التركيب في حالة هجوم ortho , meta , para والتعليق على هذه التركيب بما موضح اعلاه

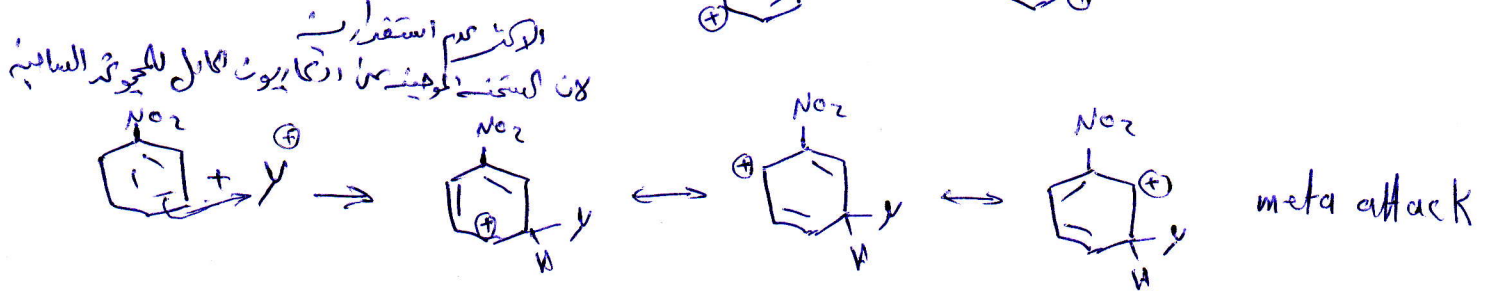
اما المجموعه المنشطه لفعاليتها الهلته فهي توجه نحو موقع meta فقط والسبب يعود الى التركيب التالي



para attack



ortho attack



meta attack

لان الشحنة الموجبه على اذكاريون الكابل للمجموعه الدافئه

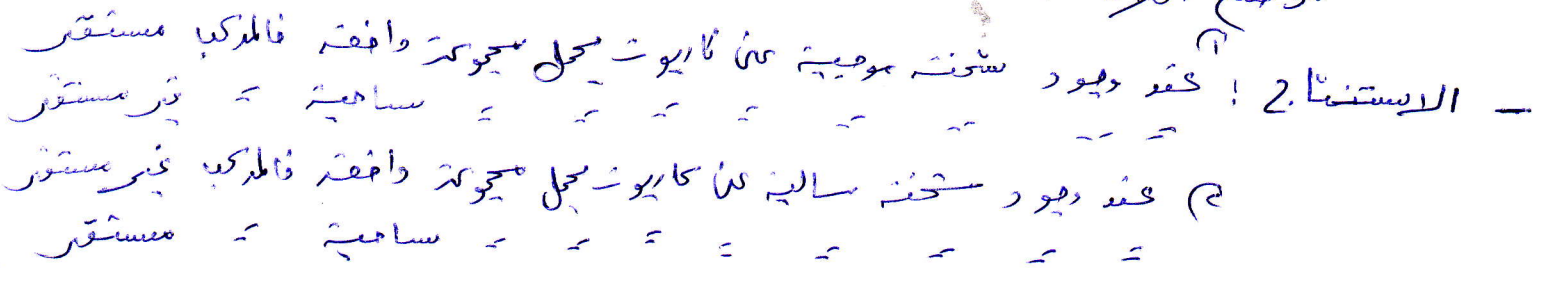
لان الشحنة الموجبه على اذكاريون الكابل للمجموعه الدافئه

فلا تها من خلال التركيب اذ لا يحث وجود مجموعة ساحبة وهدت الهجوم على الموقع
 ortho او para فهناك تركيبيتها فيها السالبة كما ان الكربون
 الموصل للمجموعة ساحبة مما يقلل من الاستقرار في اوا عند الهجوم على الموقع meta
 فلا توجد تركيب فيها السالبة كما ان الكربون الموصل للمجموعة ساحبة ولذلك
 يكون توجيه الهجوم المتباعدة الى موقع meta

Q / Explain with structures why the deactivating group directs meta position not ortho or para positions.

الجواب

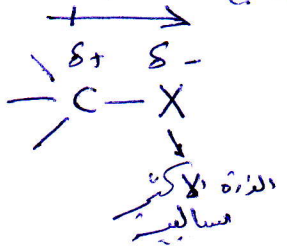
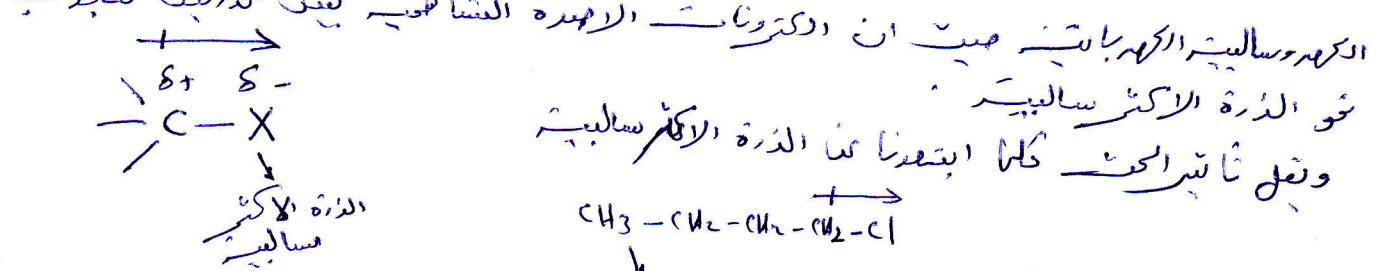
الجواب يكون من خلال رسم التركيب اذ لا يحث الهجوم على موقع
 ortho , para , meta والتعلق على هذه التركيب وحسب
 موقع الاذلة



Electron release via resonance

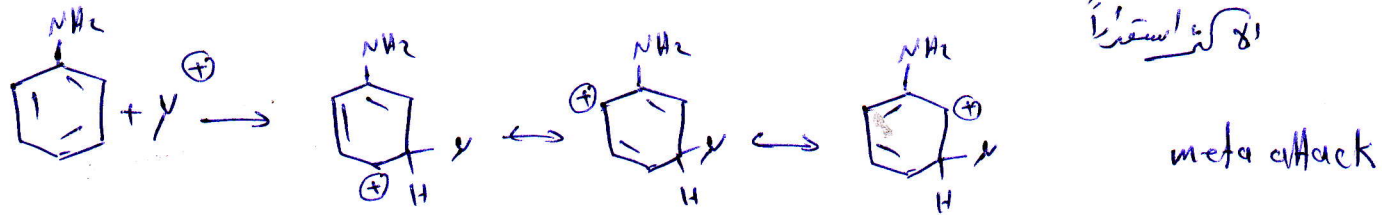
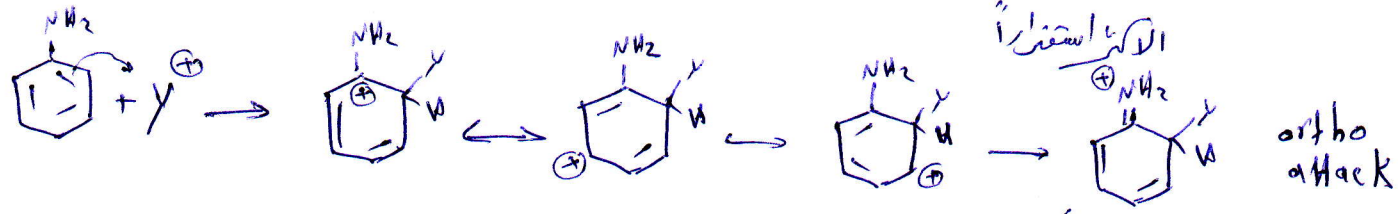
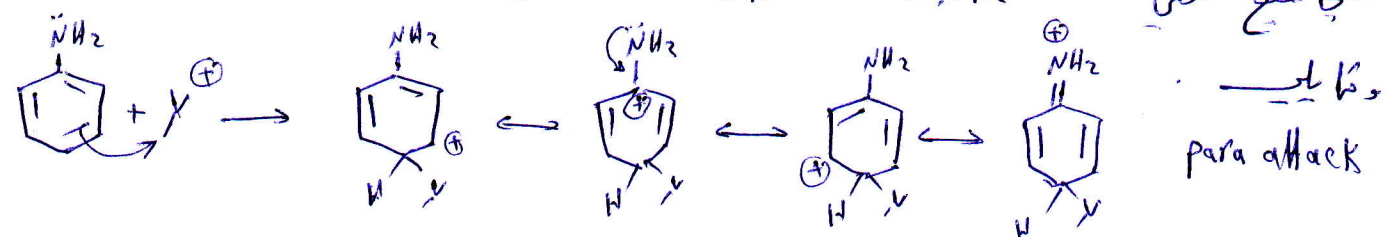
تأثير الدفع الإلكتروني مقابل تأثير الذرؤناش .
 بعضها المجموع الدافعة للإلكترونات أو السالبة للإلكترونات يكون عليها بتأثير ذلك
 (inductive effect)

تأثير الحث . inductive effect : هو التأثير الناتج بين ذرتين متصلتين من

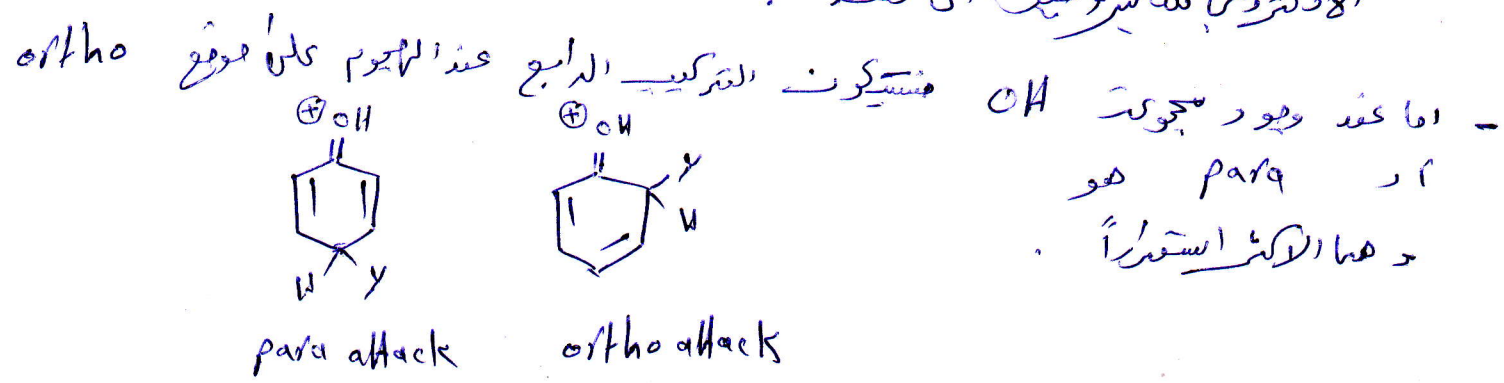


لاننا نرى بتأثير الحث السالب
 من قبل ذرة الكلور لان بعيدة عن الكلور

يعتبر المجموع الدافعة للإلكترونات والممتدلة لحلقة البنزين يكون عملها بزيادة
 قابلية حلقة البنزين لتقبل تأثير الدفع الإلكتروني والبروناسك ومن هذه
 المجموع هي: $-N(CH_3)_2$ ، $-NHCH_3$ ، $-OCH_3$ ، $-OH$ ، $-NH_2$

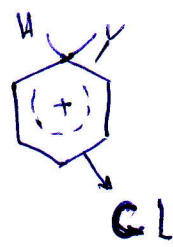


تلاحظ ان مجموعة NH_2 تمتلك اربع تراكيب في حالة الهجوم على موقع ortho أو para
 وان اقدم هذه التراكيب يكون الأكثر استقراراً نتيجة البروناسك ودفعول المزدوج
 الإلكتروني للتأثير هين الى الحلقة .



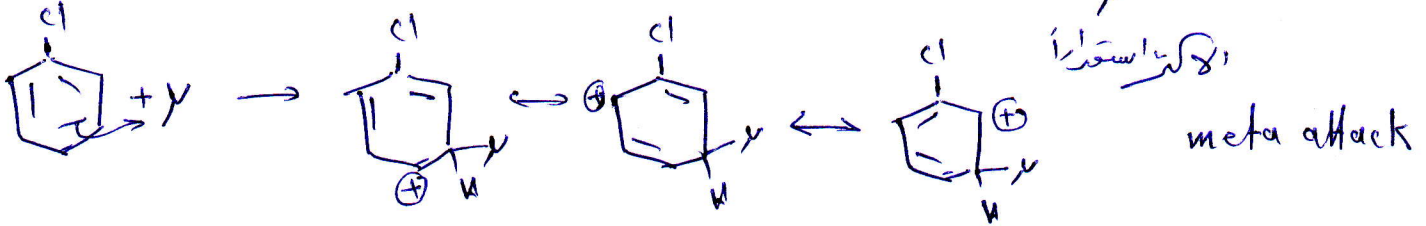
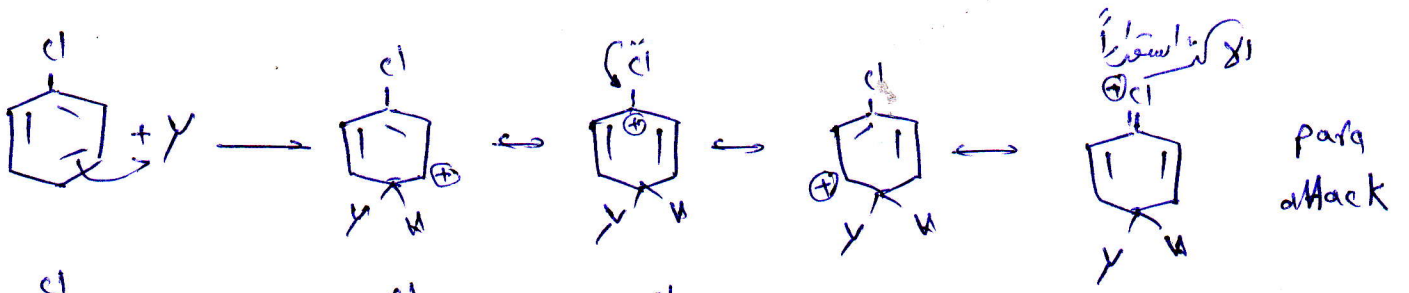
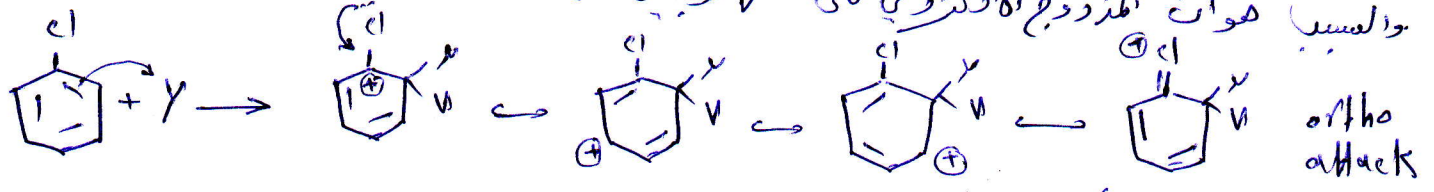
Effect of halogen on electrophilic aromatic substitution.

تأثير الهالوجين على التهوينا اللروفاني الإلكتروني
 ان وجود الهالوجين على الحلقة يسبباً تثبيط لفاعلية الحلقة لان
 الهالوجين مجموعة ساهبة حيث يقلل من استقراره
 ايوت انكار بوكايتون وكما موضح



-Cl : withdraws electrons
destabilizes carbocation
deactivates ring

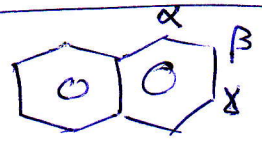
وبالذم فإن الالهالوجينات مجاميع سامة تنسبها مقابل الحلقة لاكتنها في التوجيه توجب الملامحة على الحلقة نحو موقع الاورثو والبارا والسبب هو ان المزدوج الالكتروني على الالهالوجين يطف بالذروات مع الحلقة



نلاحظ من خلال التركيب اعلاه انه في حالة الهجوم على موقع ortho و para فهو توكيد هو الاكثر استقراراً وهذا ناتج عن تأثير الذروات للالهالوجين في موقع meta فلا يوجد تركيب اكثر استقراراً .

ملاحظة : ان تأثير الذروات للالهالوجين يحدث فقط عند اصابة الحلقة بالبشرية اما في المركبات الليفاتية فلا يوجد تأثير الذروات وانما يوجد تأثير الكسب السام فقط .

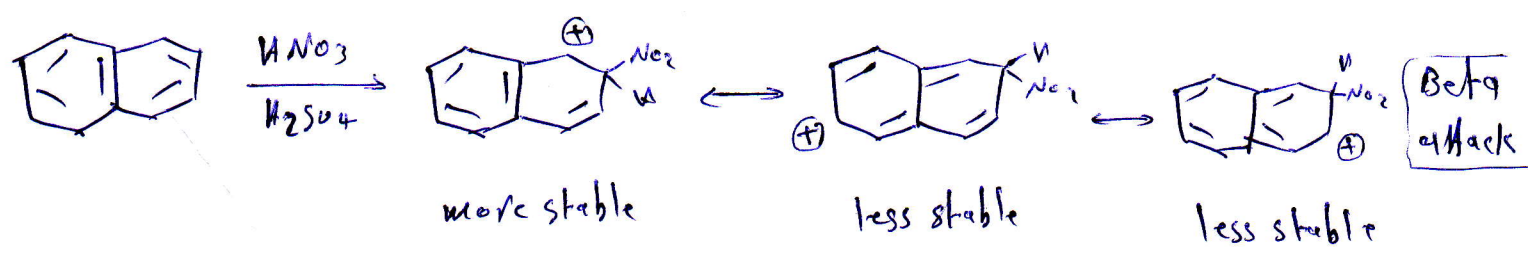
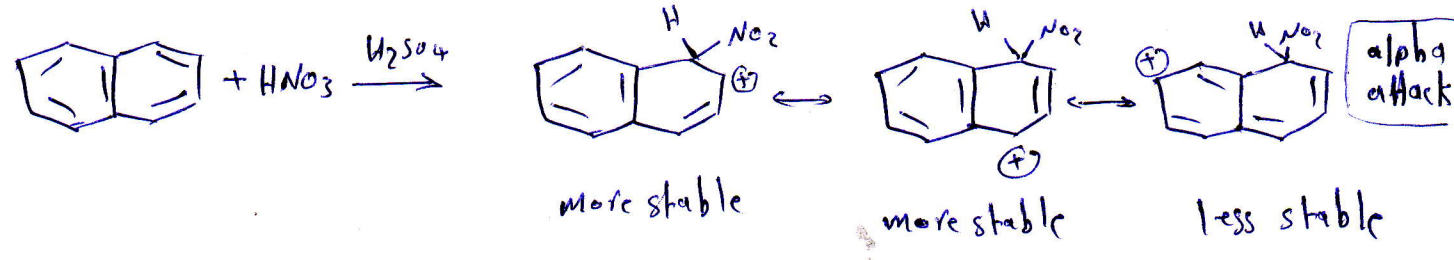
Electrophilic substitution in naphthalene



naphthalene

التعويض الألكتروفي في النفثالين

ان تقابل nitration و halogenation يحدث في الموقع alpha (α) وليس Beta (β) والسبب هو بالاعتقاد ان التركيب الناتجة



تلاحظ ان في حالة الهجوم في الموقع alpha فيوجد تركيبين مستقرين وواحد غير مستقر
 اما في حالة Beta - - - تركيب واحد مستقر وتركيبين غير مستقرين

ولهذا يحدث التعويض الاليفاتي في النفثالين في الموقع alpha وليس Beta