

Pharmaceutical Organic Chemistry-1

Chapter-4: Alcohols, Phenols and Ethers

Alcohols, Phenols and Ethers

الكحولات والإيثرات والفينولات لها مجموعة وظيفية مشتركة، وهي مجموعة الهيدروكسيل، -OH.

- Alcohols, ethers and phenols have a common functional group, the hydroxyl group, -OH.

H-O-H Water	R-OH Alcohol	R-O-R Ethers	Ph-O-H Phenol
-----------------------	------------------------	------------------------	-------------------------

الكحولات هي مركبات تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كربون مشبعة.

- Alcohols are compounds whose molecules have a hydroxyl group attached to a saturated carbon atom.

الفينولات هي مركبات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين.

- Phenols are compounds that have a hydroxyl group attached directly to a benzene ring.

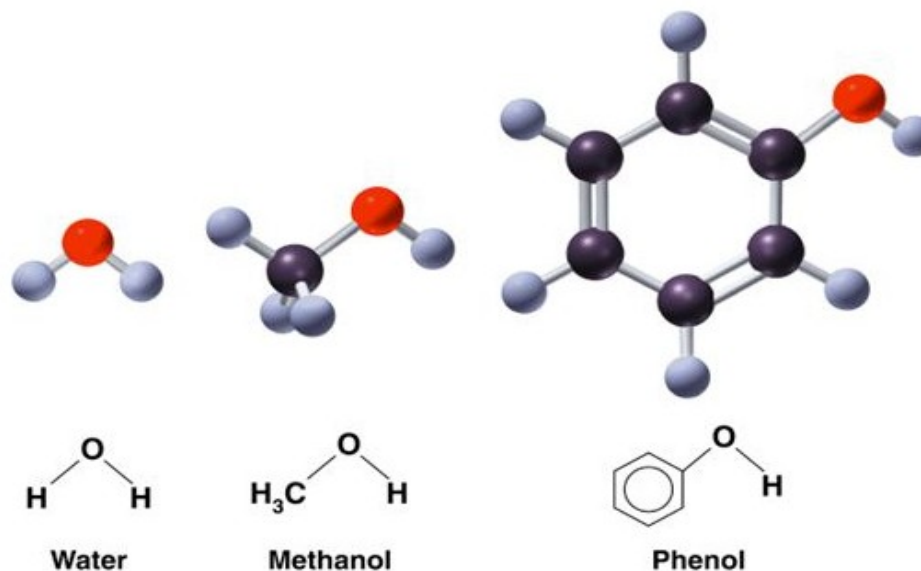
- Ethers are compounds whose molecules have an oxygen atom bonded to two carbon atom.

الإيثرات هي مركبات تحتوي جزيئاتها على ذرة أكسجين مرتبطة بذرتي كربون.

Alcohols and Phenols

. يمكن اعتبار الكحولات والفينولات مشتقات عضوية للماء.

- **Alcohols and phenols** may be viewed as organic derivatives of water.

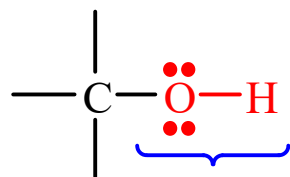


الكحولات لها الصيغة العامة R-OH، وهي مشابهة هيكلًا للماء، ولكن مع استبدال إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة ألكيل.

- **Alcohols** have the general formula R-OH, and structurally similar to water, but with one of the hydrogens replaced by an alkyl group.
- **Phenols** have a hydroxyl group attached directly to an aromatic ring.

تحتوي الفينولات على مجموعة هيدروكسيل مرتبطة مباشرة بحلقة عطرية.

Alcohols

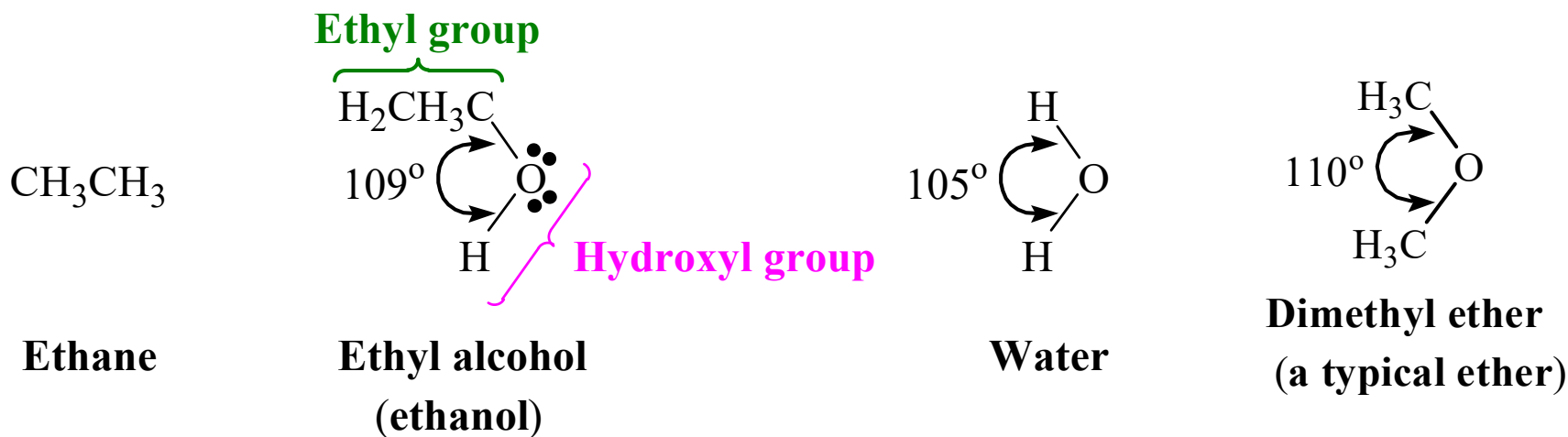


This is the functional group of an alcohol

○ Alcohols can be viewed in two ways structurally:

(1) as **hydroxyl derivatives** of alkanes
and (2) as **alkyl derivatives** of water.

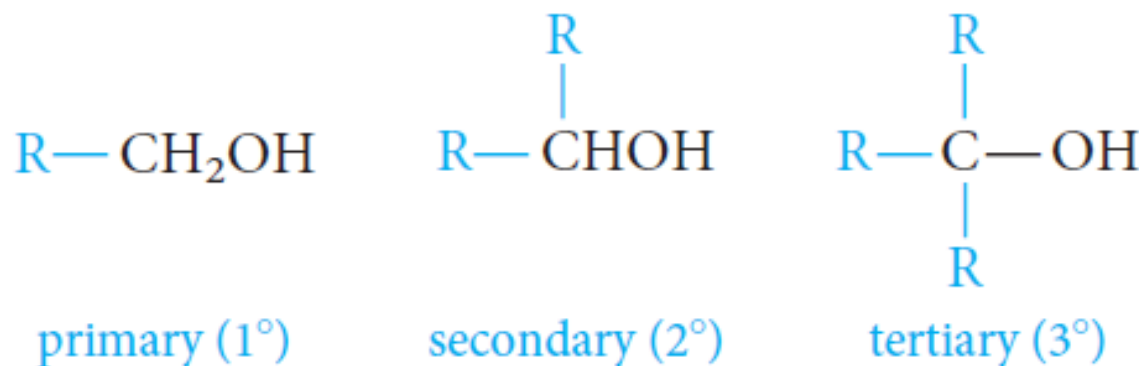
يمكن النظر إلى الكحولات بطريقتين هيكلياً:
(1) كمشتقات هيدروكسيل للألكانات و
(2) كمشتقات ألكيل للماء.



Classification of Alcohols

تُصنف الكحولات الأليولية على أنها أولية (1°)، أو ثانوية (2°)، أو ثالثة (3°)، وذلك بناءً على ما إذا كانت مجموعة عضوية واحدة أو اثنتان أو ثلاث مجموعات مرتبطة بذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل.

- **Alcohols** are classified as primary (1°), secondary (2°), or tertiary (3°), depending on whether one, two, or three organic groups are connected to the hydroxyl-bearing carbon atom.



- **Methyl alcohol**, which is not strictly covered by this classification, is usually grouped with the primary alcohols.

الكحول الميثيلي، الذي لا يغطيه هذا التصنيف بشكل صارم، عادة ما يتم تجميعه مع الكحولات الأولية.

Nomenclature of Alcohols

تتكون الأسماء الشائعة لأبسط الكحولات من مجموعة ألكيل مرتبطة بدالة الهيدروكسيل متبوعة بكلمة كحول: كحول ألكيل.

- The **common names** for the simplest alcohols consist of **alkyl group** attached to the hydroxyl function followed by the word alcohol: **Alkyl alcohol**.

- In the **IUPAC system**, alcohols are named according to the following rules. في نظام IUPAC، تُسمى الكحولات وفقًا للقواعد التالية.

1. Select the **longest continuous carbon chain that contains the -OH group**.

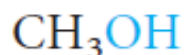
1. حدد أطول سلسلة كربون متصلة تحتوي على المجموعة -OH.

Drop the **-e** ending of the parent alkane and replace it by the suffix **-ol**: **Alkanol**

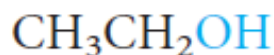
احذف النهاية -e للألكان الأصلي واستبدلها باللاحقة -ol: Alkanol

2. When isomers are possible, the chain is numbered so as to give the functional group (-OH) the lowest possible number.

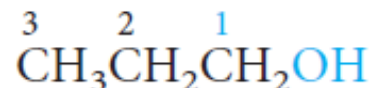
2. عندما تكون المتزامرات ممكنة، يتم ترقيم السلسلة لإعطاء المجموعة الوظيفية (-OH) أقل رقم ممكن.



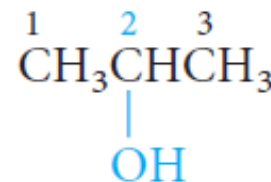
methanol
(methyl alcohol)



ethanol
(ethyl alcohol)

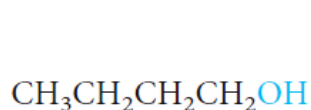


1-propanol
(n-propyl alcohol)

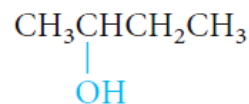


2-propanol
(isopropyl alcohol)

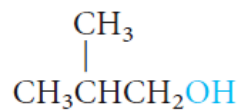
Nomenclature of Alcohols



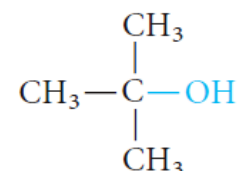
1-butanol
(*n*-butyl alcohol)



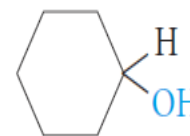
2-butanol
(*sec*-butyl alcohol)



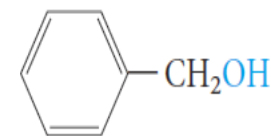
2-methyl-1-propanol
(*isobutyl* alcohol)



2-methyl-2-propanol
(*tert*-butyl alcohol)



cyclohexanol
(cyclohexyl alcohol)



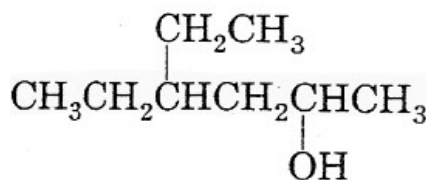
phenylmethanol
(*benzyl* alcohol)

3. When alkyl side chains or other groups are present, they are named alphabetically and their positions are indicated by a number.

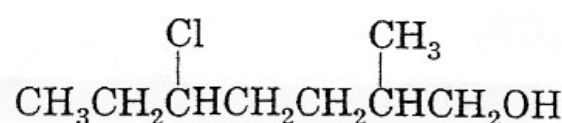
3. عند وجود سلاسل جانبية ألكيل أو مجموعات أخرى، يتم تسميتها أبجديًا ويتم الإشارة إلى مواقعها برقم.

The position of the functional group (-OH) is always given the lowest possible number at the end of the name.

يُعطى موقع المجموعة الوظيفية (-OH) دائمًا بأقل رقم ممكن في نهاية السلسلة.



4-Ethyl-2-hexanol
(*not* 3-Ethyl-5-hexanol)

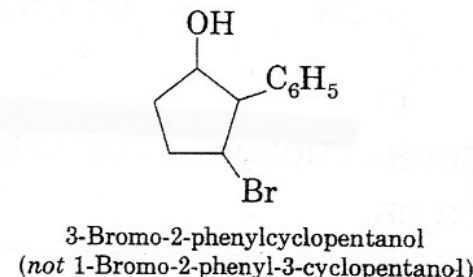
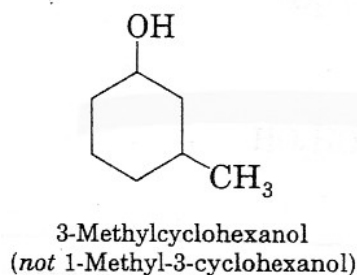


5-Chloro-2-methyl-1-heptanol
(*not* 3-Chloro-6-methyl-7-heptanol)

Nomenclature of Alcohols

بالنسبة للكحولات الحلقية، يبدأ الترقيم دائماً من الكربون الذي يحمل المجموعة -OH.

For cyclic alcohols, numbering always starts from the carbon bearing the -OH group.

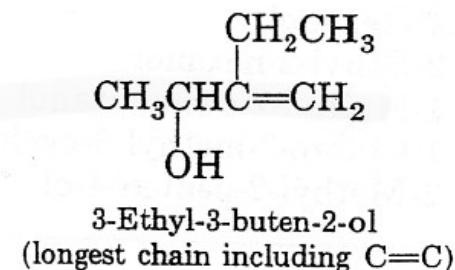
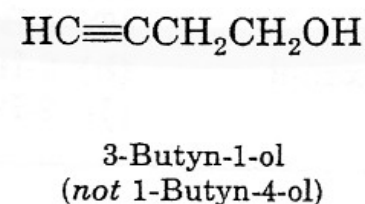
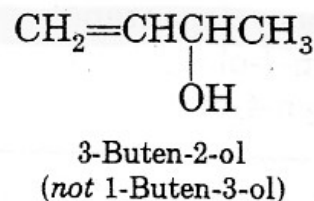
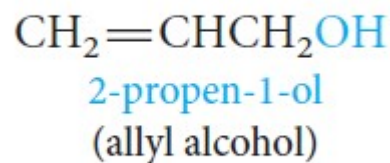


4. مع الكحولات غير المشبعة، إذا احتوى الجزيء على كل من المجموعة -OH ورابطة ثلاثية $C \equiv C$ أو $C=C$ ، فإن المجموعة -OH لها الأفضلية قبل الروابط المزدوجة أو الثلاثية في الحصول على الرقم الأقل.

4. With Unsaturated Alcohols; If a molecule contains both an -OH group and a $C=C$ or $C \equiv C$ triple bond, the -OH group takes preference before the double or triple bonds in getting the lower number.

The name should include (if possible) both the hydroxyl and the unsaturated groups, even if this does not make the longest chain the parent hydrocarbon.

يجب أن يتضمن الاسم (إن أمكن) كل من مجموعات الهيدروكسيل والمجموعات غير المشبعة، حتى لو لم يجعل هذا أطول سلسلة الهيدروكربون الأم.



Nomenclature of Alcohols

الكحولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة

تسمى المركبات التي تحتوي على مجموعتي كحول متجاورتين بالجليكولات. وأهم مثال على ذلك هو الإيثيلين جليكول.

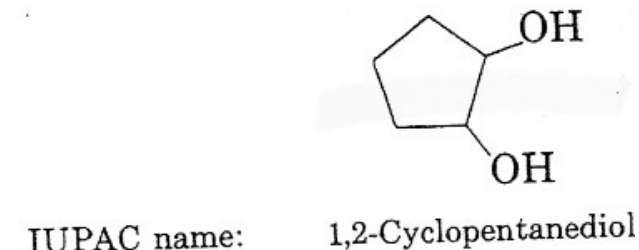
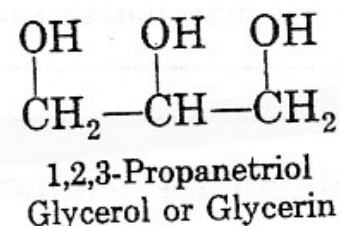
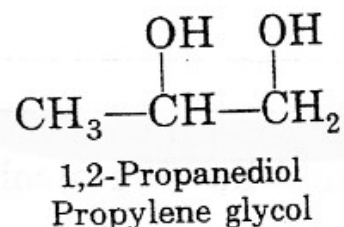
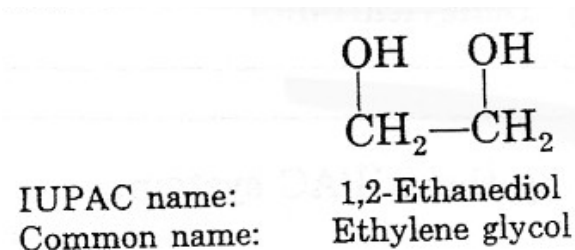
○ Alcohols with More Than One Hydroxyl Group

➤ Compounds with two adjacent alcohol groups are called glycols.

The most important example is ethylene glycol.

◀ المركبات التي تحتوي على أكثر من مجموعتي هيدروكسيل معروفة أيضًا، والعديد منها، مثل الجلسرين والسوربيتول، هي مواد كيميائية تجارية مهمة.

➤ Compounds with more than two hydroxyl groups are also known, and several, such as glycerol and sorbitol, are important commercial chemicals.



يستخدم الإيثيلين جليكول كمضاد تجمد "دائم" في مشعات السيارات وكمواد خام في تصنيع الداكرون.

■ Ethylene glycol is used as the "permanent" antifreeze in automobile radiators and as a raw material in the manufacture of Dacron.

■ Ethylene glycol is completely miscible with water. الإيثيلين جليكول قابل للامتزاج تمامًا بالماء.

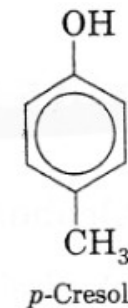
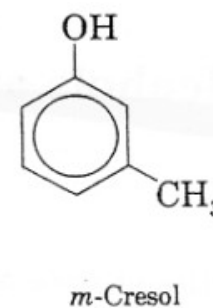
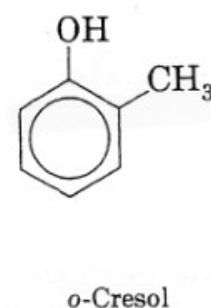
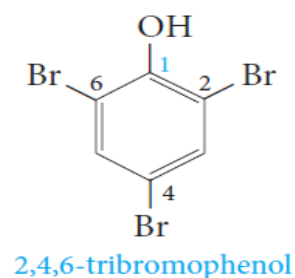
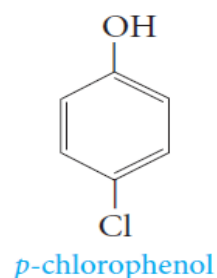
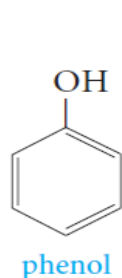
■ Glycerol is a syrupey, colorless, water-soluble, high-boiling liquid with a distinctly sweet taste. Its soothing qualities make it useful in shaving and toilet soaps and in cough drops and syrups.

الجلسرين سائل شرابي، عديم اللون، قابل للذوبان في الماء، ذو درجة غليان عالية، ذو طعم حلو مميز. خصائصه المهدئة تجعله مفيدًا في الحلاقة ومنظفات المرحاض، وفي حلول السعال والشراب.

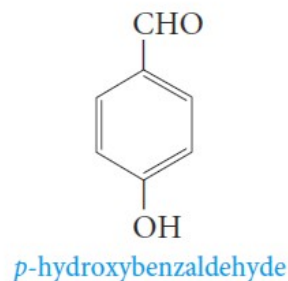
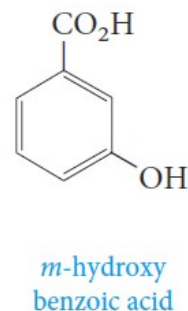
Nomenclature of Phenols

عادة ما يتم تسمية الفينولات كمشتقات للمركبات الأم.

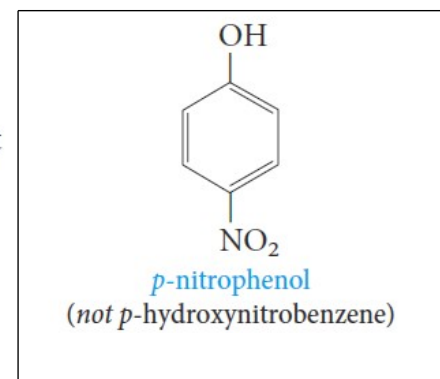
- **Phenols** are usually named as derivatives of the parent compounds.



- The hydroxyl group is named as a substituent when it occurs in the same molecule with carboxylic acid, aldehyde, or ketone functionalities, which have **priority in naming**.



but



تسمى مجموعة الهيدروكسيل كمستبدل عندما توجد في نفس الجزيء مع وظائف حمض الكربوكسيل أو الألدريد أو الكيتون، والتي لها الأولوية في التسمية.

Physical Properties of Alcohols

أبسط الكحولات، الميثانول، هو سائل في درجة حرارة الغرفة. وعلى النقيض من ذلك، فإن الألكانات من الميثان إلى البيوتان (C1-C4) هي غازات.

Physical State

- The simplest alcohol, methanol, is a liquid at room temperature. In contrast, alkanes from methane to butane (C1-C4) are gases.

Solubility

• الكحولات السفلية قابلة للامتزاج تمامًا بالماء.

• مع زيادة عدد ذرات الكربون في الكحول، تقل الذوبان في الماء.

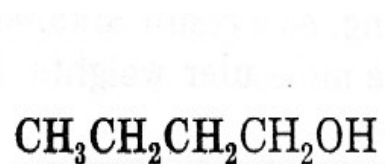
- The lower alcohols are completely miscible with water.
- As the number of carbons in the alcohol increases, the solubility in water decreases.

Boiling Points

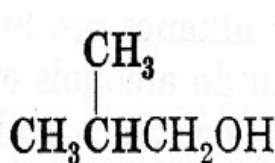
سلسلة من الكحولات العادية، تزداد نقاط الغليان مع زيادة الأوزان الجزيئية.

- Series of normal alcohols; The boiling points increase with increase in molecular weights.
- A comparison of boiling points among isomeric alcohols; The boiling points decrease as the number of alkyl branches from the carbinol group increases.

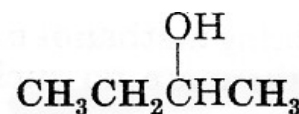
مقارنة درجات الغليان بين الكحولات المتزامرة، تنخفض درجات الغليان مع زيادة عدد فروع الألكيل من مجموعة الكاربينول.



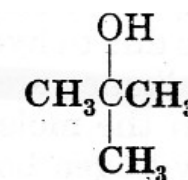
1-Butanol
(mol wt = 74; bp = 118°C)



2-Methyl-1-propanol
(mol wt = 74; bp = 108°C)



2-Butanol
(mol wt = 74; bp = 99.5°C)



2-Methyl-2-propanol
(mol wt = 74; bp = 83°C)

Hydrogen Bonding in Alcohols

تكون نقاط غليان الكحولات (bps) أعلى بكثير من نقاط غليان الإيثرات أو الهيدروكربونات ذات الأوزان الجزيئية المماثلة.

- The **boiling points** (bp's) of alcohols are **much higher** than those of **ethers or hydrocarbons** with similar molecular weights.

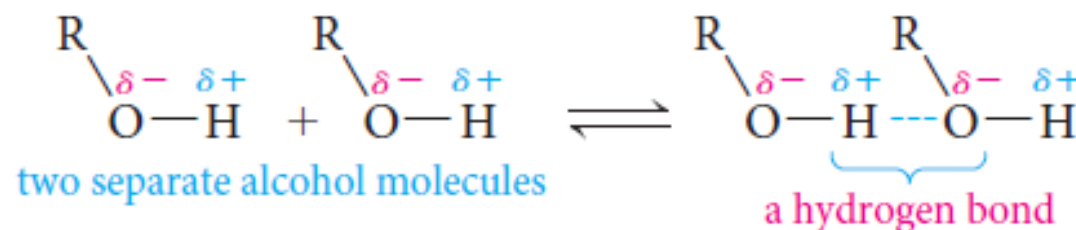
لأن الكحولات تكون روابط هيدروجينية_ مع بعضها البعض.

	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃
mol wt	46	46	44
bp	+78.5°C	-24°C	-42°C

يتم استقطاب الرابطة O-H بواسطة السالبة الكهربائية العالية لذرة الأكسجين وتضع شحنة موجبة جزئية على ذرة الهيدروجين وشحنة سالبة جزئية على ذرة الأكسجين.

Why? Because alcohols form **hydrogen bonds** with one another.

The O-H bond is polarized by the high electronegativity of the oxygen atom and places a partial positive charge on the hydrogen atom and a partial negative charge on the oxygen atom.



Two or more alcohol molecules thus become loosely bonded to one another through hydrogen bonds.

وبالتالي، تصبح جزيئين أو أكثر من الكحول مرتبطين بشكل فضفاض ببعضهما البعض من خلال روابط هيدروجينية.

Hydrogen Bonding in Alcohols

وبالتالي، فإن الكحولات لها نقاط غليان عالية نسبياً لأنها يجب أن توفر حرارة كافية لكسر الروابط الهيدروجينية قبل كل جزيء.

- Consequently, alcohols have relatively high boiling points because they must supply enough heat to break the hydrogen bonds before each molecule.

- Hydrogen bonds are weaker than ordinary covalent bonds.

الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط التساهمية العادية

- Water, of course, is also a hydrogen-bonded liquid.

الماء، بالطبع، هو أيضاً سائل مرتبط بالهيدروجين.

- The lower molecular-weight alcohols can readily replace water molecules in the hydrogen bonded network.

يمكن للكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض أن تحل محل جزيئات الماء بسهولة في شبكة الروابط الهيدروجينية.

- This accounts for the complete miscibility of the lower alcohols with water.

وهذا يفسر قابلية الامتزاج الكاملة للكحولات المنخفضة مع الماء.

- However, as the organic chain lengthens and the alcohol becomes relatively more hydrocarbon like, its water solubility decreases.

ومع ذلك، مع إطالة السلسلة العضوية ويصبح الكحول أكثر شبيهاً بالهيدروكربون نسبياً، تقل ذوبانيته في الماء.

Table 7.1 Boiling Point and Water Solubility of Some Alcohols

Name	Formula	bp, °C	Solubility in H ₂ O g/100 g at 20°C
methanol	CH ₃ OH	65	completely miscible
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.5	completely miscible
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	completely miscible
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	7.9
1-pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137.9	2.7
1-hexanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	155.8	0.59

Physical Properties of Phenols

الفينول مادة صلبة عديمة اللون، بلورية، منخفضة الانصهار، ذات نقطة غليان عالية، وقابلة للذوبان بشكل معتدل في الماء.

- **Phenol** is a colorless, crystalline, low-melting solid, with a high boiling point, that is moderately soluble in water.
- Most other phenols also are solids, with slight solubility in water and high boiling points.
- The most significant physical property that distinguishes alcohols from phenols is the acidity of phenols.

معظم الفينولات الأخرى هي أيضًا مواد صلبة، ذات قابلية طفيفة للذوبان في الماء ونقاط غليان عالية.

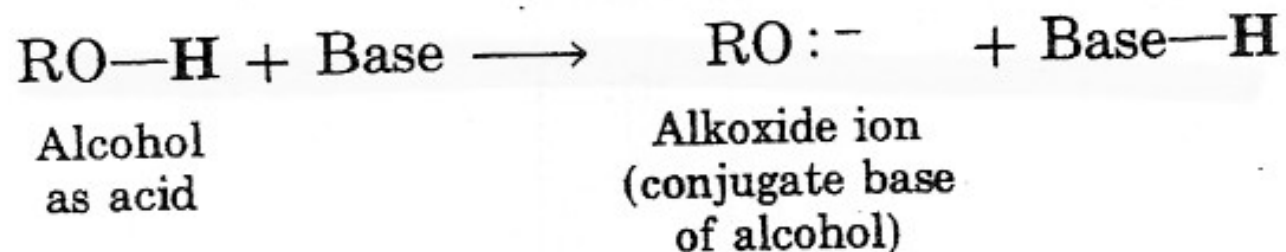
أهم خاصية فيزيائية تميز الكحولات عن الفينولات هي حموضة الفينولات.

The Acidity of Alcohols and Phenols

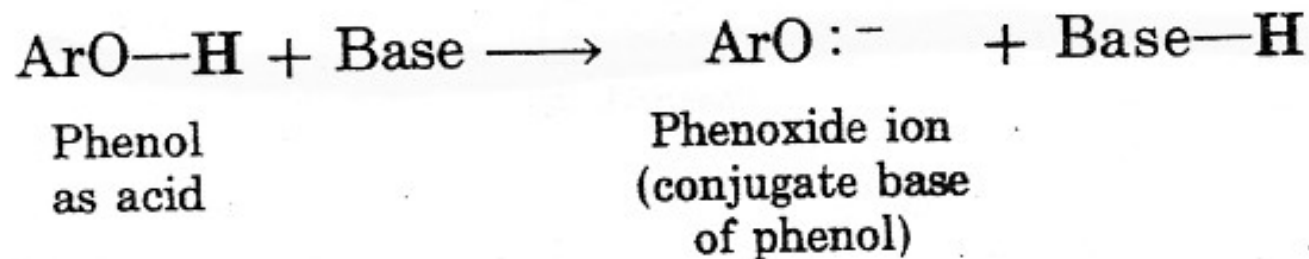
مثل الماء، الكحولات والفينولات هي أحماض ضعيفة.

- Like water, alcohols and phenols are weak acids.

The hydroxyl group can act as a proton donor, and dissociation occurs in a manner similar to that for water



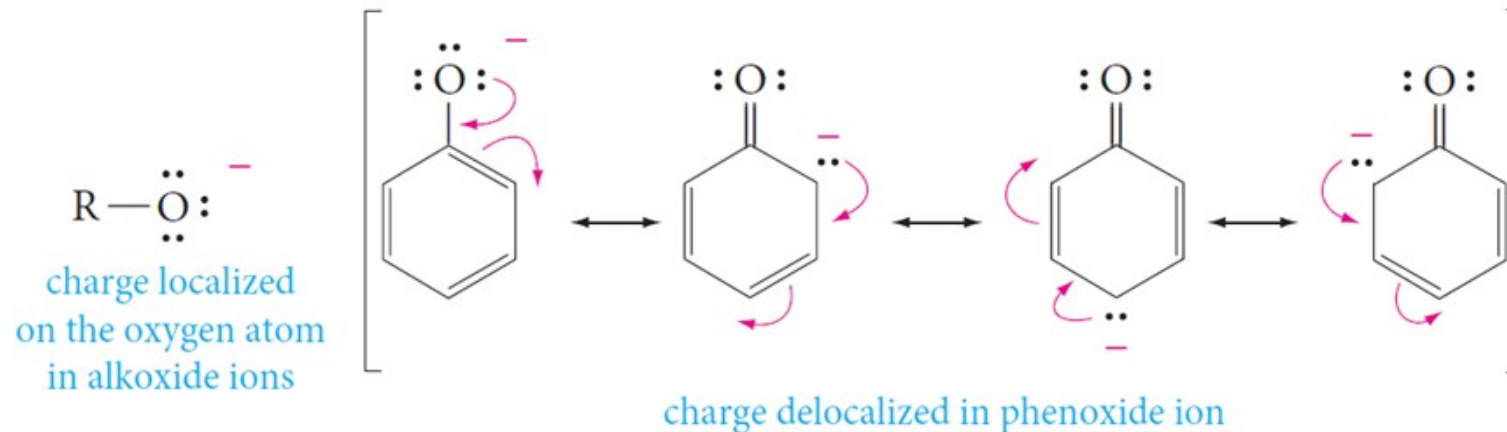
يمكن لمجموعة الهيدروكسيل أن تعمل
كمائح للبروتون، ويحدث التفكك بطريقة
مماثلة لتلك الخاصة بالماء



The Acidity of Alcohols and Phenols

الفينولات هي أحماض أقوى من الكحولات بشكل أساسي لأن أيونات الفينوكسيد المقابلة يتم تثبيتها بواسطة الرنين.

- **Phenols are stronger acids than alcohols** mainly because the **corresponding phenoxide ions** are stabilized by resonance.



تتركز الشحنة السالبة
لأيون الألكوكسيد على ذرة
الأكسجين، ولكن يمكن نقل
الشحنة السالبة على أيون
الفينوكسيد إلى موضعي
حلقتي أورثو وبارا من
خلال الرنين.

The negative charge of an **alkoxide ion** is concentrated on the oxygen atom, but the negative charge on a **phenoxide ion** can be delocalized to the ortho and para ring positions through resonance.

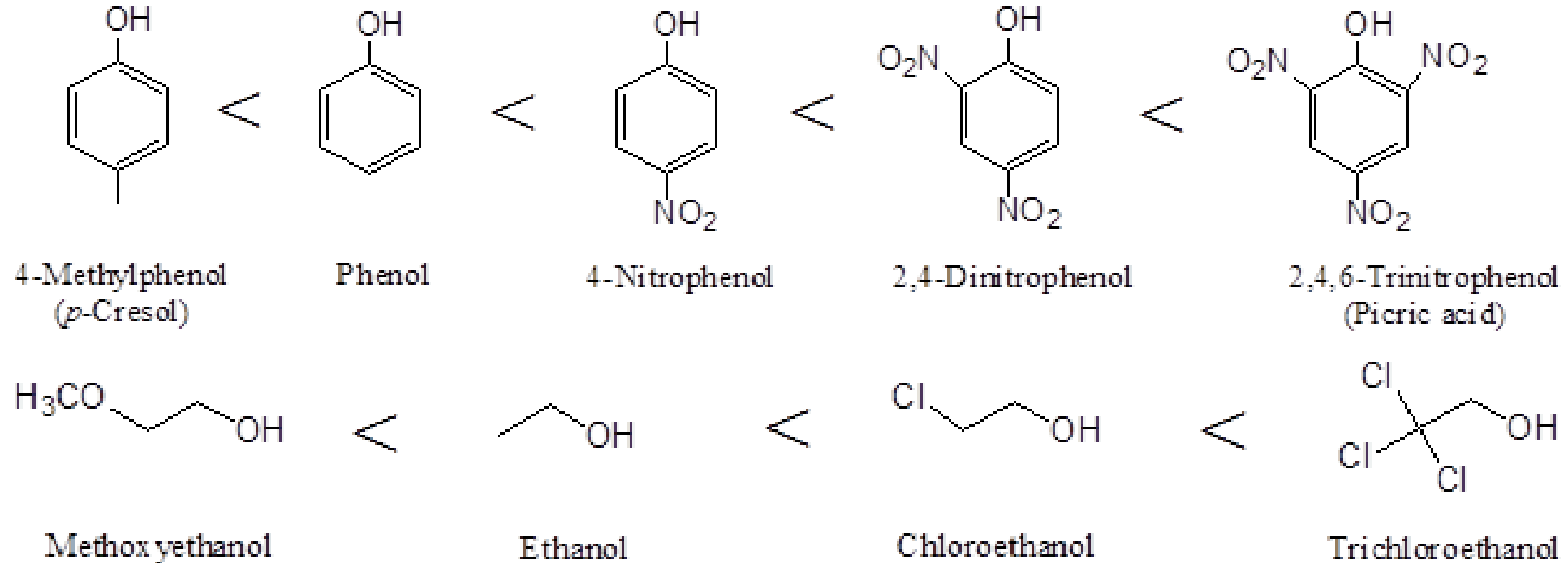
Because **phenoxide ions** are stabilized in this way, the equilibrium for their formation is more favorable than that for alkoxide ions

لأن أيونات الفينوكسيد مستقرة بهذه
الطريقة، فإن التوازن لتكوينها يكون أكثر
ملاءمة من توازن أيونات الألكوكسيد

جميع المجموعات الساحبة للإلكترونات تزيد من الحموضة عن طريق تثبيت القاعدة المترافقة. المجموعات المانحة للإلكترونات تقلل من الحموضة لأنها تزعزع استقرار القاعدة المترافقة.

The Acidity of Alcohols and Phenols

- All **electron-withdrawing groups increase acidity** by stabilizing the conjugate base. **Electron-donating groups decrease acidity** because they destabilize the conjugate base.



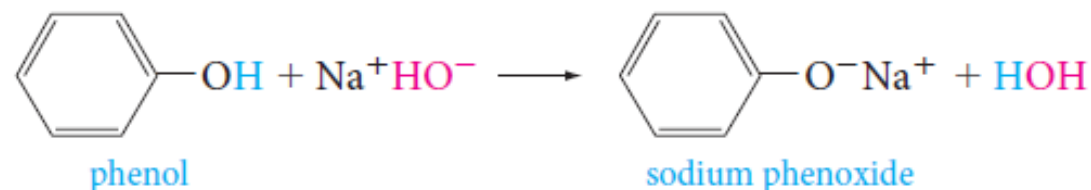
يمكن تحضير الألكوزيدات، القواعد المترافقة للكحولات، عن طريق تفاعل الكحول مع فلز الصوديوم أو البوتاسيوم.

- $$2 \text{R}\ddot{\text{O}}-\text{H} + 2 \text{K} \longrightarrow 2 \text{R}\ddot{\text{O}}:^- \text{K}^+ + \text{H}_2$$
- alcohol
potassium
معالجة الكحولات بـ
alkoxide

- This is because alkoxides are stronger bases than hydroxide ion, so the reaction goes in the reverse direction.
- وذلك لأن الألكوكسيدات قواعد أقوى من أيون الهيدروكسيد، وبالتالي فإن التفاعل يسير في الاتجاه المعاكس.

Since alcohols are weaker acids than water, it is not possible to form the salt of an alcohol in aqueous alkaline solutions.

- $$\text{ROH} + \text{Na}^+\text{HO}^- \rightleftharpoons \text{RO}^-\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$$



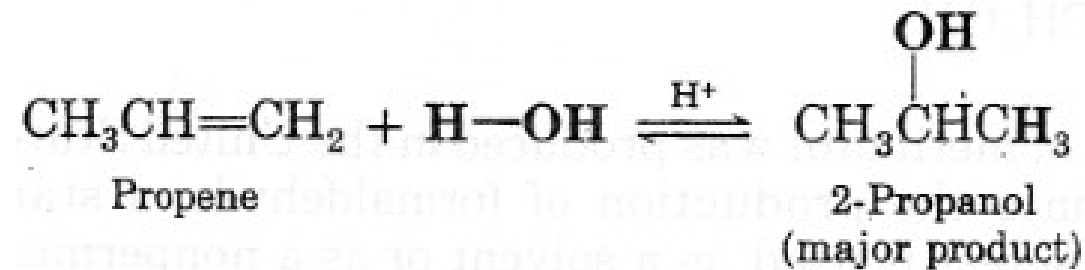
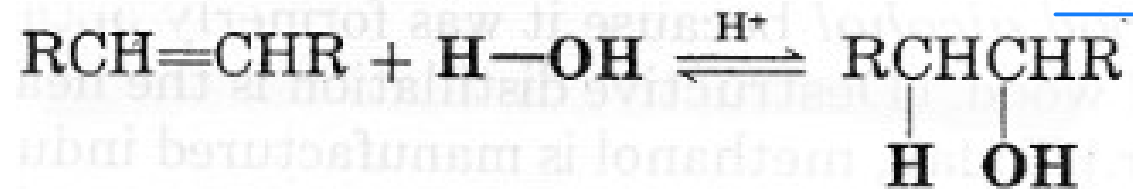
Preparation of Alcohols

○ From Alkenes

A. Hydration of Alkenes

1. إضافة الماء إلى رابطة مزدوجة في وجود محفز حمضي، .
2. تتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف.
3. لا يمكن تحضير الكحولات الأولية باستثناء الإيثانول.

1. Addition of water to a double bond in the presence of an acid catalyst, H^+ .
2. The addition follows Markovnikov's rule.
3. It is not possible to prepare primary alcohols except Ethanol.

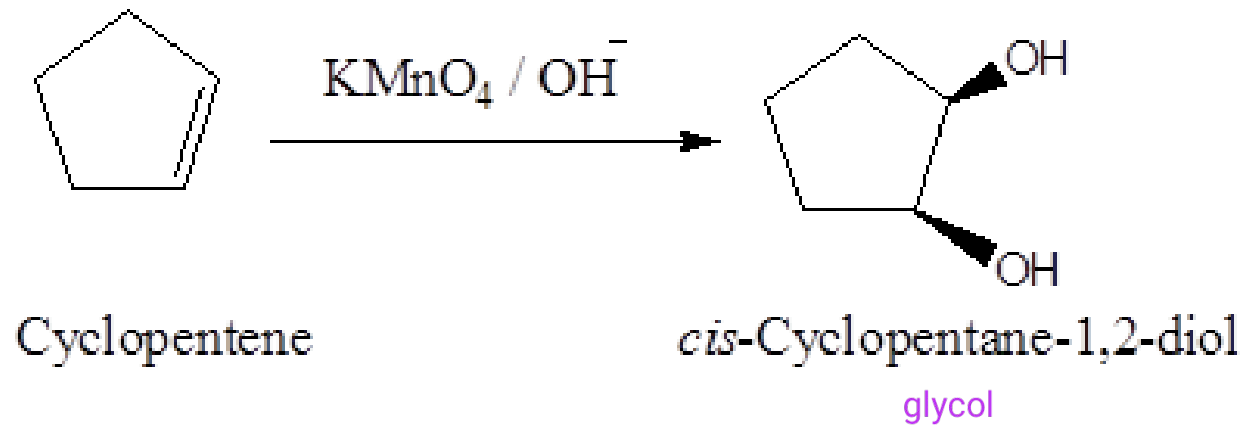


○ From Alkenes

B. Oxidation of Cycloalkenes

تتفاعل الألكينات مع برمنجنات البوتاسيوم
القلوية لتكوين جليكولات (مركبات ذات
مجموعتي هيدروكسيل متجاورتين).

Alkenes react with alkaline potassium permanganate to form glycols (compounds with two adjacent hydroxyl groups).



الاستبدال النيوكليوفيلي لهاليد الألكيل

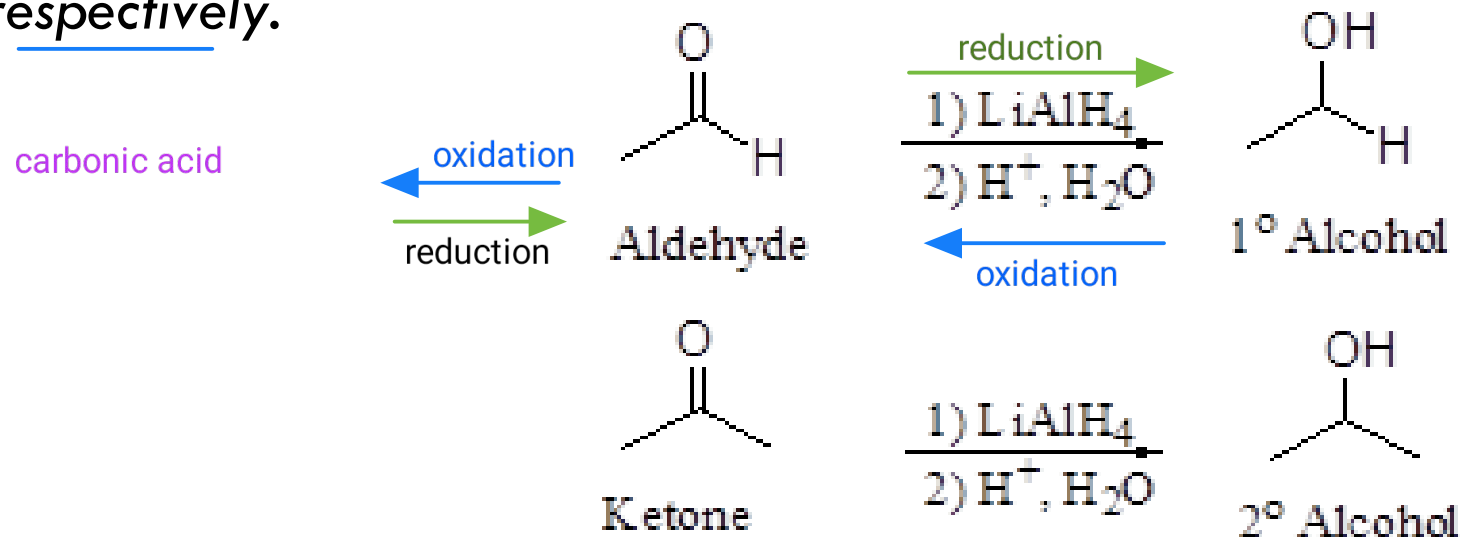
○ *Nucleophilic Substitution of Alkyl Halide*



يتم اختزال الألدهيدات والكي-tonات بسهولة إلى كحولات أولية وثانوية على التوالي.

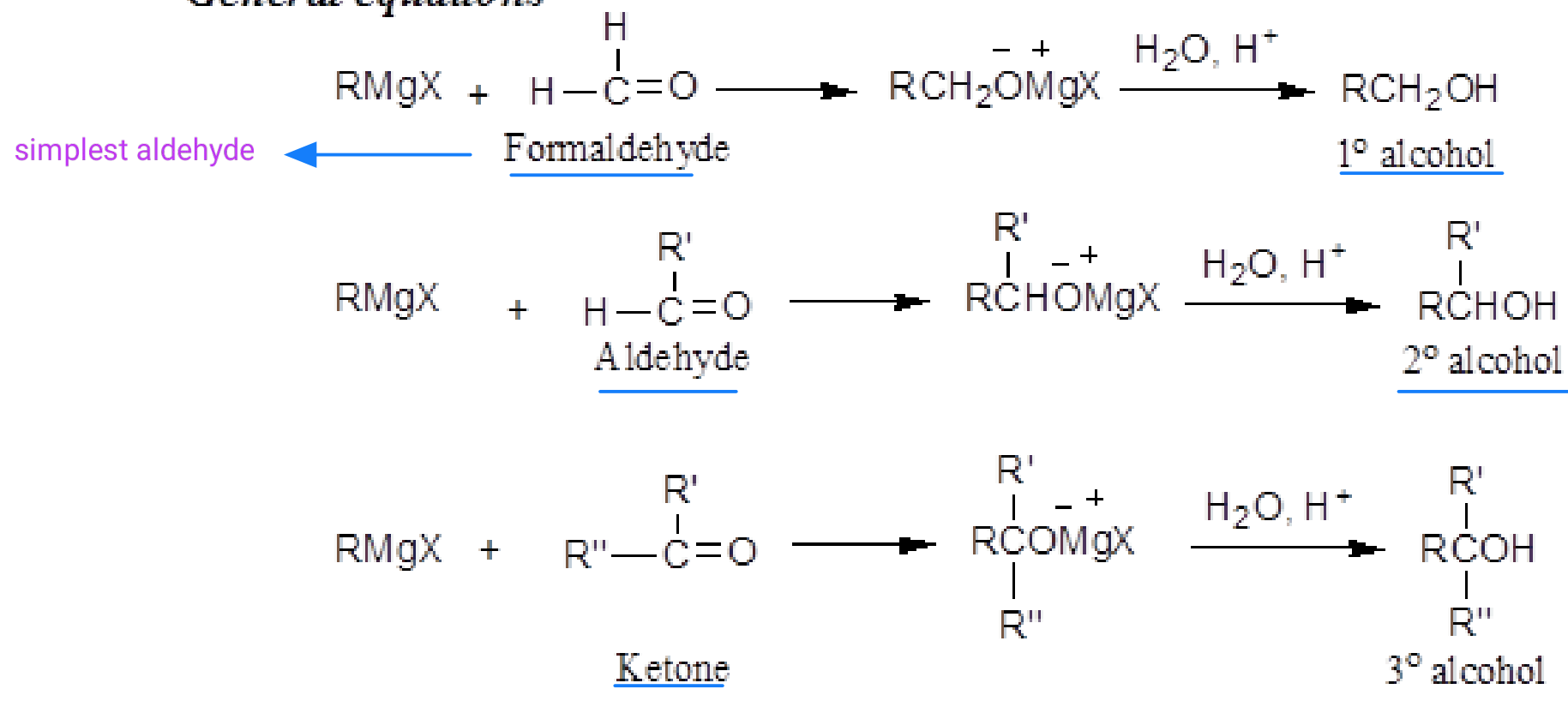
○ Reduction of Ketones, and Aldehydes

Aldehydes and ketones are easily reduced to primary and secondary alcohols, respectively.



○ Addition of Grignard's Reagent to Aldehydes and Ketones

General equations



Reactions of Alcohols and Phenols

تخضع الكحولات لنوعين من التفاعلات 0

○ **Alcohols** undergo two kinds of reactions:
تلك التي تنطوي على كسر رابطة الأكسجين والهيدروجين (CO-H).

▪ Those that involve the **breaking of the oxygen-hydrogen bond** (CO-H).

تلك التي تنطوي على تمزق رابطة الكربون والأكسجين (C-OH).

▪ Those that involve the **rupture of the carbon-oxygen bond** (C-OH).

○ **Phenols** do not participate in reactions where the C-OH bond is broken.

لا تشارك الفينولات في التفاعلات التي
تنكسر فيها رابطة C-OH.

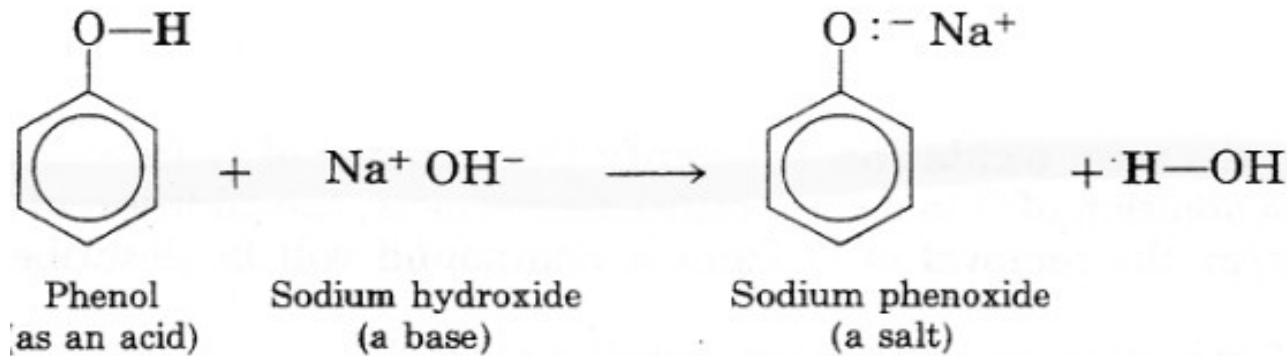
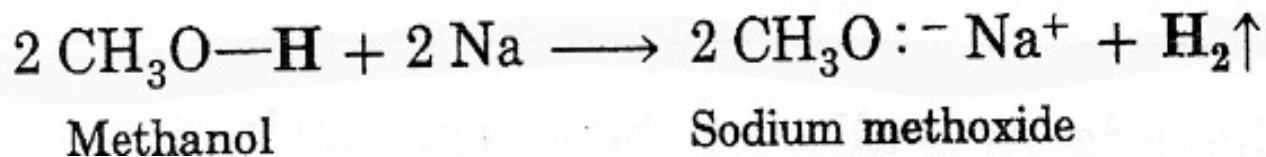
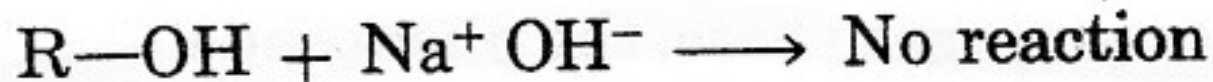
لانه مثل ما تعلمنا بشابتر البنزين انه الفينول
يحافظ على الرابطة مع مجموعه الهيدروكسي
فبتكون قويه جدا وصعب انها تتفكك

Reactions of Alcohols

A) Those that involve the breaking of the oxygen-hydrogen bond (CO-H).

1) Reactions of Alcohols and Phenols as Acids: Salt Formation.

1) تفاعلات الكحولات والفينولات كأحماض: تكوين الأملاح.



Reactions of Alcohols

B) Those that involve the rupture of the carbon-oxygen bond (C-OH).

1) The Reaction of Alcohols with Hydrogen Halides: Alkyl Halides

(1) تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين: هاليدات الألكيل

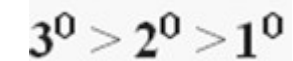
Alcohols react with hydrogen halides (HCl, HBr and HI) to give alkyl halides.

تتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين (HCl و HBr و HI) لإعطاء هاليدات الألكيل.



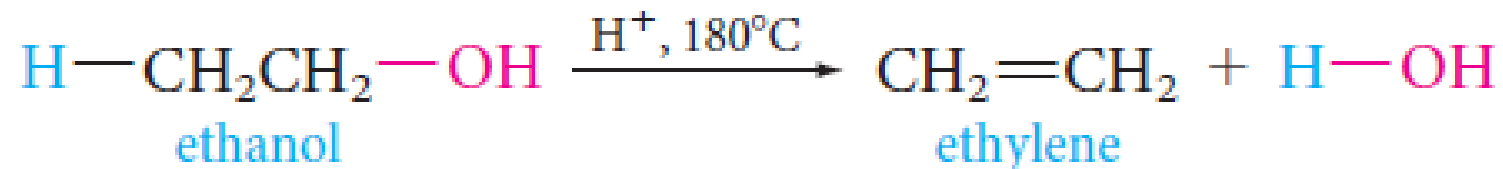
2) Dehydration of Alcohols: Formation of Alkenes

(2) نزع الماء من الكحولات: تكوين الألكينات



Alcohols can be dehydrated by heating them with strong acid.

يمكن تجفيف الكحولات عن طريق تسخينها بحمض قوي.

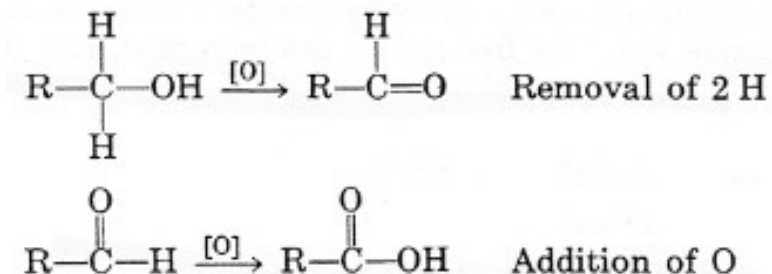


Reactions of Alcohols

C) Oxidation Reactions

أكسدة هي إزالة H من المركب و/أو إضافة O إلى المركب.

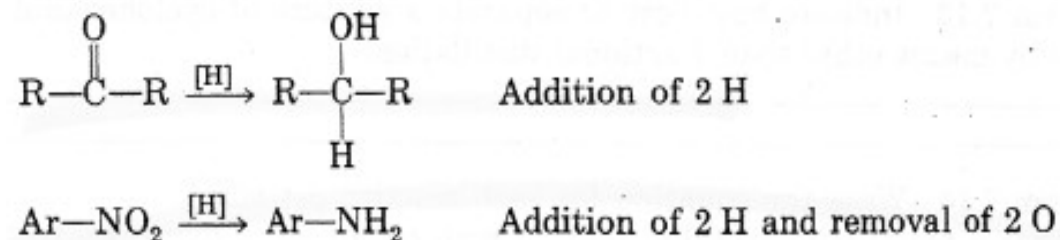
- **Oxidation** is the removal of H from a compound and/or the addition of O to a compound.



An oxidizing agent is the chemical reagent that does the oxidation.

عامل الأكسدة هو الكاشف الكيميائي الذي يقوم بالأكسدة.

- **Reduction** is the addition of H to a compound and/or the removal of O from a compound.



الاختزال هو إضافة H إلى مركب و/أو إزالة O من مركب.

A reducing agent is a substance that does the reduction.

عامل الاختزال هو مادة تقوم بالاختزال.

Reactions of Alcohols

يمكن أكسدة الكحولات التي تحتوي على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بذرة الكربون الحاملة للهيدروكسيل إلى مركبات كربونيل.

C) Oxidation Reactions

- Alcohols with at least one hydrogen attached to the hydroxyl-bearing carbon can be oxidized to carbonyl compounds.

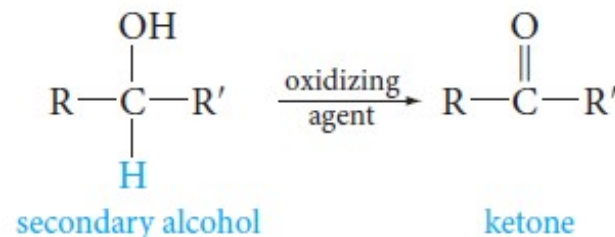
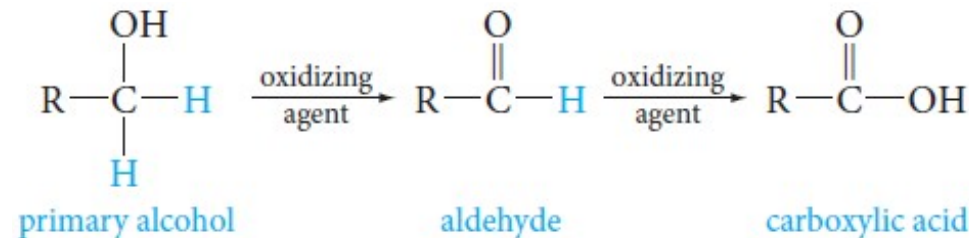
➤ Primary alcohols give aldehydes, which may be further oxidized to carboxylic acids.

➤ Secondary alcohols give ketones.

{ تعطي الكحولات الأولية الألدهيدات، والتي قد تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية. < تعطي الكحولات الثانوية الكيتونات.

➤ Tertiary alcohols, having no hydrogen atom on hydroxyl-bearing carbon, do not undergo oxidation.

< الكحولات الثالثية، التي لا تحتوي على ذرة هيدروجين على الكربون الحامل للهيدروكسيل، لا تخضع للأكسدة.

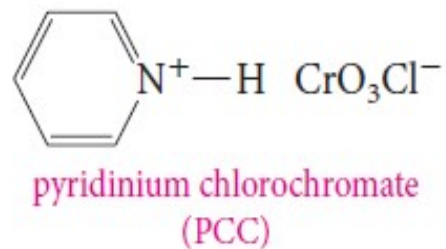
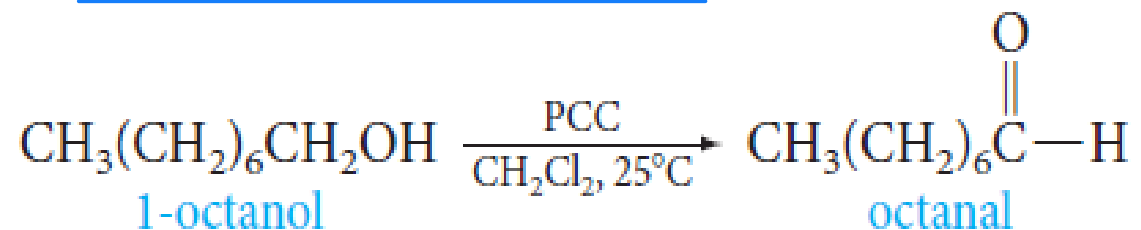


Reactions of Alcohols

الكحولات الأولية، يمكن إيقاف الأكسدة في
مرحلة الألدهيد بواسطة كواشف خاصة، مثل
"كلوروكرومات البيريدينوم (PCC)".

C) Oxidation Reactions

- Primary alcohols, oxidation can be stopped at aldehyde stage by special reagents, such as "pyridinium chlorochromate (PCC)".

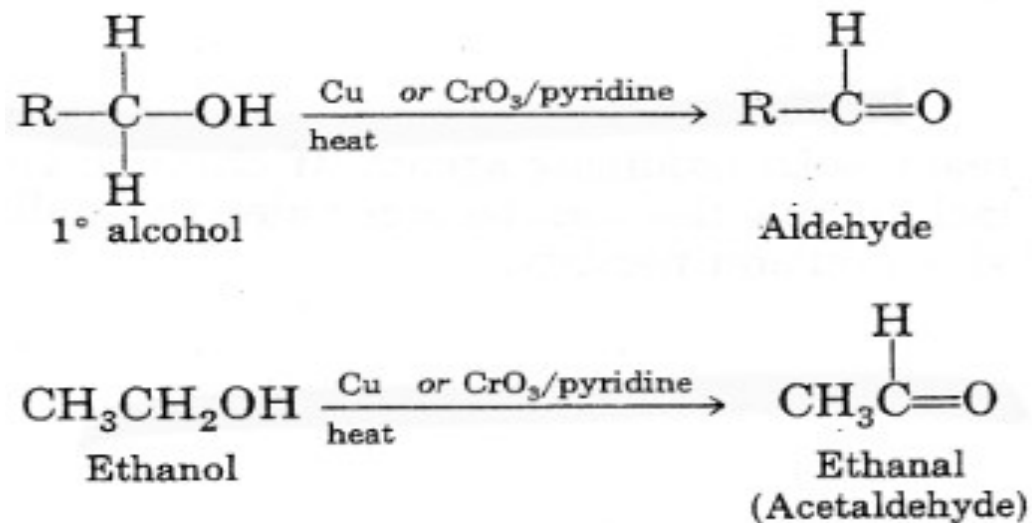


Reactions of Alcohols

تنتج الكحولات الأولية ألدهيدات عند معالجتها بعوامل مؤكسدة خفيفة مثل النحاس المعدني الساخن أو CrO، في البيريدين.

C) Oxidation Reactions

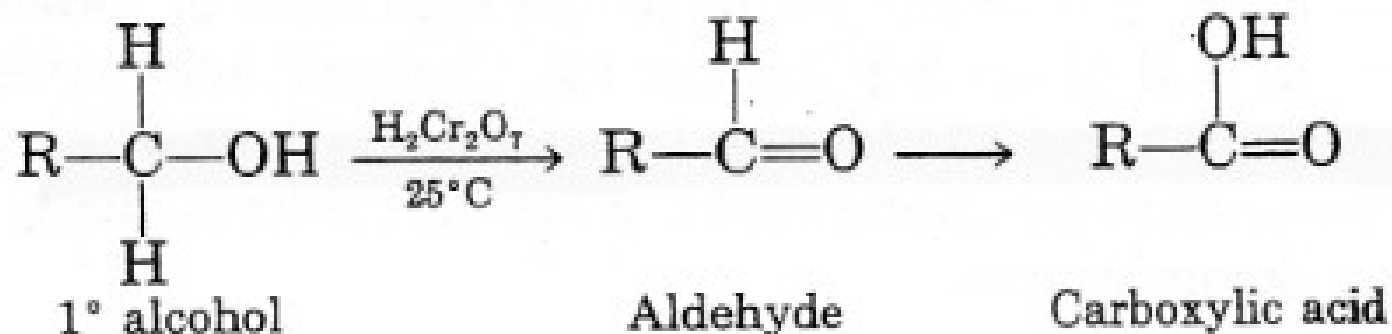
- **Primary alcohols** yield **aldehydes** when treated with mild oxidizing agents such as hot metallic copper or CrO₃ in pyridine.



تنتج الكحولات الأولية ألدهيدات عند معالجتها بعوامل مؤكسدة أقوى، مثل حمض الكروميك، $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، أو برمنجنات البوتاسيوم المتعادلة، KMnO_4 ، تتأكسد الألدهيدات الوسيطة المتكونة في البداية إلى أحماض كربوكسيلية.

C) Oxidation Reactions

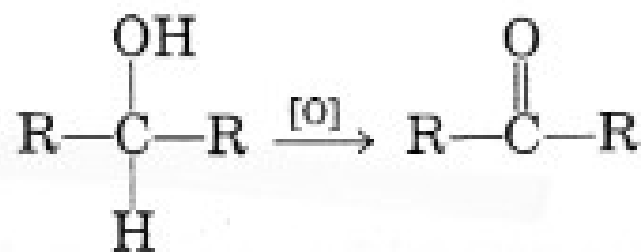
- **Primary alcohols** yield **aldehydes** when treated with stronger oxidizing agents, such as chromic acid, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, or neutral potassium permanganate, KMnO_4 , the intermediate aldehydes formed initially are oxidized further to carboxylic acids.



C) Oxidation Reactions

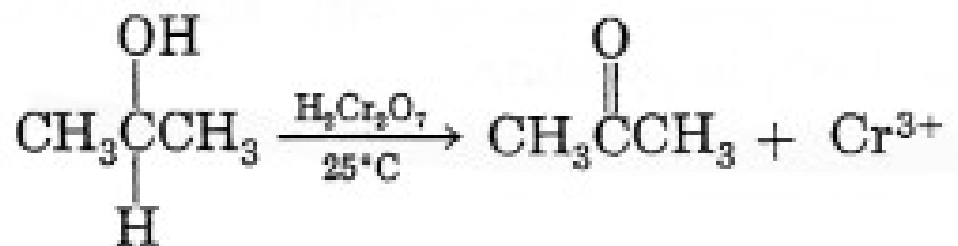
- **Secondary alcohols**, when treated with any of the oxidizing agents mentioned previously, yield ketones.

الكحولات الثانوية، عند معالجتها بأي من عوامل الأكسدة المذكورة سابقاً، تنتج كيتونات.



2° alcohol

Ketone



2-Propanol

(orange)

Acetone

(green)

Preparation of Phenols

الاندماج القلوي للسلفونات

○ The Alkali Fusion of Sulfonates

يتضمن الاندماج القلوي للسلفونات الخطوات التالية،

The alkali fusion of sulfonates involves the following steps;

1. **Sulfonation** of an aromatic ring.
1. سلفنة حلقة عطرية.
2. **Melting (fusion)** of the aromatic sulfonic acid with sodium hydroxide to give a phenoxide salt.
2. ذوبان (اندماج) حمض السلفونيك العطري مع هيدروكسيد الصوديوم لإعطاء ملح الفينوكسيد.
3. **Acidification** of the phenoxide with HCl to produce the phenol.
3. تحميض الفينوكسيد باستخدام HCl لإنتاج الفينول.

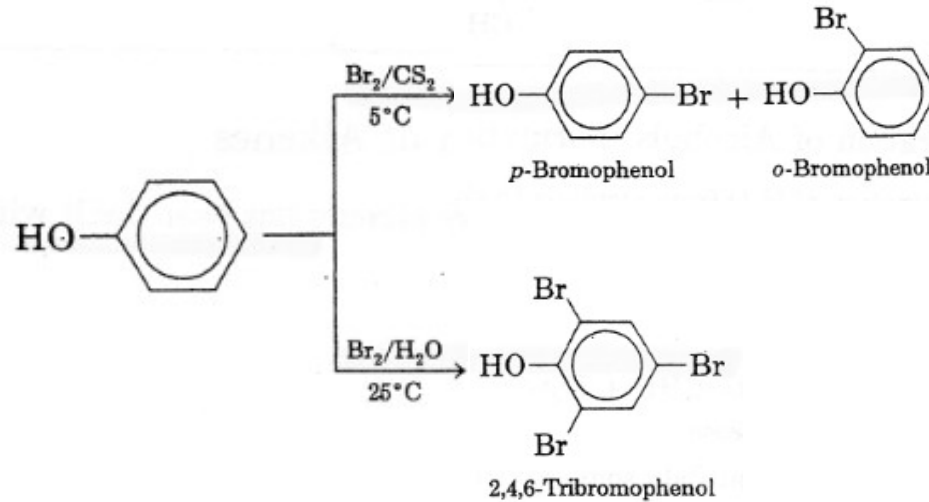


وفي طريقة ثانية بشابتر البنزين يلي بتبدأ بال nitration

Reactions of Phenols

تحدث الهلجنة بدون محفز

- Halogenation takes place *without catalyst*.



تعتمد المنتجات على المذيب المستخدم.

➤ **The products depend on the solvent used.**

- In aprotic solvents (solvents that do not release protons) (CCl_4 , CS_2)-bromination gives a mixture of *o*- and *p*-bromophenol.
- In protic solvents (solvents that can release protons) (H_2O)-halogenation gives a trisubstituted phenol is produced.

في المذيبات غير البروتونية (المذيبات التي لا تُطلق بروتونات) (CCl_4 , CS_2) تُعطي البروم خليطًا من بروموفينول *o*- و *p*.

في المذيبات البروتونية (المذيبات التي يمكنها إطلاق البروتونات) يعطي الهلجنة (H_2O)-فينول ثلاثي الاستبدال يتم إنتاجه.

Ethers

Structure of Ethers

جميع الإيثرات هي مركبات تكون فيها مجموعتان عضويتان متصلتان بذرة أكسجين واحدة.

- All **ethers** are compounds in which two organic groups are connected to a single oxygen atom.
- The **general formula for an ether** is $R-O-R'$, where R and R' may be identical or different, and they may be alkyl or aryl groups

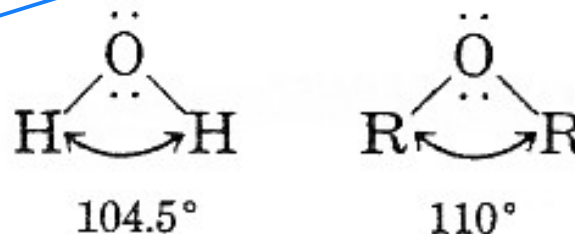
الصيغة العامة للأثير هي $R-O-R$ ، حيث قد يكون R و R' متطابقين أو مختلفين، وقد يكونان مجموعات ألكيل أو أريل



- The geometry of simple ethers is similar to that of water.

هندسة الإيثرات البسيطة مماثلة لهندسة الماء.

and that's why we consider the ether is derivated from water



○ The ether is classified as

➤ Symmetrical ethers;

عندما تكون المجموعات العضوية المرتبطة بالأكسجين متطابقة.

When the organic groups attached to the oxygen are identical.

➤ Unsymmetrical ethers (mixed ethers);

When the organic groups attached to the oxygen are different.

عندما تكون المجموعات العضوية المرتبطة بالأكسجين مختلفة.

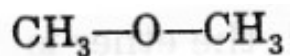
Nomenclature of Ethers

Common Names

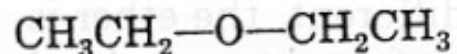
تُسمى الإيثرات عادةً بإعطاء اسم كل مجموعة ألكيل أو أريل، بالترتيب الأبجدي، متبوعًا بكلمة إيثر.

Ethers are usually named by giving the name of each alkyl or aryl group, in alphabetical order, followed by the word ether.

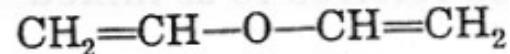
Methyl ether



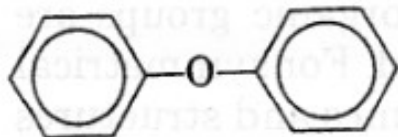
Ethyl ether



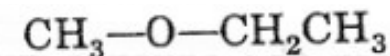
Vinyl ether



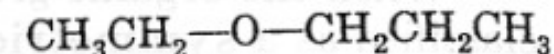
Phenyl ether



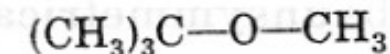
Ethyl methyl ether



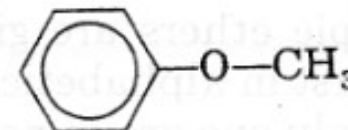
Ethyl-*n*-propyl ether



t-Butyl methyl ether



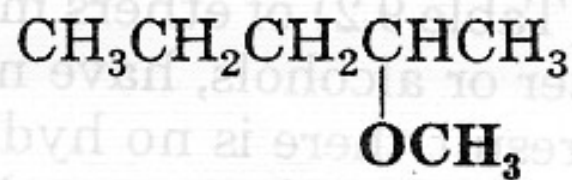
Methyl phenyl ether
(anisole)



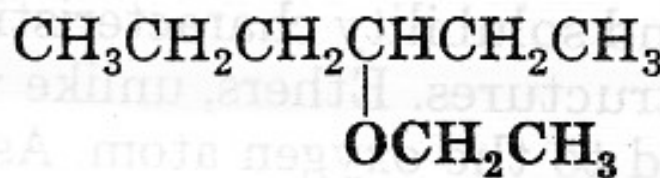
بالنسبة للأثيرات ذات البنى الأكثر تعقيداً، قد يكون من الضروري تسمية المجموعة -OR بمجموعة ألكوكسي. في نظام IUPAC، تُسمى المجموعة الألكوكسي الأصغر كمستبدل.

IUPAC System

For ethers with more complex structures, it may be necessary to name the -OR group as an alkoxy group. In the IUPAC system, the smaller alkoxy group is named as a substituent.



2-Methoxypentane



3-Ethoxyhexane



2-Methoxyethanol

يعني الجزء الاقل كاربونات بنعتبره تفرع
مع اكسجينته وبنعطيه اسم Alkoxy

هون الكحول له اولويه فبنسمي
بنفس طريقه تسميه الكحول

الاولويه بناء على مسار الاكسده

Physical Properties of Ethers

Physical State

الإيثرات هي مركبات عديمة اللون ذات رائحة مميزة وممتعة نسبيًا.

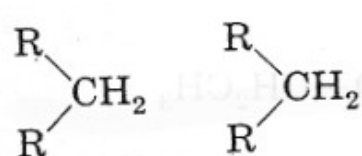
Ethers are colorless compounds with characteristic, relatively pleasant odors.

Boiling Points

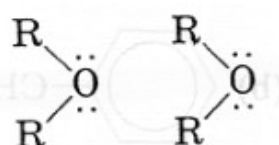
لها نقاط غليان أقل (bp, s) من الكحولات التي لها عدد مساوٍ من ذرات الكربون. في الواقع، يحتوي الأثير على نفس bp تقريبًا مثل الهيدروكربون المقابل الذي تحل فيه مجموعة -CH₂- محل أكسجين الأثير.

- They have lower boiling points (bp,s) than alcohols with an equal number of carbon atoms.
- In fact, an ether has nearly the same bp as the corresponding hydrocarbon in which a -CH₂- group replaces the ether's oxygen.
- Because of their structures (no O-H bonds), ether molecules cannot form hydrogen bonds with one another.

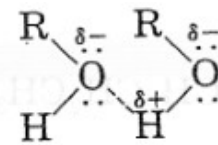
بسبب بنيتها (لا توجد روابط OH-H)، لا يمكن لجزيئات الأثير تكوين روابط هيدروجينية مع بعضها البعض.



Alkanes: No hydrogen bonding between molecules; low boiling points



Ethers: No hydrogen bonding between molecules; low boiling points



Alcohols: Hydrogen bonding between molecules; high boiling points

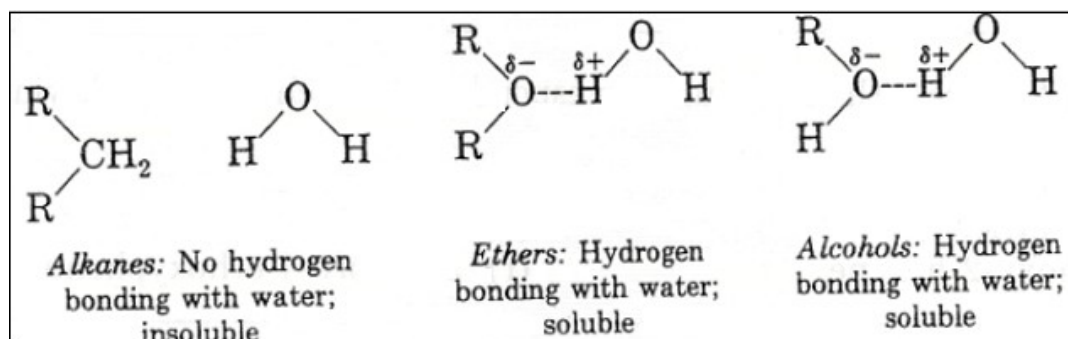
Compound	Formula	bp	mol wt	Water solubility (g/100 mL, 20°C)
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	118°C	74	7.9
diethyl ether	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	35°C	74	7.5
pentane	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₃	36°C	72	0.03

Solubility

الإثيرات منخفضة الوزن الجزيئي، مثل ثنائي ميثيل الإثير، قابلة للذوبان تمامًا في الماء.

- Low-molecular-weight ethers, such as dimethyl ether, are quite soluble in water.
- Ether molecules can form hydrogen bonds to water.

جزيئات الأثير يمكن أن تكون روابط هيدروجينية مع الماء.



Structure	Name	Mol.wt.	Bp (° C)	Solubility in H ₂ O At 20 ° C
CH ₃ CH ₂ CH ₃	propane	44	−42	insoluble
CH ₃ OCH ₃	methyl ether	46	−24	soluble
CH ₃ CH ₂ OH	ethanol	46	78	soluble
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -butane	58	−0.5	insoluble
CH ₃ CH ₂ OCH ₃	ethyl methyl ether	60	8	soluble
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-propanol	60	97	soluble
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	<i>n</i> -pentane	72	35	insoluble
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	ethyl ether	74	36	7.5 g/100 g
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	1-butanol	74	118	7.9 g/100 g
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	<i>n</i> -heptane	100	98	insoluble
CH ₃ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -propyl ether	102	91	0.2 g/100 g
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	1-hexanol	102	157	0.6 g/100 g

Preparation of Ethers

- There are **two general methods** for synthesizing ethers.

1) Dehydration of alcohols (1) نزع الماء من الكحولات

It is used commercially and in the laboratory to make certain symmetrical ethers.

يتم استخدامه تجارياً وفي المختبر لصنع بعض الإيثرات المتماثلة.

2) Williamson synthesis

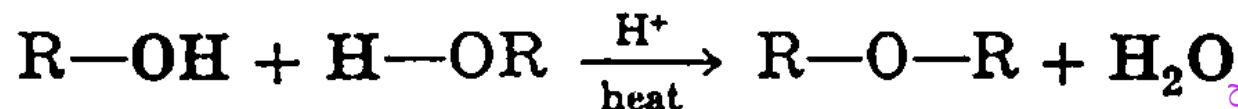
General laboratory method used to prepare all kinds of ethers, symmetrical and unsymmetrical.

طريقة معملية عامة تستخدم لإعداد جميع أنواع الإيثرات المتماثلة وغير المتماثلة.

1) Dehydration of Alcohols

يحدث في وجود محفزات حمضية (H₂SO₄, H₃PO₄) (تفاعل بين الجزيئات)

It takes place in the presence of acid catalysts (H₂SO₄, H₃PO₄) (intermolecular reaction)



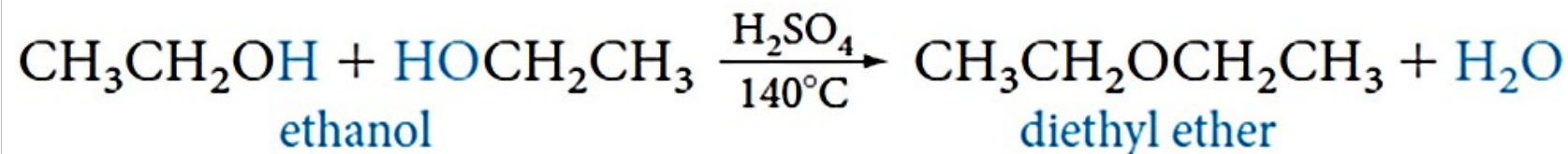
اما اذا كان intra
ننزع الماء من نفس
الكحول الواحد
وبينتجنا الكين

نركز انه هون inter
فبتفتعل كحول مع كحول
اخر وبينتجنا الايثر

Example;

The most important commercial ether is diethyl ether. It is prepared from ethanol and sulfuric acid.

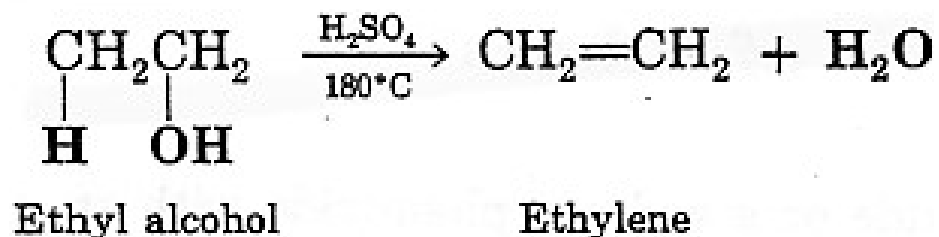
أهم إيثر تجاري هو ثنائي إيثيل الإيثر. يتم تحضيره من الإيثانول وحمض الكبريتيك.



Scope and Limitations

عندما يتم تجفيف الكحول الإيثيلي بحمض الكبريتيك عند 180 درجة مئوية، يكون الناتج السائد هو الإيثيلين.

- When ethyl alcohol is dehydrated by sulfuric acid at 180° C, the dominant product is ethylene.



طبعاً العامل المحفز هو يلي بقرلنا اذا التفاعل رح يكون inter ولا intra عشان هيك لازم نعرفهم وركز هون على درجة الحرارة وطريقة التحضير

- To prepare ethyl ether

- Dissolve ethyl alcohol in sulfuric acid at ambient temperature.
- Heat the solution to 140°C while adding more alcohol.

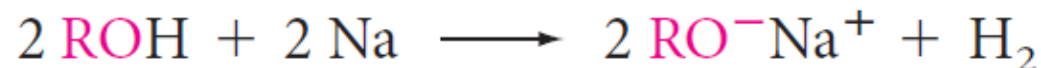
• قم بإذابة الكحول الإيثيلي في حمض الكبريتيك عند درجة حرارة الغرفة. سخن المحلول إلى 140 درجة مئوية مع إضافة المزيد من الكحول.



2) Williamson Synthesis

(1) يتم تحويل الكحول إلى ألكوكسيد عن طريق المعالجة بمعدن تفاعلي (صوديوم أو بوتاسيوم).

- This method has two steps;
1) An alcohol is converted to its alkoxide by treatment with a reactive metal (sodium or potassium).



(2) يتم إجراء الإزاحة بين الألكوكسيد وهاليد الألكيل.

- 2) Displacement is carried out between the alkoxide and an alkyl halide.



• للحصول على أفضل إنتاجية من إيثرات ثنائي ألكيل مختلطة،
• نختار هاليد ألكيل 1° بدلاً من هاليد ألكيل 2° أو 3° ونتفاعله مع ألكوكسيد الصوديوم

To obtain the best yields of mixed dialkyl ethers, we select a 1° rather than a 2° or 3° alkyl halide and react it with a sodium alkoxide

• لتحضير إيثر أريل ألكيل،
• يجب الحرص على عدم اختيار تركيبة تحتوي أحد الكواشف فيها على هالوجين مرتبط مباشرة بحلقة عطرية.

To prepare an alkyl aryl ether, we must be careful not to pick a combination in which one of the reagents has a halogen directly attached to an aromatic ring.

2) Williamson Synthesis

المثال 1، تحضير تي-بيوتيل ميثيل إيثر

○ Example 1; Preparation of *t*-butyl methyl ether, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_3$.

من الناحية النظرية، يمكن القيام بذلك من خلال أي من تفاعلين.

➤ In theory, this could be done by either of two reactions.

1. You could react sodium methoxide, $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$, with *t*-butyl chloride, $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$.

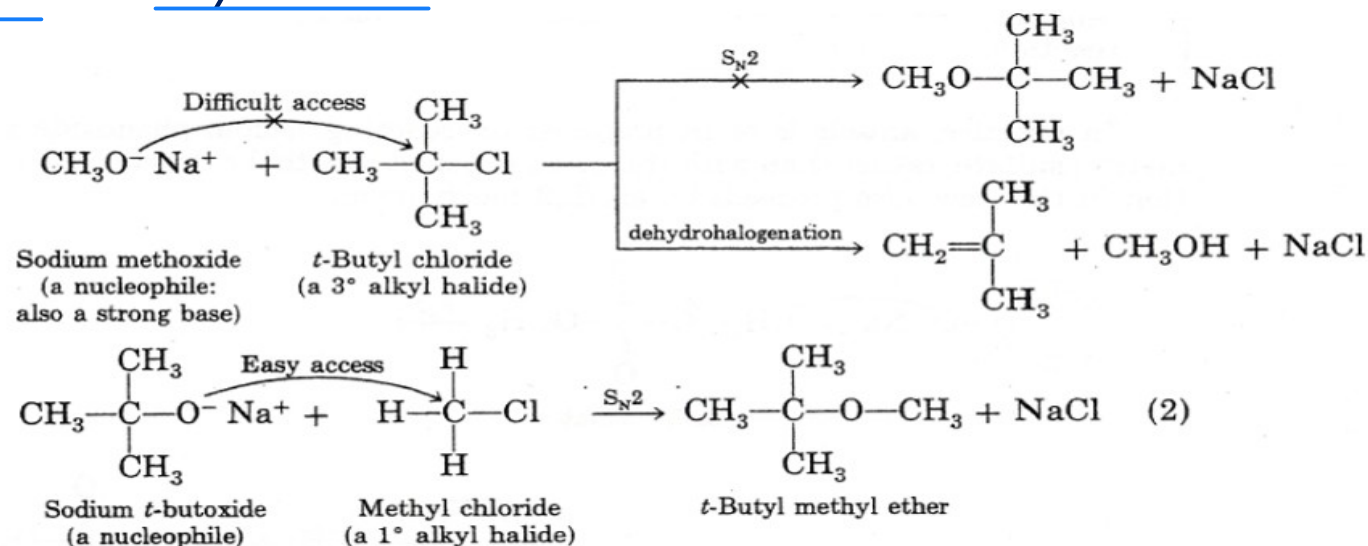
This combination leads to dehydrohalogenation to an alkene, an elimination reaction.

2. You could react sodium *t*-butoxide, $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^-\text{Na}^+$, with methyl chloride, CH_3Cl .

This route gives the desired ether by substitution.

1. يمكنك تفاعل ميثوكسيد الصوديوم، CH_3ONa ، مع كلوريد تي-بيوتيل، $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$. يؤدي هذا المزيج إلى نزع الهيدروجين الهالوجيني إلى ألكين، وهو تفاعل إزالة.

2. يمكنك تفاعل تي-بوتوكسيد الصوديوم، $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^-\text{Na}^+$ ، مع كلوريد الميثيل، CH_3Cl . يعطي هذا المسار الأثير المطلوب عن طريق الاستبدال.



اول شيء لازم نعرفه انه الاكسجين هي اللي بتهاجم فالحاله الاولى ما رح ينتج المطلوب السبب هو الحجم الكبير للمركب بسبب التفرعات فبصير الوصول الى الكربون المطلوبه صعب اما الحاله الثانيه فيسهل جدا الوصول الى الكربونه اذا كانت الاكسجينه على التترا

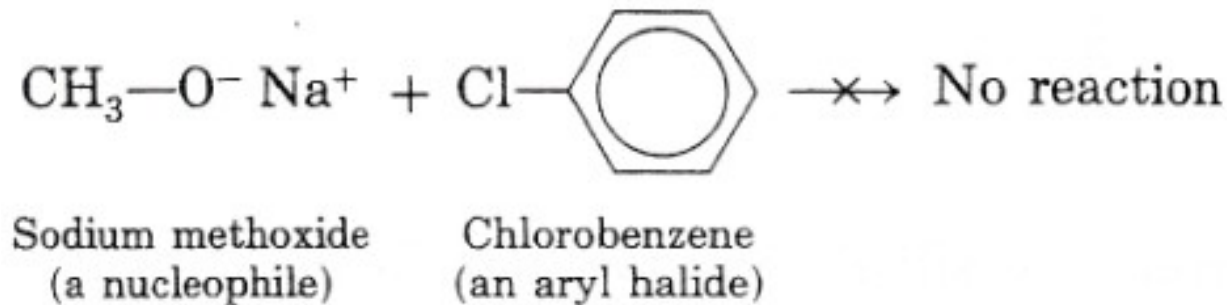
Preparation of Ethers

2)Williamson Synthesis

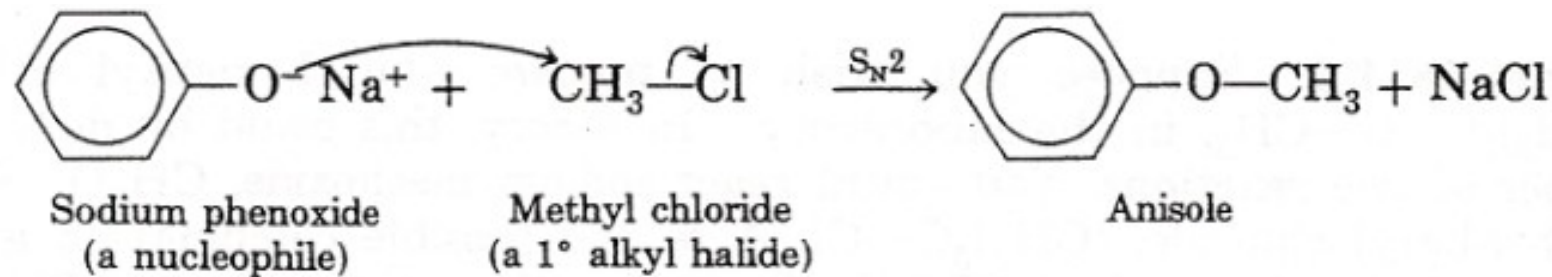
المثال 2، افترض أنك بحاجة إلى تخليق ميثيل فينيل إيثر (أنيسول)، $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$ ، بطريقة ويليامسون. { من الناحية النظرية، يمكنك الحصول على أنيسول بإحدى الطريقتين.

Example 2; Assume you need to synthesize methyl phenyl ether (anisole), $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$, by the Williamson method.

➤ In theory, you could obtain anisole in either of two ways.



هون قلنا انه اي بنزين بحافظ على الروابط وبصعب جدا انه يفككها لذلك الافضل انه يكون الاكسجينه على البنزين نفسه حتى يقدر يهاجم



Reactions of Ethers

الأثيرات مركبات مستقرة تمامًا.

- **Ethers** are quite stable compounds. لا يتفاعل رابط الأثير مع القواعد أو عوامل الاختزال أو عوامل الأكسدة أو المعادن النشطة.
- The **ether** linkage does not react with bases, reducing agents, oxidizing agents, or active metals.
- **Ethers** react only under strongly acidic conditions.

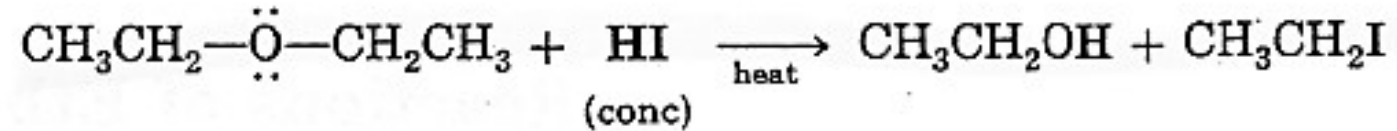
تتفاعل الأثيرات فقط في ظل ظروف حمضية قوية.

يعني باختصار بقول لنا انه الايثر نادر ما
يتفاعل لانه مستقر تقريبا فلذلك عنده
تفاعل وحيد وفي حاله وحيدة

Cleavage of Ethers by Hot Concentrated Acids

عندما تُسخن الإيثرات في محاليل حمضية مركزة، ينكسر ارتباط الإيثر.

- When **ethers** are heated in concentrated acid solutions, the ether linkage is broken.



- The acids most often used in this reaction are HI, HBr, and HCl.

< الأحماض الأكثر استخدامًا في هذا التفاعل هي HI و HBr و HCl.

- If an excess of acid is present, the alcohol initially produced is converted into an alkyl halide by the reaction.

< إذا كان هناك فائض من الحمض، يتم تحويل الكحول المنتج في البداية إلى هاليد ألكيل من خلال التفاعل.

يعني بيقول لنا ان الناتج النهائي من هذا التفاعل هو دائما بيكون هاليد الكيل فاذا كان الايثر symmetrical بيكون الناتج هو 2 مول من هاليد الالكيل اما اذا كان unsymmetrical فرح ينتج اثنين هاليد الكيل مختلفه طبعاً هالشي في حال وجود كميه زياده من الحمض عشان يساعد الناتج الكحولي انه يتحول لهاليد الكيل



For example,

