organic chemistry

1.	Alkanes	ch. 3	page: 77
2.	Alkenes I Alkenes II	ch. 8 ch. 9	page: 273 page: 317
3-	Alkynes	ch. 12	page: 425
4-	cyclic Aliphatic compounds	ch. 13	page: 443
5-	Dienes	ch. 11	page: 387
6-	- Aromaticity Benzene	ch. 14	page: 493
	- Electrophilic Aromatic substitution	ch. 15	page: 514
	- Aromatic-aliphatic compounds, Arenes	ch. 16	page: 549
7-	Alkyl Halides	ch. 5	page: 165
8-	Aryl Halides	ch. 26	page: 943
9-	alcohols and ethers	ch. 6	page: 213
10-	Aldehyde and Ketones	ch. 18	page: 657

Ref.: organic chemistry, sixth edition (1992)
by: Morrison and Boyd

- أسس الكيمياء العضوية / تأليف أ.د. يوسف علي الفتامي

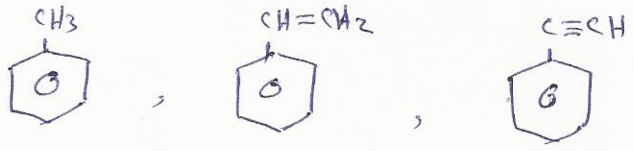
Aromatic - Aliphatic Compounds

chapter: 16, page: 549

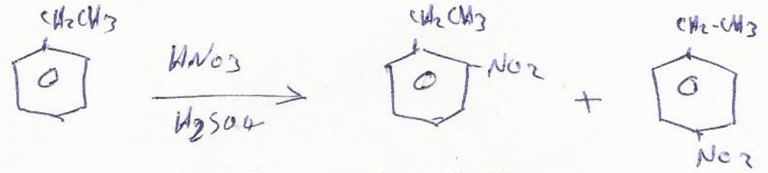
Arenes and their Derivatives

المركبات الاليفاتية الاروماتية
الارينات و مشتقاتها

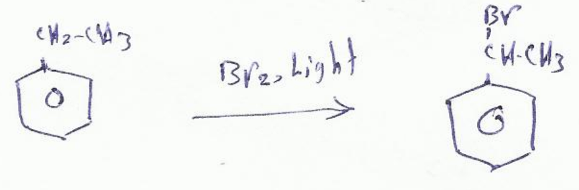
- مركبات الارينات هي حلقة بنزين تحتوي على مجموعة اليفاتية سواء كانت هذه المجموعة هي الكان ، الكين ، الكاين


CH3
CH=CH2
C≡CH

- ان الخواص الكيميائية لمركبات الارينات تجمع خواص حلقة البنزين أو المجموعة الاليفاتية في تفاعلاتها .


CH2CH3
HNO3
H2SO4
CH2CH3
NO2
+
CH2-CH3
NO2

o-nitro ethylbenzene p-nitroethylbenzene

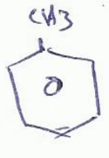

CH2-CH3
Br2, Light
Br
CH-CH3

1-Bromo-1-phenylethane

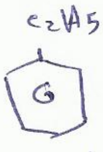
Structure and nomenclature of arenes and their derivatives

التركيب وتسمية الارينات ومشتقاتها . [مراجعة الكتاب ص 552،551

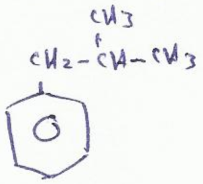
- عند وجود مجموعة معوضة واحدة فنذكر اسم الالكان اولاً ثم اسم البنزين



methylbenzene
(Toluene)

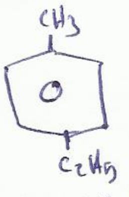


ethylbenzene

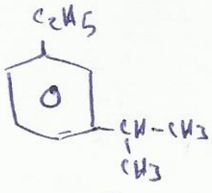

CH3
CH2-CH-CH3

isobutylbenzene

- عند وجود مجموعتي الكيل فتكون احدى المجاميع هي المجموعة الرئيسية والاخرى تكون معوضة او ثانوية ، فنذكر موقع المجموعة الثانوية واسمها ثم اسم البنزين الحاوي على المجموعة الرئيسية

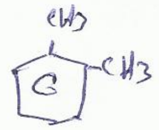


P - Ethyltoluene

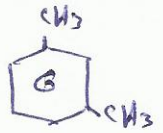

C2H5
CH-CH3
CH3

M - Ethylisopropylbenzene

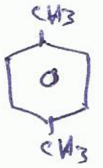
- هناك بعض الاسماء الخاصة :



O-Xylene

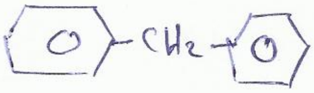


m-Xylene

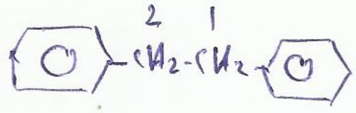


P-Xylene

- عند وجود اكثر من حلقة بنزين واحدة في المركب فنستخدم المقطع (فنيل : phenyl)
بدل اسم البنزين .

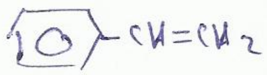


Diphenylmethane

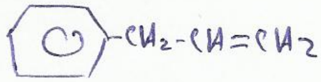


1,2-Diphenylethane

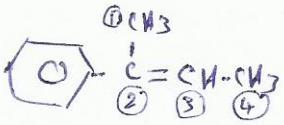
- بالنسبة الى الكين بنزين او الكاين بنزين



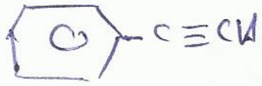
- styrene
- Vinylbenzene
- phenylethylene



- Allybenzene
- 3-phenylpropene


①CH3
C=CH-CH3
② ③ ④

2-phenyl-2-butene

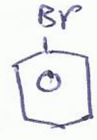


phenylacetylene

- بالنسبة لمركبات البنزين او الاريلات الحاوية على ذرة هالوجين :

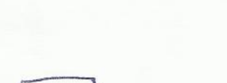
أ - اذا كان الهالوجين مرتبط مباشرة بحلقة البنزين فيسمى المركب : aryl halide
اي نذكر اسم الهالوجين ثم اسم البنزين .

Ex.

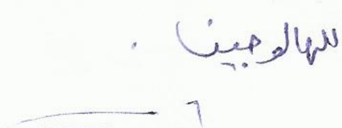


bromobenzene

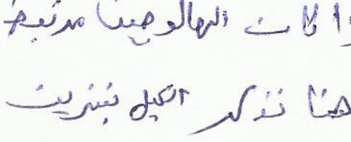
ب - اذا كان الهالوجين مرتبط بشكل غير مباشر بحلقة البنزين فالمركب هو : arylalkyl halide
وهنا نذكر الكيل بنزين اداة قبل اسم الهالوجين .



Benzyl

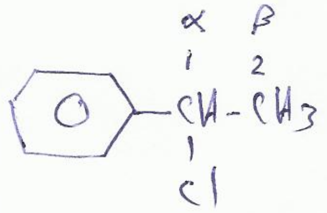


Benzyl bromide


β α
2 1
CH2-CH2-Cl

→ β-phenylethyl chloride
→ 2-phenyl-1-chloroethane

ملاحظة : * عند وجود هالوجين على سلسلة الالكيل فيمكن استخدام الترقيم ١، 2 ، .....
والترقيم يكون من جهة الهالوجين ،
او نستخدم الترقيم α ، β والترقيم يكون من جهة الهالوجين ايضاً

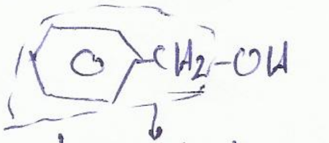


α-phenylethylchloride
1-phenyl-1-chloroethane
(نستخدم المقطع phenyl بدل benzene)

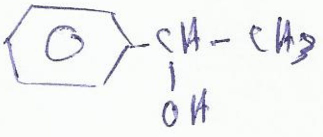
* اذا استخدمنا الارقام α ، β
فعند التسمية نذكر رقم اتصال حلقة البنزين
ثم اسم الكيل بنزين ثم اسم الهالوجين

* اما اذا استخدمنا الارقام ١، 2، 3....
فنذكر رقم اتصال حلقة البنزين
ثم رقم اتصال الهالوجين
ثم اسم هاليد الكيل

- اما عند وجود مجموعة (OH) بدلاً من الهالوجين فنتبع نفس القواعد المتبعة مع وجود الهالوجين .



benzyl alcohol



α-phenylethyl alcohol

physical properties الخواص الفيزيائية

١- مركبات واطئة القطبية [اي انها مركبات غير قطبية]
٢- لا تذوب في الماء ، وتذوب في المذيبات غير القطبية مثل الايثر ورابع كلوريد الكاربون (CCl_4)
٣- مركبات أقل كثافة من الماء
٤- تزداد درجات غليانها بزيادة الوزن الجزيئي
٥- بالنسبة للبنزين المعوض بمجموعتين ، فان الايزومر بارا يكون اعلى درجة انصهار من الايزومر اورثو و ميتا

مثال p-Xylene تنصهر اعلى من O-Xylene و m-Xylene

والسبب يعود الى أ- تأثير التماثل الجزيئي على تكون التبلور أو البلورات
ب- المركب p-Xylene هو اكثر تماثلاً ويقع في وسط الشبكة البلورية

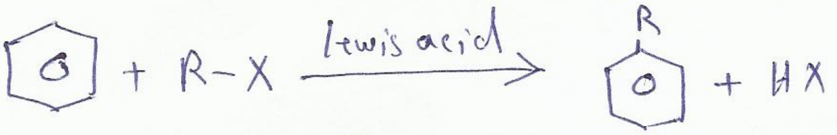
Industrial source of alkylbenzene المصدر الصناعي للالكيل بنزين

المصدر الصناعي لمركبات الالكيل بنزين (الارينات) هو النفط و الفحم (Coal)
ويمكن استخدام التفاعلات الكيميائية بوجود ظروف شديدة من درجات حرارة و ضغط .

preparation of alkylbenzenes

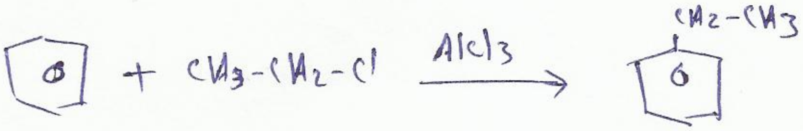
الطرق المختبرية لتحضير الالكيل بنزين .

1. Attachment of alkyl group : Friedel-crafts alkylation
ربط مجموعة الكيل ، الكلة فريدل - كرافتس


+ R-X
lewis acid
R
+ HX

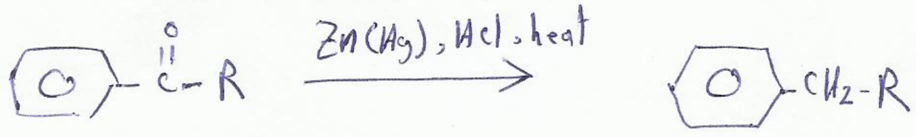
lewis acid : $AlCl_3$, BF_3 , HF , etc.

Ex.


+ CH_3-CH_2-Cl
$AlCl_3$
CH_2-CH_3

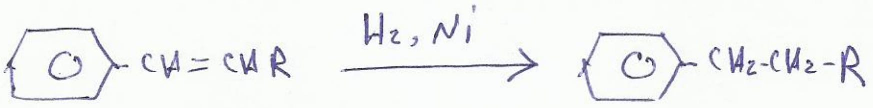
2. Conversion of side chain.
تحويل السلسلة الجانبية على البنزين الى الكيل .

Ex.


O
C-R
Zn(Hg), HCl, heat
CH_2-R

Ketone

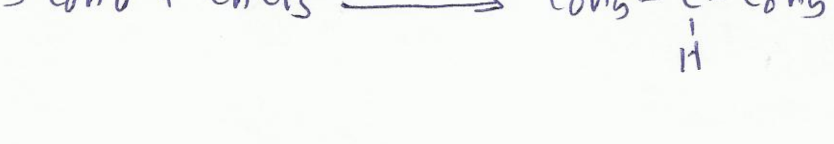
Ex.


$CH=CHR$
H_2, Ni
CH_2-CH_2-R

ملاحظة : - عند وجود اكثر من ذرة هالوجين في هاليد الالكيل فنحصل على مركب يحتوي على اكثر من ذرة بنزين (راجع ص 558)

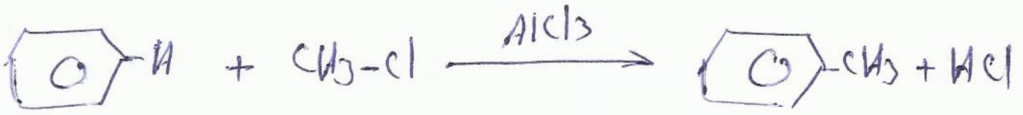
Ex.

$$2\,C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + 2\,HCl$$



$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-C_6H_5$$

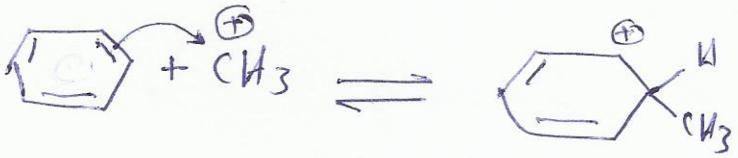
Mechanism of Friedel-Crafts alkylation



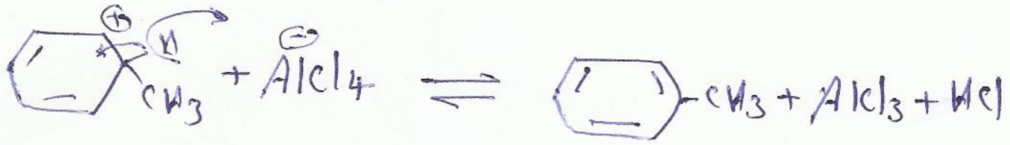
mech.

1. $CH_3-Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^{-} + \overset{+}{C}H_3$ ← ايون كاربونيوم

2.



3.



ملاحظة : ان تفاعل الالكلة يحصل بهجوم حلقة البنزين على ايون الكاربونيوم ولذلك نتوقع حدوث الكلة للبنزين باستخدام الكحولات او الالكينات بدلاً من هاليدات الالكيل ، حيث ان الكحولات والالكينات يمكن ان تحرر ايون الكاربونيوم

$$R-OH + H^{+} \rightleftharpoons R-\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons R^{+} + H_2O$$

Ex: $C_6H_6 + (CH_3)_3C-OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-C(CH_3)_3$

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H^{+} \rightleftharpoons -\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}^{+}$$

Ex: $C_6H_6 + (CH_3)_2-C=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-C(CH_3)_3$

ملاحظة : بما انه يتكون ايون كاربونيوم في الكلة فريدل - كرافتس فنتوقع حدوث اعادة ترتيب في ايون الكاربونيوم قبل ارتباطه بحلقة البنزين.

Ex: $C_6H_6 + CH_3-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 + C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$

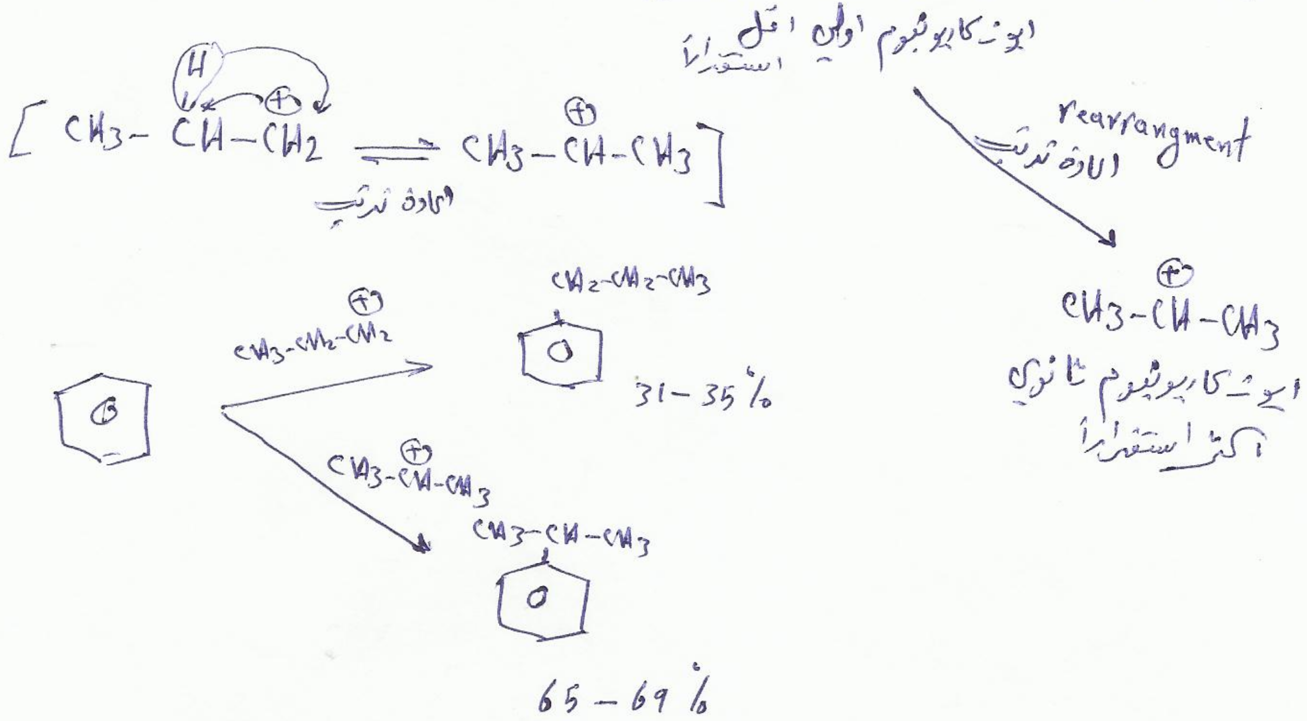
35-31%　　65-69%

⑥ وليبات بسبب تكون المركبين وحسب النسب المئوية لكل منهما الملاحظة المروت

اعادة ترتيب من ايون كاربونيوم اولي الى ثانوي

$$CH_3-CH_2-CH_2-Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{CH_2} + \overset{\ominus}{AlCl_4}$$

ايون كاربونيوم اولي اقل استقرارا

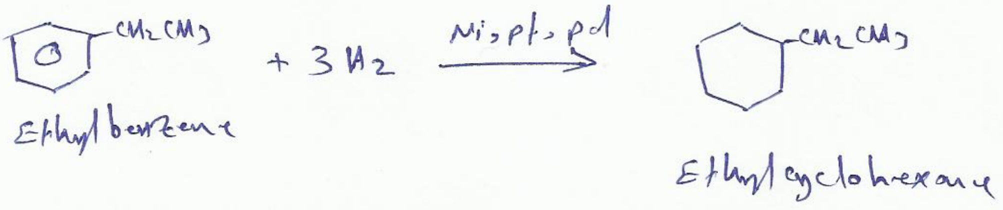

H
[CH3- CH-CH2 ⇌ CH3-CH-CH3]
اعادة ترتيب
rearrangment
اعادة ترتيب
CH3-CH-CH3
ايون كاربونيوم ثانوي
اكثر استقرارا
CH3-CH2-CH2
CH2-CH2-CH3
31-35%
CH3-CH-CH3
CH3-CH-CH3
65-69%

راجع الامثلة الموجودة ص 559، 560 .

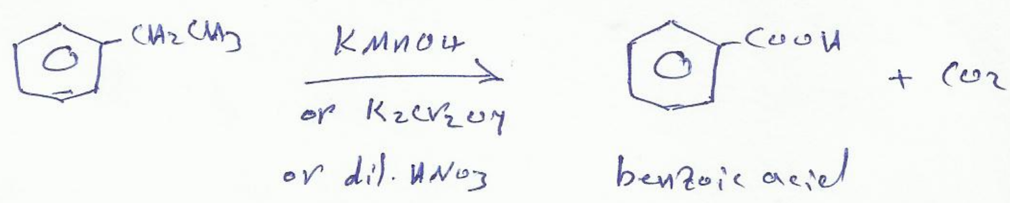
Reactions of alkylbenzenes

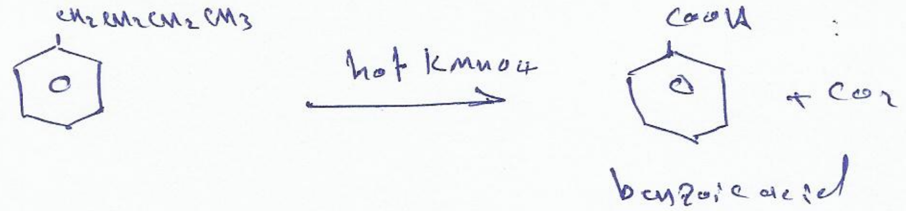
تفاعلات مركبات الكيل بنزين (الارينات)

1- Hydrogenation الاقتران بالهيدروجين

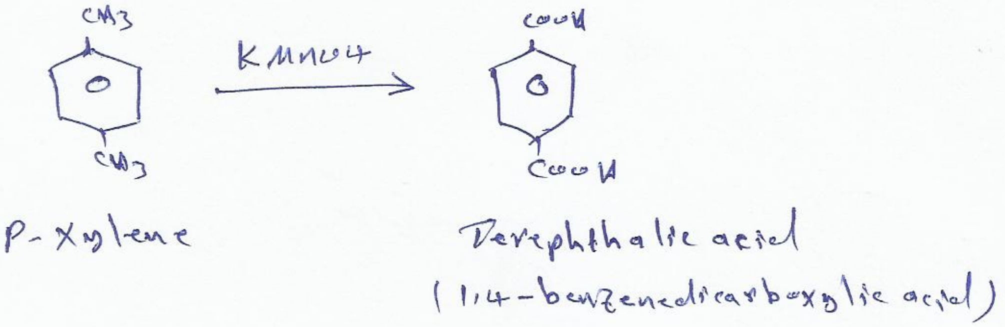

CH2CH3
+ 3H2
Ni, pt, pd
CH2CH3
Ethylbenzene
Ethylcyclohexane

2- oxidation الاكسدة


CH2CH3
KMnO4
or K2Cr2O7
or dil. HNO3
COOH
+ CO2
benzoic acid



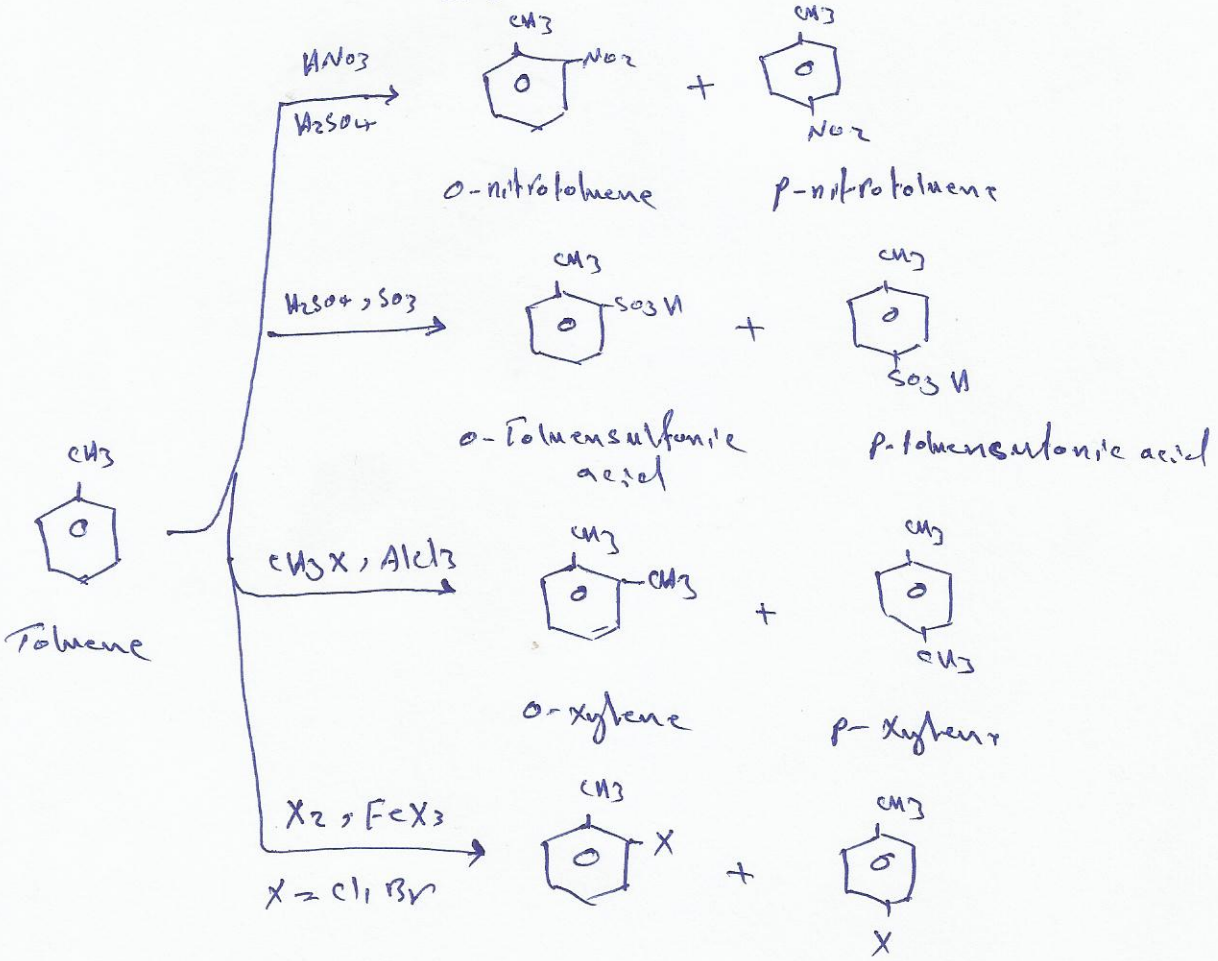
CH2CH2CH2CH3
hot KMnO4
COOH
+ CO2
benzoic acid



CH3
CH3
KMnO4
COOH
COOH
P-Xylene
Terephthalic acid
(1,4-benzenedicarboxylic acid)

3- Substitution in the ring . Electrophilic aromatic substitution

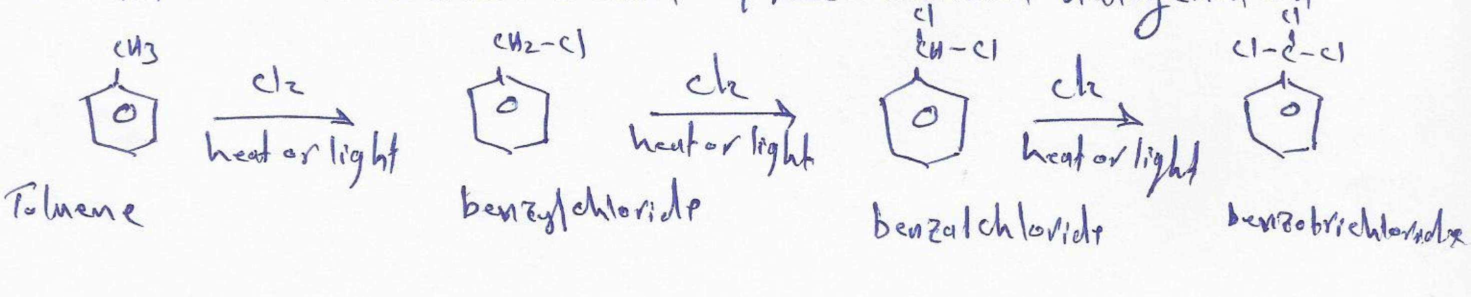
التعويض في الحلقة . التعويض الاروماتي الالكتروفيلي



CH3
Toluene
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
+
CH3
NO2
o-nitrotoluene
p-nitrotoluene
H2SO4 , SO3
CH3
SO3H
+
CH3
SO3H
o-Toluenesulfonic acid
p-toluenesulfonic acid
CH3X , AlCl3
CH3
CH3
+
CH3
CH3
o-xylene
p-Xylene
X2 , FeX3
X = Cl, Br
CH3
X
+
CH3
X

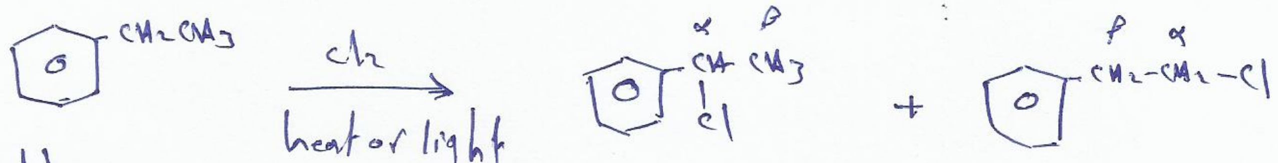
- التعويض على الحلقة يتم بوجود حامض لويس او عدم وجود الحرارة والضوء

4- Substitution in the side chain . Free-radical halogenation



CH3
Toluene
Cl2
heat or light
CH2-Cl
benzylchloride
Cl2
heat or light
Cl
CH-Cl
benzalchloride
Cl2
heat or light
Cl
Cl-C-Cl
benzotrichloride

8


Cl₂
heat or light
α
β
CH₂CH₃
CH-CH₃
Cl
CH₂-CH₂-Cl
+

Ethyl benzene

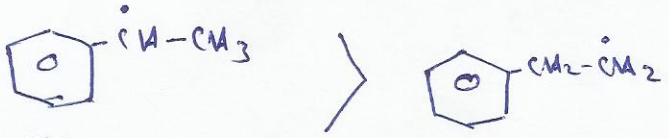
α-phenylethyl chloride

β-phenylethyl chloride

(chief product)

نسبة أكبر

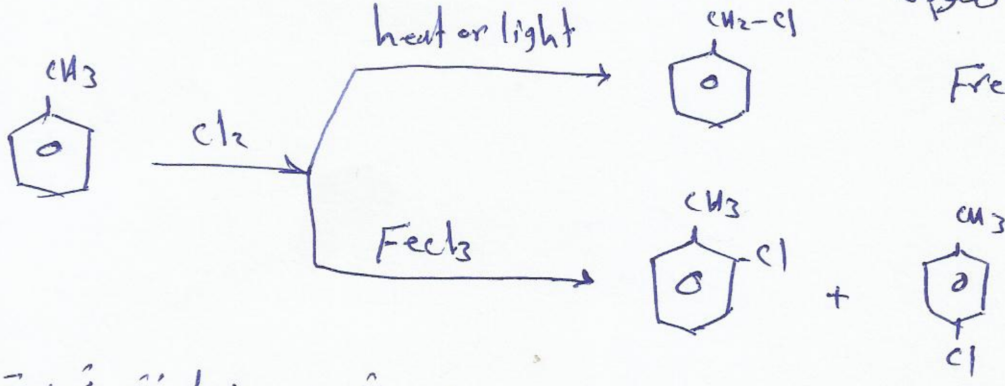
- التعويض من السلسلة الجانبية الملتصقة من البنزين يكون بالهلجنة فقط ، لأن الهلجنة تحدث فقط على ذرة الكاربون المجاورة أو المتصلة مباشرة بحلقة البنزين والسبب لأنه بالهلجنة يتكون جذر حر وان الجذر الحر من الكاربون المتصل مباشرة بالبنزين يكون أكثر استقراراً .


ĊH-CH₃
CH₂-ĊH₂

جذر حر ثانوي بنزيلي أكثر استقراراً

جذر حر أولي أقل استقراراً

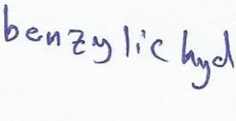
- عند المقارنة بين التعويض في الحلقة أو التعويض في السلسلة الجانبية :


CH₃
Cl₂
heat or light
CH₂-Cl
FeCl₃
CH₃
Cl
+
CH₃
Cl

Free-radical substitution

Electrophilic substitution

- ملاحظة / عند التعويض في السلسلة الجانبية لحلقة البنزين فان الهلجنة تحدث في الكاربون المتصل مباشرة بحلقة البنزين بسبب سهولة انتزاع ذرة الهيدروجين ويسمى هذا الهيدروجين بالهيدروجين البنزيلي benzylic hydrogen



benzylic hydrogen

ولذلك يكون ترتيب سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين كما يلي :

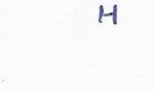
allylic hydrogen

$CH_2=CH-\underset{H}{CH_2}$

$> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_4 >$ vinylic hydrogen

$CH_2=\underset{H}{CH}$

or benzylic hydrogen



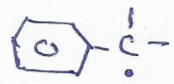
تزداد سهولة انتزاع ذرة هيدروجين ←

وان سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين يكون جذور حرة ولذلك يكون ترتيب سهولة تكوين الجذور الحرة كما يلي

allylic free radical

$CH_2=CH-\dot{C}H_2$

or benzylic free radical



$> 3° > 2° > 1° > \dot{C}H_3 >$ vinylic free radical

$CH_2=\dot{C}H$

← تزداد سهولة تكوين الجذور الحرة

وان سهولة تكوين الجذور الحرة يعتمد على استقرارية الجذور الحرة ولذلك يكون ترتيب استقرارية الجذور الحرة كما يلي .

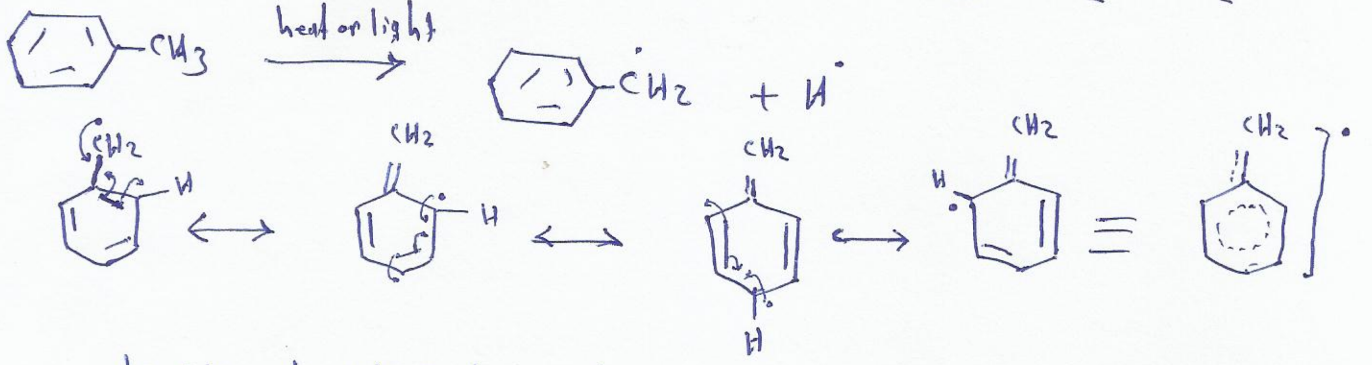
allylic free radical or benzylic free radical $> 3° > 2° > 1° > \dot{C}H_3 >$ vinylic free radical

← تزداد استقرارية الجذور الحرة .

- Resonance stabilization of the benzyl radical -

الاستقرار الرزونانسي للجذر الحر البنزيلي

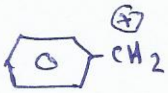
- ان الجذر الحر البنزيلي يكون أكثر استقراراً والسبب هو حالة الرزونانس التي تعطي استقرارية عالية وكما يلي .



ان انتشار الالكترون المنفرد حول حلقة البنزين يعطي استقرارية للجذر الحر البنزيلي

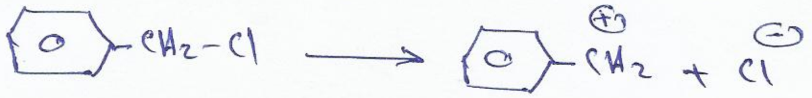
stability of the benzyl cation

استقرار كاتيون البنزيلي



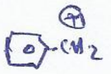
- الكاتيون البنزيلي هو مركب البنزايل الذي يحمل شحنة موجبة

وان هذا الايون الموجب يتكون كما في التفاعل التالي



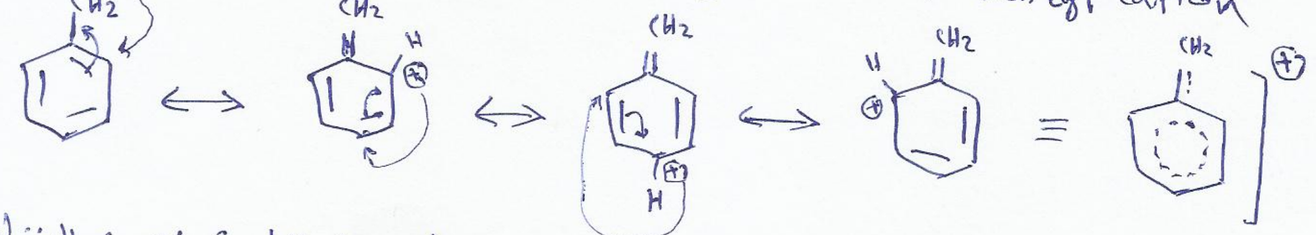
benzyl chloride

- ان استقرار الايون الموجب او ما يسمى بايون الكاربونيوم او الكاربوكاتيون (carbocation)

3° > benzyl ion  or allyl ion $CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$ or 2° > 1° > $\overset{+}{C}H_3$

← تزداد استقرار ايون الكاربوكاتيون

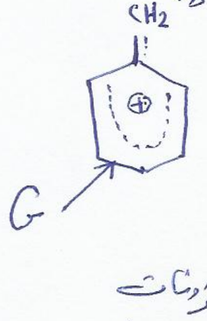
ان benzyl cation يكون مستقر نتيجة حالة الرزونانس وكما يلي



نلاحظ ان انتشار الشحنة الموجبة حول حلقة البنزين يعطي استقرار لايون البنزايل (benzyl ion)

- Nucleophilic substitution in benzylic substrates

التعويض النيوكليوفيلي في جزيئة البنزايل



واهبة للالكترونات

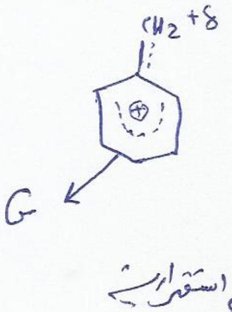
G : releases electrons

stabilizes carbocation

activates substrate

المجاميع الدافعة (الواهبة) للالكترونات تزيد استقرار ايون الكاربوكاتيون وتجعل الجزيئة اكثر فعالية

مثل OCH_3 ، CH_3



ساحبة للالكترونات

G : withdraws electrons

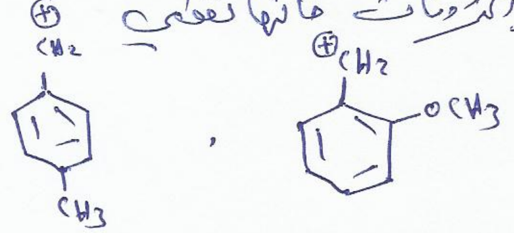
destabilizes carbocation

deactivates substrate

المجاميع الساحبة للالكترونات تقلل استقرار ايون الكاربوكاتيون وتجعل الجزيئة أقل فعالية .

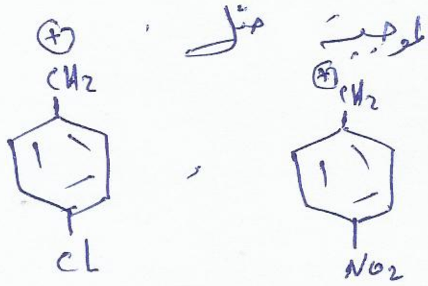
مثل الهالوجينات ، CN ، COOH وغيرها

هذا يعني ان جذيئة البنزايل الموجبة بمجموعة دافعة للالكترونات فانها تعطي
استقرارا لجذيئة البنزايل ، مثل ،
لان المجاميع الدافعة تزيد نشر الشحنة الموجبة لمساحة أكبر



$\overset{+}{C}H_2$
CH_3
$\overset{+}{C}H_2$
OCH_3

وان جذيئة البنزايل الموجبة بمجموعة ساحبة للالكترونات فانها
تقلل استقرارية الجذيئة البنزايل لانها لا تنشر الشحنة الموجبة مثل ،



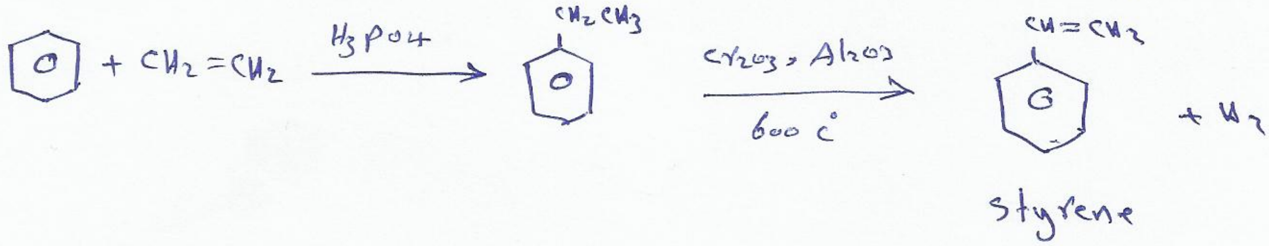
$\overset{+}{C}H_2$
Cl
$\overset{+}{C}H_2$
NO_2

- preparation of alkenylbenzenes . conjugation with ring

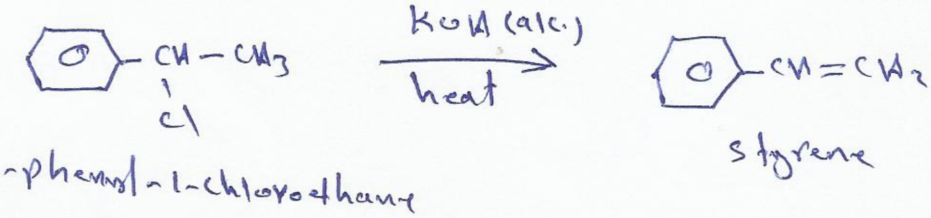
تحضير الكينيل بنزين . التبادل مع الحلقة

- تحضر مركبات الكينيل بنزين بواسطة نفس الطرق المستخدمة في تحضير الالكينات ، وان وجود
حلقة البنزين يمكن ان يؤثر على توجيه الحذف وسهولة تكوينه ،

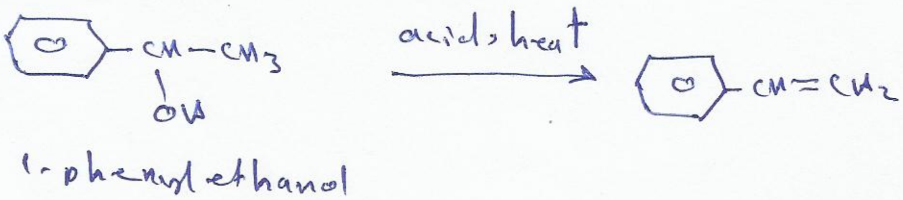
Ex.



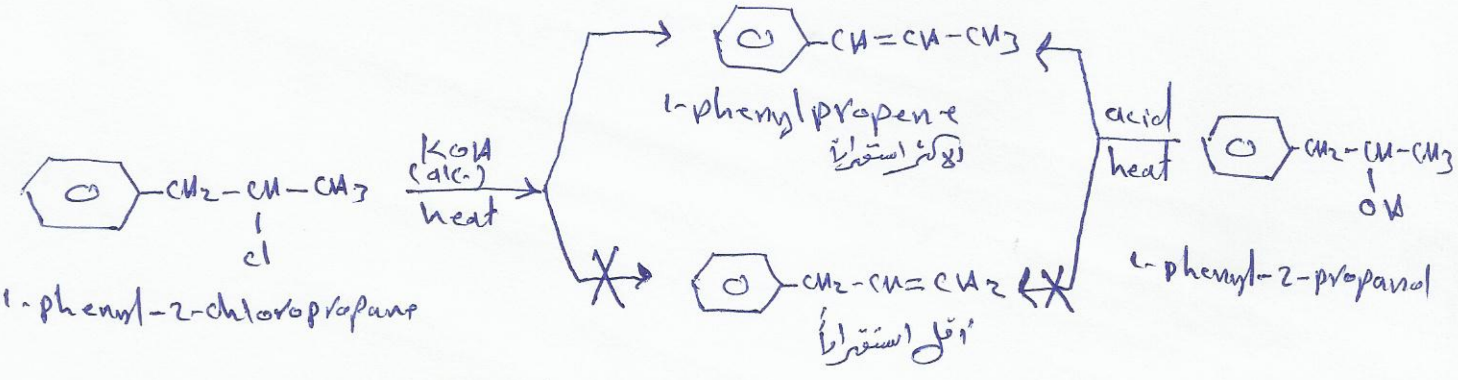
$+ CH_2=CH_2$
H_3PO_4
CH_2CH_3
Cr_2O_3 , Al_2O_3
600 c
$CH=CH_2$
$+ H_2$
styrene



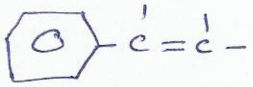
CH — CH3
Cl
1-phenyl-1-chloroethane
KOH (alc.)
heat
CH=CH2
styrene



CH — CH3
OH
1-phenylethanol
acid, heat
CH=CH2



CH2—CH—CH3
Cl
1-phenyl-2-chloropropane
KOH (alc.)
heat
CH=CH—CH3
1-phenylpropene
الأكثر استقراراً
CH2—CH=CH2
الأقل استقراراً
acid
heat
CH2—CH—CH3
OH
1-phenyl-2-propanol

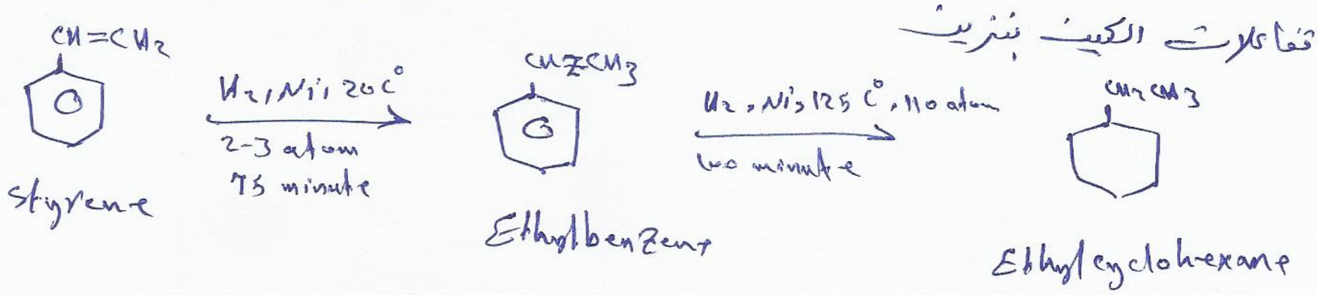


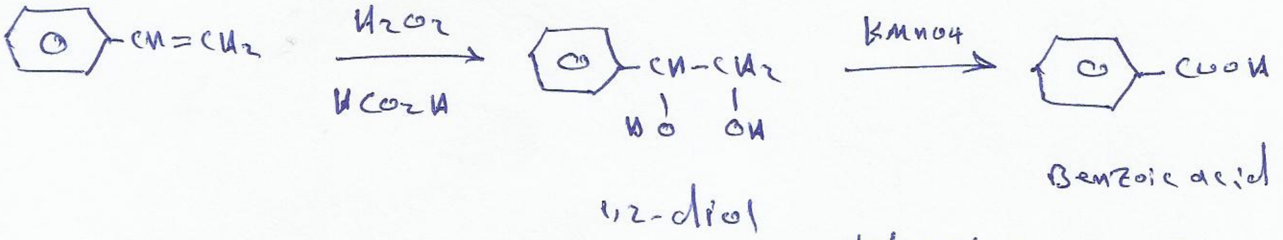
Double bond conjugated with ring
unusually stable system

عندما تكون الاصرة المزدوجة متبادلة مع حلقة البنزين فانها تعطي استقرارية عالية

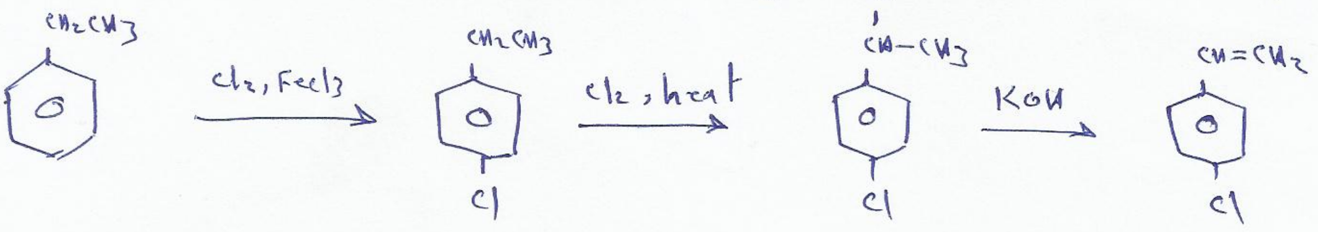
- Reactions of alkenylbenzenes

تفاعلات الكيل بنزين

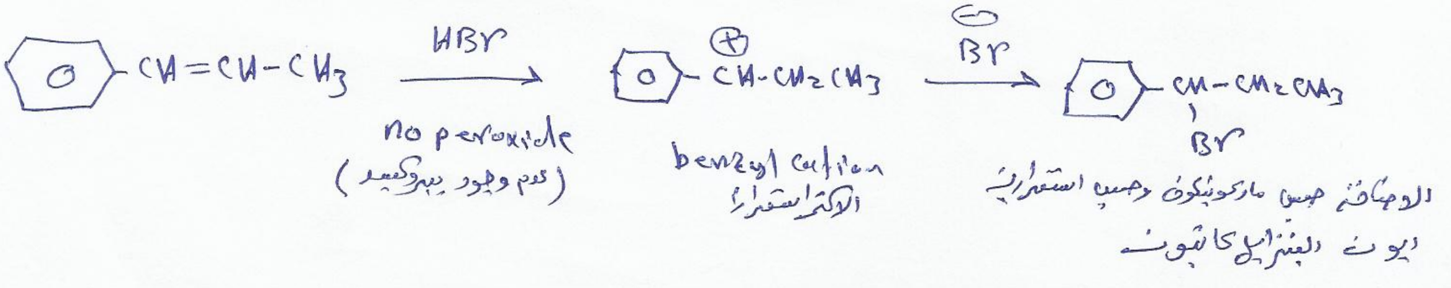

CH=CH2
H2, Ni, 20°C
2-3 atom
75 minute
Styrene
CH2CH3
Ethylbenzene
H2, Ni, 125°C, 110 atom
100 minute
CH2CH3
Ethylcyclohexane

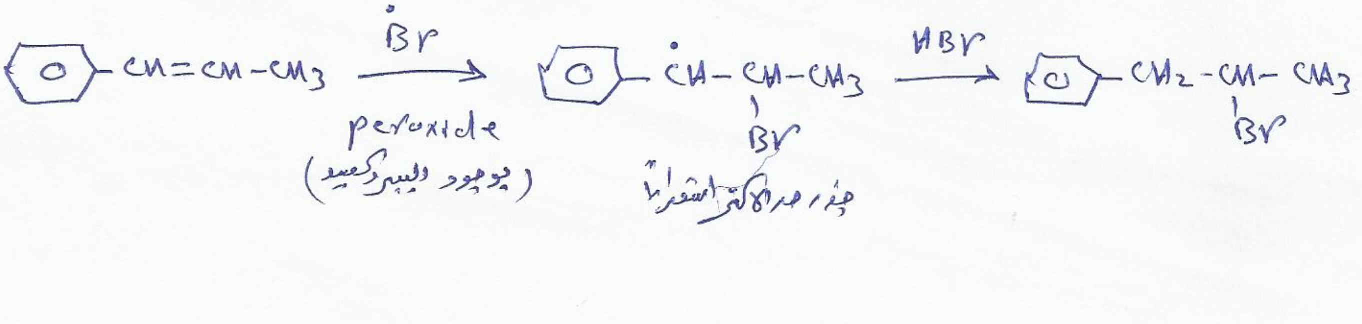

CH=CH2
H2O2
HCO2H
CH-CH2
HO OH
1,2-diol
KMnO4
COOH
Benzoic acid

للحصول هاليد على حلقة البنزين نتبع المسار التالي .


CH2CH3
Cl2, FeCl3
CH2CH3
Cl
Cl2, heat
Cl
CH-CH3
Cl
KOH
CH=CH2
Cl

- Addition to conjugated alkenylbenzenes


CH=CH-CH3
HBr
no peroxide
(عدم وجود بيروكسيد)
⊕
CH-CH2CH3
benzyl cation
الاكثر استقرارا
⊖
Br
CH-CH2CH3
Br
الاضافة حسب ماركوفنيكوف وحسب استقرارية ايون البنزايل كاتيون


CH=CH-CH3
Ḃr
peroxide
(بوجود البيروكسيد)
ĊH-CH-CH3
Br
جذر حر الاكثر استقرارا
HBr
CH2-CH-CH3
Br

Analysis of arenes

تحليل الارينات

- يمكن تمييز مركبات الالكين بنزين عن مركبات الالكيل بنزين حيث ان الالكين بنزين يزيل لون bromine (Br_2) بوجود CCl_4 ؛ وكذلك يزيل لون $KMnO_4$ البارد المخفف
- كما ان الالكين بنزين تتفاعل مع حامض الكبريتيك الدخان البارد
- الالكين بنزين تتميز عن مركبات الكحولات بالتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز البارد
- مركبات الالكيل بنزين وبعد تفاعلها مع الكلوروفورم ($CHCl_3$) و $AlCl_3$ فانها تعطي مركبات ملونة بلون برتقالي او الاحمر وكما يلي :

$$\begin{tikzcd}
ArH \arrow[r, "CHCl_3", "AlCl_3"'] & ArCHCl_2 \arrow[r, "ArH, AlCl_3"] & Ar_2CHCl_2 \arrow[r, "ArH, AlCl_3"] \arrow[d, "AlCl_3"] & Ar_3CH \\
 & & Ar_2\overset{\oplus}{C}HAlCl_4^{\ominus} \arrow[d, "Ar_3CH"] & \\
 & & Ar_2CH_2 + Ar_3\overset{\oplus}{C}AlCl_4^{\ominus} &
\end{tikzcd}$$

orange to red color