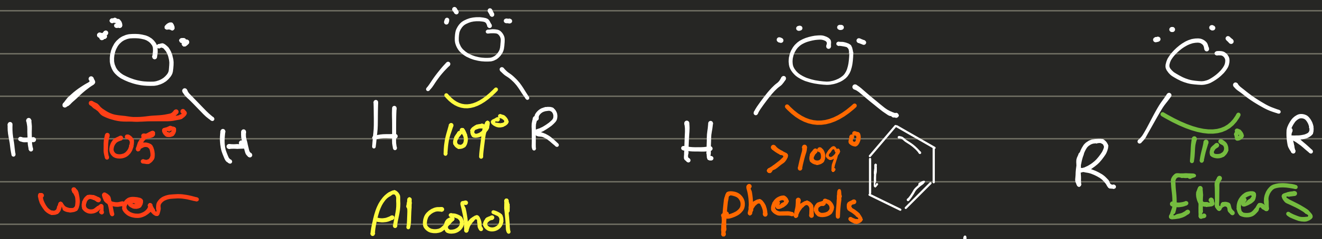
- Chapter "4":-

# Alcohols, phenols and Ethers




$90 < \theta < 180 \longrightarrow$ bent

⟵ عند زيادة R ⟵ تزداد زاوية

- Alcohol, phenols and Ether have ⟶ hydroxyl group (-OH)

Alcohol + phenols ⟵ من مشتقات $H_2O$

## - Alcohols:-

- general Formula R-C-OH
- structurally similar $H_2O$ but ⟶ H–O–(H) (-H) (+R) ⟶ H–O–(R)

  (alkyl group ← R)

  water ⟶ alcohols

يمكن نظر الى الكحول

- Can be viewed of alcohols:-
  - ⟶ hydroxyl derivatives of alkane

    $CH_3CH_3$ (-H) (+OH) (hydroxyl) ⟶ $CH_3CH_2OH$

    alkane ⟶ alcohol
  - ⟶ alkyl derivatives of water

    H–O–H (-H) +(R) (alkyl) ⟶ H–O–R

    water ⟶ alcohols

# Alcohols

(1°) Primary — R–C–OH (1°)

(2°) Secondary — R–C(OH)–R (2°)

(3°) tertiary — R–C(OH)(R)–R (3°)

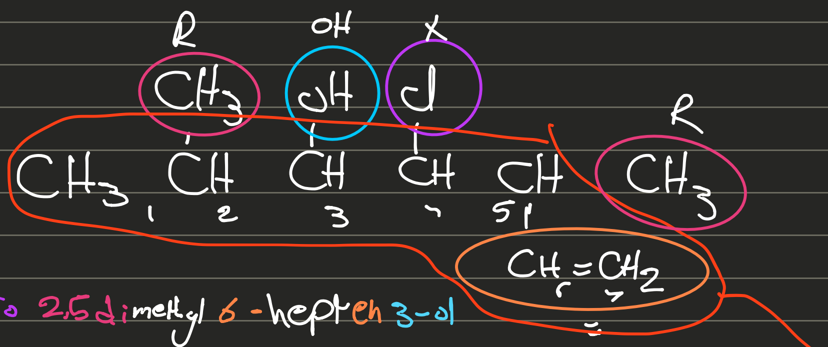
note :- Methyl alcohols ← لم يصنف (1° , 2° , 3°) ← لكن يعتبر 1° alcohols

# IUPAC of alcohols :-

1. اطول سلسلة تحتوي (OH) ← Ex :- $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)–OH$
2. نستبدل Alkane → Alkanol
   Ex :- butane → butanol
   $CH_3CH_2CH_2CH_3$ → $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
3. ترقيم حيث تأخذ OH اقل ترقيم
   Ex :- $\underset{4}{CH_3}\ \underset{3}{CH_2}\ \underset{2}{CH(OH)}\ \underset{1}{CH_3}$
4. اذا تساوى ترقيم من طرفين ← الى اقرب تفرع
   Ex :- $\underset{1}{CH_3}\ \underset{2}{CH(OH)}\ \underset{3}{CH(Br)}\ \underset{4}{CH_2}\ \underset{5}{CH(OH)}\ \underset{6}{CH_3}$
5. اذا تساوى ترقيم تفرعات ← هجائياً

اولوية الترقيم ← OH > = > ≡ > X > No > R

Ex 80




4-Chloro 2,5 dimethyl 6-hepten 3-ol

* اطول سلسلة تحتوي على OH
* تأخذ OH اقل ترقيم

note :- اذا احتوى مركب على (OH) و (=) ← نختار اطول سلسلة تحتوي على (OH) و (=)

## IUPAC of cyclic alcoholes :-

- يأخذ OH ترقيم [1] دائماً
- فا بكتب رقم [1] قبل تسميه

## _Alcohol with More Then one Hydroxyl Group (OH) :-

* اذا كان في مركب مجموعتين من (OH) ← diol

و يسمى ← glycols

Ex $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH(OH) - CH_3$ (C1 to C5, numbered 1 2 3 4 5)

* تأخذ (2OH) اقل ترقيم

2,4 pentandiol

* امثلة على مركبات ((diol)) :-

Ethylene glycol [1] ← antifreeze (مانع تجمد) ← automobile radiators (مبرد سيارات)

← raw material in the manufacture of dacron (مادة خام في تصنيع الداكرون)

هي مادة تضاف على محركات سيارات ← تمنع غليان عند 100°C او تجمد عند 0°C

← بسبب H-bond العالية بين diol

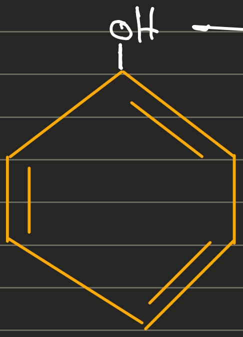
* Ethylene glycol ← Miscible with $H_2O$

glycol [2] ← syrupy (شراب) - Colorless (عديم لون) - water soluble - ↑high B.p - Sweet taste (طعم حلو)

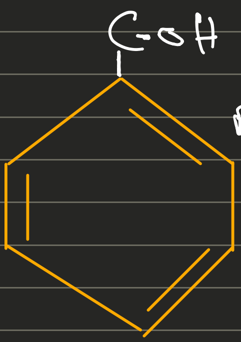
useful ← Shaving (معجون حلاقة) - soaps (صابون) - Cough drops (سعال)

## - Phenols :-

($C_6H_5OH$) are compounds that have hydroxyl group (OH) attached **directly**



OH ⟶ directly



C-OH ⟶ not directly

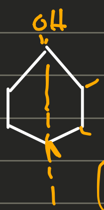
في هذه الحاله تعتبر ← حلقة ph تفرع

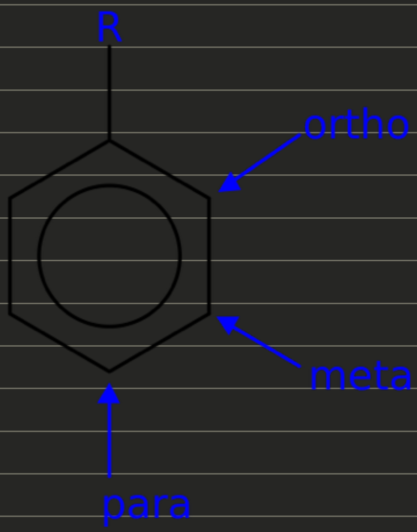
* عند تسميه :-

① تأخذ OH ترقيم واحد

② اذا كانت تفرعات في نفس الجهه

يسمى حسب (para , meta , ortho)






## - priority in naming :-

Carboxylic acide > aldehyde > Ketone > alcohol > ≡ > = > R

(C(=O)-OH) (C(=O)-H) (-C(=O)-) (C-OH) (C≡C) (C=C) (C-C)

## - Physical properties alcohols :-

① Physical state :- — The simplest alcohol methanol ($CH_3OH$) ⟶ liquid at room T

ابسط مركبات الكحول تكون سائل في درجة حرارة غرفة لكن مركبات alkane تكون من ($C_1$-$C_4$) ← gases

$CH_3OH$ polar لأ

$CH_4$ → nonpolar

كل ما زادت (R) ⟶ ↓ polarity

كل ما قلت (R) ⟶ ↑ polarity

## 2) Solubility:

- علاقة عكسية بين ذائبية وعدد (C) ← كلما قلت CH تزداد ↑S

لأن R ← non polar ← لسيندويتخ ساد

عند زيادة ↑R ← ↓polarity ← ↓S

- $C_1 - C_4$ → Completely miscible
- $C_5 - C_7$ → partial miscible
- $C_8$ وأكثر → unmiscible

alkane < R-C-OH < diol

إذا تساوي في M.M

## 3) Boiling point:

- B.p ↑ where ↑ Molecular weights

علاقة طردية بين عدد C و B.p ← عند زيادة ↑C ← ↓B.p

- B.p ↓ where ↑ branches

علاقة عكسية بين عدد التفرعات و B.p

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ > $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$ > $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ > $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$

| $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ | $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$ | $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ | $CH_3C(OH)(CH_3)CH_3$ |
|---|---|---|---|
| ↑ H-bond | ↑ H-bond | ↓ H-bond | ↓ H-bond |
| ↑ london | ↓ london | ↑ london | ↓ london |

← ↑ increases B.P

B.p تزداد bond كل ما بتزيد ← H-bond > london

عند المقارنة B.p ل مركبات :-

1) نتأكد M.M متساوي ← إذا M.M أعلى B.p

2) تفرعات ← إذا كانت تفرع (R) ← تقل londone
إذا كانت تفرع (OH) ← تقل H-bond

note :- إذا كانت B.p (+) liquid
إذا كانت B.p (-) ← gas

دائمًا المركب يحتوي على diol يكون اعلى B.p

← ↑ B.p

$CH_3CH_2OH$ > $CH_3OCH_3$ > $CH_3CH_2CH_3$ :- note

alcohols — Ether — alkane

H-bond > polar covalent bond > london

## - physical properties of Phenols :-

- Colorless عديم اللون
- Crystalline بلوريه
- low - melting ⟶ لان C قريبه من بعض
- high boiling point
- moderately soluble in water
- low solubility لانها صلبه

### - Acidity of alcohole and phenols :-

- $H_2O$, alcohole and phenols ⟶ weak aside (حمض ضعيف)
- hydroxyl group ⟶ proton donor (مانح P)

$$RO^- - H^+ + Base \longrightarrow RO:^- + Base - H$$

RO–H: حمض ; Base: قاعدة ; $RO:^-$: قاعدة مرافقة

- حمض ← يتبرع بـ $H^+$
- قاعدة ← يستقبل $H^+$

$RO-H + (Na) or (K) \longrightarrow RO^- K^+$ or $Na^+ + H_2$ ← strong base (Na, K) ← alcohols -

$RO-H + NaOH$ or $KOH \longrightarrow$ No rxn ← moderat base NaOH , KOH

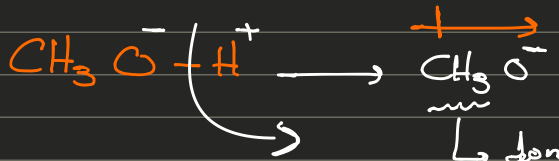
$RO-H + Ca CoH_2 \longrightarrow$ No rxn ← weak base Ca $CoH_2$

- الكحول يتفاعل مع ← قاعدة قوية فقط

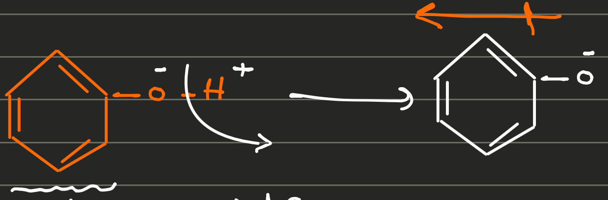
- Phenole تتفاعل مع ← قاعدة قوية , متوسطة

alcohole < Phenole

⟶ ↑ Acidity



↳ donating group ← تدفع e (-) بتجاه (O) ← تزداد شحنة سالبة على (O) ←
زيادة سالب يعني تقلل من acidity

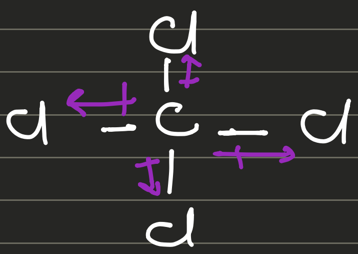


↳ withdrawing group ← تعتبر حلقة بنزين مجموعة ساحبة e (-) ← تقل شحنة سالبة على (O) ←
نقصان في سالب ← زيادة acidity

## * Acidity :-

- Electron withdrawing group :- (EWG)

هي المجموعات التي تسحب إلكترونات الرابطة في اتجاهها



- Electron donating groups : (EDG)

هي المجموعات التي تدفع الإلكترونات إتجاه ذرة اخرى

← كلما زاد مجموعات ساحبه (EWG) ← ↑ acidity

← كلما زاد مجموعات دافعه (EDG) ← ↓ acidity

عند زيادة الديونات سحب تزداد acidity لأن حسب شحنة سالبة من (O)

- يزيد استقرار - اقل طاقة - تقل قوة قاعدة مرافقة سبب علاقة عكسية بين قاعدة مرافقة و 2 ض

حض قوي ← قاعدة مرافقة ضعيفة

حض ضعيف ← قاعدة مرافقة قوية

Ph ← (EWG) ← $NO_2$ > CN > $SO_3H$ > COOH > COOR > $NH_2$ > OH > $OCH_3$

X ← F > Cl > Br > I

(EDG) ← $CH_3$ , $C_2H_5$ , $CH_3O$

$R-O^- > [O-H]^-$

تفاعل في اتجاه معاكس ← strong base

Ex:- $ROH + Na^+OH^- \xrightarrow{\text{No Rxn}} RO^-Na + H_2O$

تفاعل يكون عكسي لـ $RO^-$ قاعدة اقوى من $OH^-$

- قوة الحمض تعتمد على :-

١ - مركب alcohole or phenole   alcohol < phenole

2 - مجموعات سحب او دفع   سحب تزيد acidity ، دفع تقل acidity

3. عدد C↑ تقل acidity

٤. مسافة بين OH
← مجموعة سحب كلما تقترب تزداد acidity
← مجموعة دفع كلما ابتعد تزداد acidity

## Preparation of alcohols:-

- → Hydration of alkene (=) — (=) ← $H_2O$ إضافة
- → Oxidation of Cycloalkene — ينتج منها diol ← cis
- → $\ddot{N}u$ of alkyl Halide (R-X) — $\overset{+}{R}-\overset{-}{X} + KOH \rightarrow R-OH$ ($\overset{\circ\circ}{\underset{}{O}}H^-$)
- → Reduction of aldehyde or Keton ⇝ $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ $\xrightarrow[2-H^+, H_2O]{LiAlH_4}$ C-OH
- → addition of Grignard $\overset{-}{R}-\overset{+}{Mg}X$ aldehyde or Keton

## [1] Hydration of C=C :-

1° alcohols ⟶ Terminal (طرفية) C=C and symmetric

Ex : $CH_2=CH_2 + H^+ OH^- \rightsquigarrow CH_3CH_2-OH$

$\overset{-\delta}{CH_2} = \overset{+\delta}{CH_3}$ — تم إضافة

2° alcohols ⟶ symmetric and Internal (وسطية) C=C

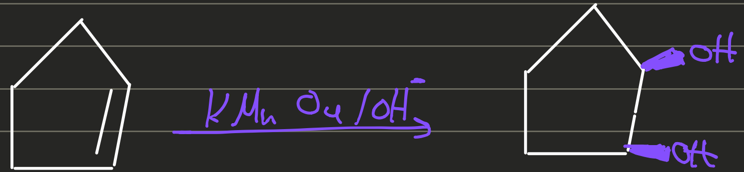
Ex :- $CH_3\overset{\delta-}{CH}=\overset{\delta+}{CH}CH_3 + H^+ OH^- \rightarrow CH_3CH_2\overset{OH}{CH}CH_3$

⟶ Unsymmetric and Terminal

Ex; $CH_3CH=CH_2 + H^+ OH^- \rightarrow CH_3\overset{OH}{CH}CH_3$

حسب Markovnikov's rule ← نضيف $H^+$ إلى C تحمل عدد H أكبر

## [2] Oxidation of Cycloalkenes :-




Cis ← diol داعاً يتكوّن ← Cis

## [3] Nu of Alkyl Halid :

└→ R - X

R-X هاليد الألكيل إلى KOH or $OH^-$ إضافة -

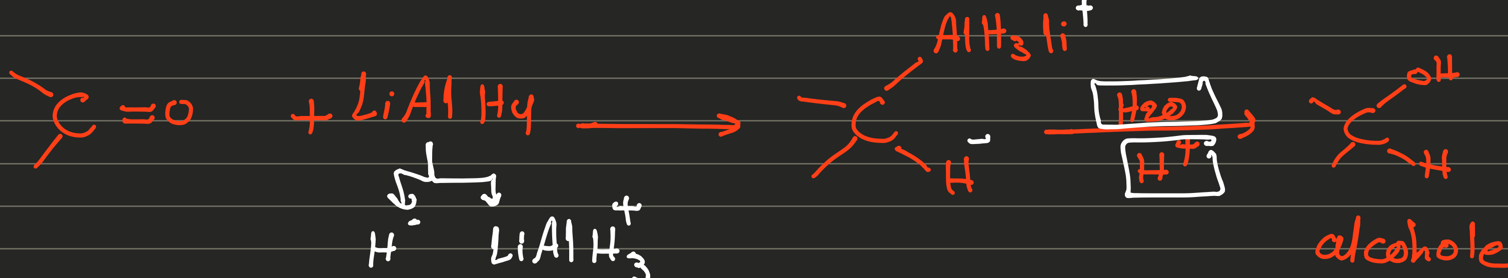
$$CH_3CH_2CH_2Cl^- + K^+ - OH^- \longrightarrow CH_3CH_2CH-OH$$

## [4] Redution :- 

سحب $H_2$

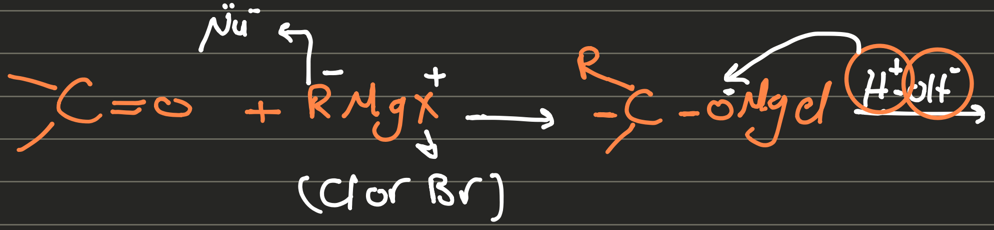
Catalyzed by → NaBH$_4$ / → LiAlH$_4$

في هذا التفاعل يتكون $H^-$ ← Nu و $LiAlH_3^+$




## [5] Grignard $R^- - Mg X^+$

- Catalyzed ether
- increase M.M




* Form aldehyde + RMgX ⟶ 1° alcohol

* aldehyde + R-MgX ⟶ 2° alcohol

* Keton + R-MgX ⟶ 3° alcohol

## - Reactions of alcohols and phenols :-

- Two kinds of reactions :-

### [A] breaking of oxygen-hydrogen bond :-

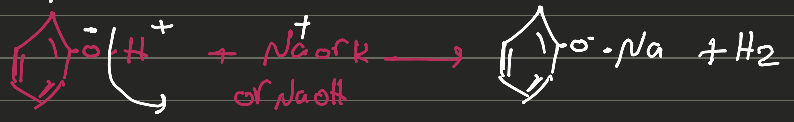
$RO^- - H^+$

- Reactions of alcohols + phenols as acids

alcohols ↩

$- RO^- - H^+ + Na^+ \text{ or } K \longrightarrow RO^- - Na^+ + H_2$

phenols ↩




### [B] rupture of the carbon-oxygen $C^+ - OH^-$

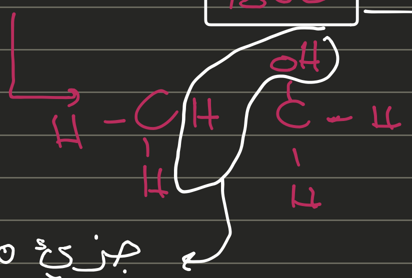
[1] $R^+ - OH^- + H^+X^- \longrightarrow RX + H_2O$

alcohols     Hydrogen Halides     Alkyl Halides

[2] Dehydration ⟿ حذف $H_2O$

$CH_3CH_2OH \xrightarrow[180^\circ C]{\Delta} CH_2 = CH_2$

note: عند حذف H نحذف من
C عليها أقل H




حذف ← H2O جزيء

# C) Oxidation

oxidizing agent :-
- removal ($H^+$)
- addition (O)

**A:- Moderate oxidizing agent:-**
- PCC
- Cu / Δ
- $CrO_3$ in pyridine

**B: strong oxidizing agent:-**
- $H_2Cr_2O_7$
- $KMnO_4$

- اذا تفاعل [A] مع 1° alcohol → aldehyde

$$CH_3\overset{OH}{\underset{H}{C}}-H \xrightarrow[\text{or } CrO_3]{\text{PCC or Cu/Δ}} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$$

aldehydes

- اذا تفاعل [A] مع 2° alcohol → Ketone

$$CH_3\overset{OH}{C}H\,CH_3 \xrightarrow[CrO_3]{\text{PCC or Cu/Δ}} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

اذا تفاعل [A] مع 3° alcohol → no rxn → لأن تركيبة 3°
لا تملك H تتفاعل مع H في OH

$$CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{or } CrO_3]{\text{PCC or Cu/Δ}} \text{No rxn}$$

- اذا تفاعل [B] مع 1° alcohol → Carboxylic acids

$$CH_3\overset{OH}{C}-H \xrightarrow[\text{or } KMnO_4]{H_2Cr_2O_7} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

- اذا تفاعل [B] مع 2° alcohol → Ketone

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}H}CH_3 \xrightarrow[\text{or } KMnO_4]{H_2Cr_2O_7} CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3$$

* $1^\circ$ alcohol $\xrightarrow[\text{or } CrO_3]{\text{PCC or CuCl}}$ aldehyde $\xrightarrow{\text{A or B}}$ carboxylic acids

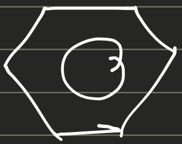
* $1^\circ$ alcohol $\xrightarrow[\text{or } KMnO_4]{H_2Cr_2O_7}$ carboxylic acids

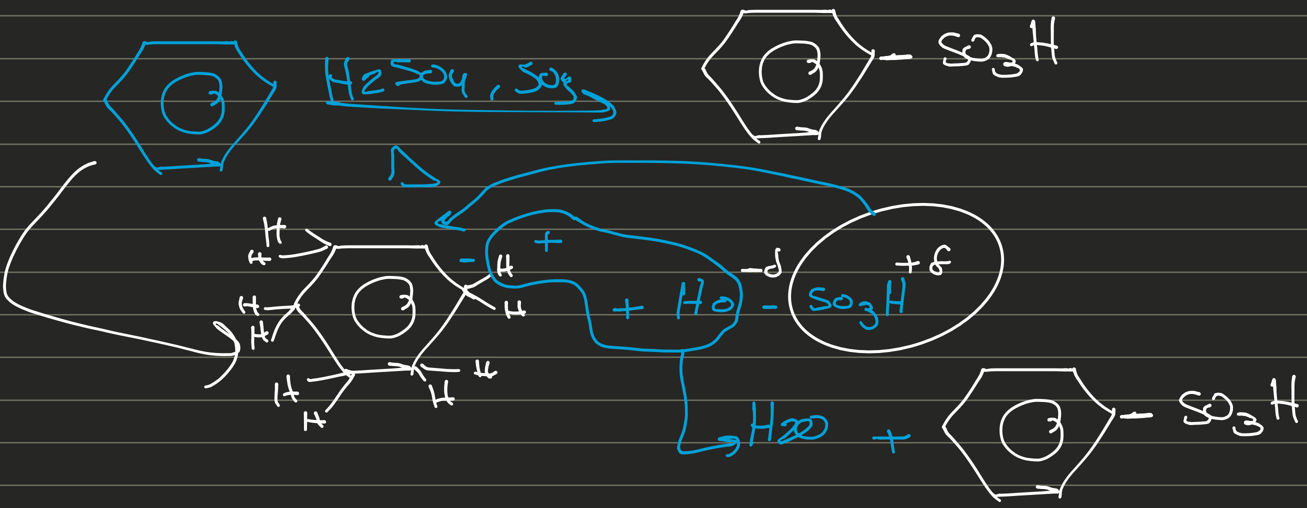
$2^\circ$ alcohol $\xrightarrow{\text{A or B}}$ ketone

* Preparation of phenol:-

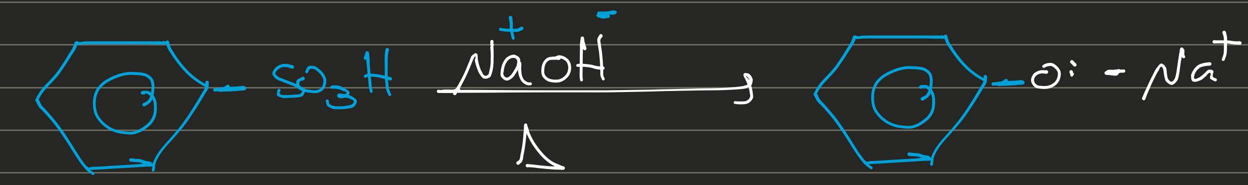
[A] The Alkali Fusion of Sulfonates :-

① sulfonation of aromatic ring

 ← Δ, $SO_3$ مع $H_2SO_4$ تفاعل



## B) Melting ( حرارة ) of aromatic sulfonic acid with NaOH




aromatic sulfonic — phoeoxid

## C) Acidification of phoeoxid with HCl ⟶ Phenols

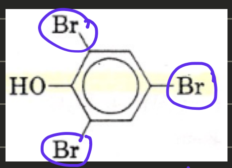
phoeoxid — phenols

## B) Halogenation (with out catalyst) :-
(دون محفز)

$H_2O$ ← polar ← ناتج يعتمد على مذيب solvent ← عند معالجة phenols

ينتج حلقة , مره

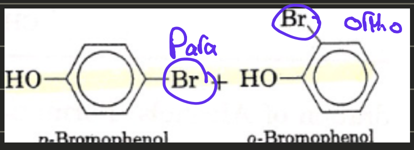
trisubstituted phenol




1-Compound

$CCl_4 , CS_2$ ← nonpolar

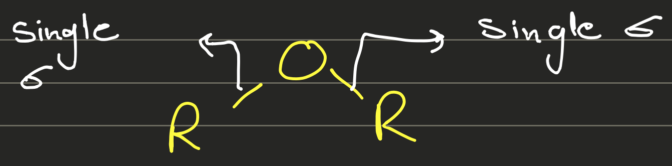
ينتج حلقتين :-

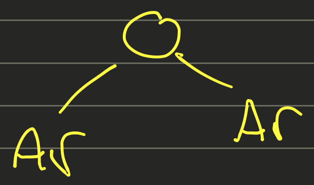



2 - Compound

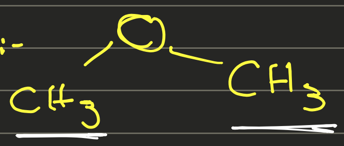
## * Ethers :-

- Two organic group R , R ⟶ Connected O

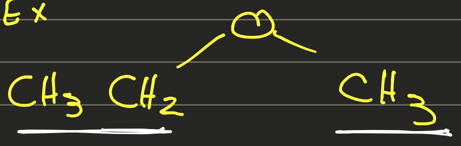



Two R group :- - identical (symmetrical) Ex :-

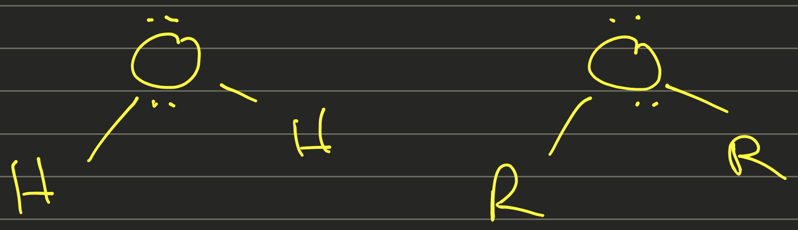



- different (unsymmetrical) Ex




[illegible]

- The geometry simple Ether similar $H_2O$




## IUPAC of Ether :-

- نعتبر الـ OR الأصغر تفرع داخلاً
alkoxy

Ex :- 1 $CH_3\ CH_2CH_2\ CH\ CH_3$ ($R_2$) with $OCH_3$ ($R_1$) on CH

$R_2 > R_1$ ← تعتبر $R_1$ هي تفرع

2-methoxy pentane

3

2 $CH_3\ CH - CH_2 - CH_2$ with $OCH_3$ ($R_1$) on CH and Cl ($R_2$) on the last $CH_2$

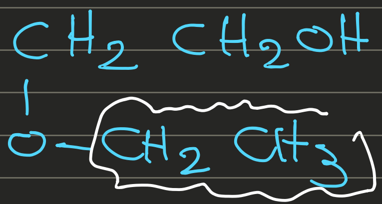
$R_2 > R_1$ ⟶ $R_1$ هي تفرع

اولوية الترتيب :-

OH > = > ≡ > X > Na > R > OR

1-chloro 3-methoxy butane

3)



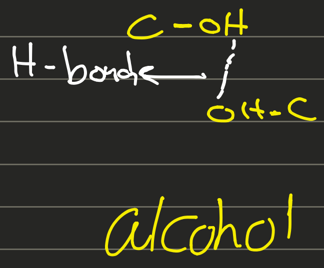

لم تعتبر تفرع
اولوية ل OH

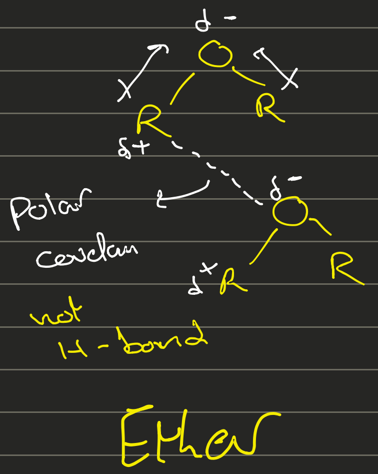
## - Physical properties of Ethers:-

- Physical state — Colorless (عديم لون)

### - Boiling points:-

- B.p ل Ether اقل من B.p ل alcohol ← بسبب لان تحول يوجد فيه
لا تحتوي (ال) Ether لا H-bond
H-bond



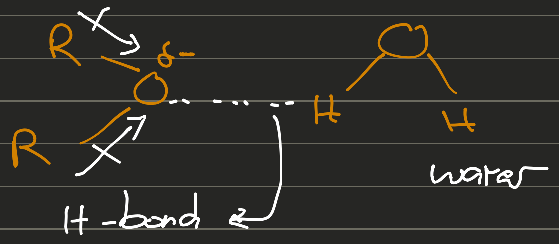




alcohol > Ether > alkane

| alcohol | Ether | alkane |
|---|---|---|
| - H-bond | - Not H-bond | - Not H-bond |
| - london | - polar covalent (dipole-dipole) | - london |
| | - london | |

## - Solubility:-

- يذوب مركب Ethers اذا كانت M.M ل في الماء بسبب عن طريق تكوين رابطة H-bond بين (O) في مركب Ether و (H) ← في جزيء الماء




- اذا زاد حجم Two R group ← تقل Solubility

## - proparation of Ethers :-

Two methods → Dehydration → Symmetric
→ williamson → - symmetric
- unsymmetric

### I Dyhydroation

actalysts:- $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$

* في تفاعل dehydration ← حذف $H_2O$

$$R—OH + H—OR \xrightarrow[\text{heat}]{H^+} R—O—R + H_2O$$

تحول ادكي + كحل ادكي ← ether

* heat → 140 C°

* اذا كانت درجة الحرارة 140°c ← حذف $H_2O$ من مركبين ← تنتج Ether

* اذا كانت درجة الحرارة 180°c ← حذف $H_2O$ من مركب واحد $CH_2$—$CH_2$ (H, OH) → $CH_2=CH_2$
ينتج alkene

## 2 williamson :-

- تكوين الإيثر من هاليد الكيل اولي + ايون كوكسيد

(Na or K + كحول)          R-X

1) $ROH + Na \rightarrow RO^-Na^+ + H_2$

الكحول          ملح كوكسيد

2) $RO^-Na^+ + R\text{-}X \rightarrow ROR + Na^+X^-$

ملح كوكسيد

يشتق هاليد الكيل مستقيم

* تحضير $CH_3-C(CH_3)_2-O-CH_3$ من

1) $CH_3-C(CH_3)_2-OH + Na \rightarrow CH_3-CH(CH_3)_2-O^-Na^+$

2) $CH_3-CH(CH_3)_2-O^-Na^+ + CH_3Cl \rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-O-CH_3$

## Reaction of Ethers :-

Ether -
- مركب مستقر
- لا يتفاعل مع
  - قواعد
  - عامل مؤكسد
  - عامل مختزل
  - معدن نشط
- يتفاعل مع حمض قوي HCl, HI, HBr

$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + HI \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CH_2I$

note :- اذا كان HX فائض يحول الكحول الى هاليد الكيل