

# الكيمياء العضوية – المرحلة الثانية

المحاضره الأولى- المرحلة

الثانية

قسم الكيمياء

كلية التربية للعلوم الصرفة

جامعة الانبار

الأستاذ المساعد الدكتور علي سامي الجماعيل

# Alcohols and Phenol

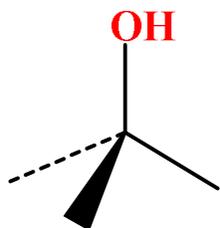
## الكحولات و الفينولات

1. Naming Alcohols and Phenols.
2. IUPAC Rules for Naming Alcohols.
3. Common Names of Alcohols.
4. Naming of Phenol and Another Compounds.
5. Properties of Alcohols and Phenols
6. Properties of Alcohols and Phenols: Acidity and Basicity.
7. Alcohols and Phenols are Brønsted acids.
8. Phenol acidity.
9. Generating Alkoxides from Alcohols.
10. Nitro Phenols.

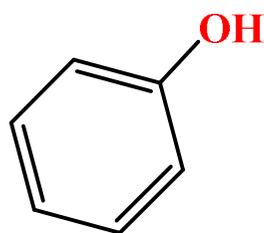
# Alcohols and Phenols

## الكحولات والفينولات

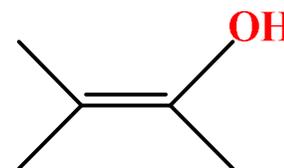
- ❑ **Alcohols** are organic compounds containing hydroxyl groups connected to a saturated C ( $sp^3$ )
- ❑ They are important solvents and synthesis intermediates
- ❑ Phenols contain an OH group connected to a carbon in a benzene ring
- ❑ Methanol,  $CH_3OH$ , called methyl alcohol, is a common solvent, a fuel additive, produced in large quantities
- ❑ Ethanol,  $CH_3CH_2OH$ , called ethyl alcohol, is a solvent, fuel, beverage
- ❑ Phenol,  $C_6H_5OH$  (“phenyl alcohol”) has diverse uses - it gives its name to the general class of compounds
- ❑ OH groups bonded to vinylic,  $sp^2$ -hybridized carbons are called enols



An alcohol



A phenol



An enol

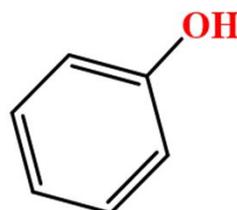
# Alcohols and Phenols

## الكحولات والفينولات

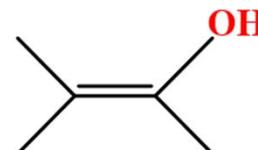
- الكحولات عبارة عن مركبات عضوية تحتوي على مجموعات هيدروكسيل متصلة بذرة كربون مشبعة عادة  $sp^3$
- من المذيبات المهمة وتستخدم في مراحل التحضير للكثير من المركبات .
- تحتوي الفينولات على مجموعة OH متصلة بذرة كربون في حلقة بنزين
- الميثانول  $CH_3OH$  المسمى الكحول الميثيلي ، هو مذيب شائع ، مادة مضافة للوقود ، تُنتج بكميات كبيرة ، هو كحول غير صالح ادمياً لأنه سام و تعاطيه يسبب العمى يتم تصنيعه بعد احتراق الاخشاب ولونه شفاف ويغلي عند  $65\text{ }^\circ\text{C}$  ويمتاز بأنه سريع التطاير.
- الأيثانول  $CH_3CH_2OH$  المسمى الكحول الايثيلي، وهو مذيب ووقود ومشروب، حيث يتم تصنيعه من العنب والتفاح واحيانا قصب السكر عن طريق التخمر ولونه شفاف، مسموح بأن يستخدمه الإنسان بتركيز معين فقط وهو تركيز 70% وذلك للتطهير من الفيروسات والميكروبات وكذلك في تعقيم الغرف والأسطح ويدخل هذا النوع في تصنيع الخمور ويغلي عند  $78\text{ }^\circ\text{C}$  .
- الفينول  $C_6H_5OH$  كحول الفينيل ، له استخدامات متنوعة، وهو يعطي اسمه لفئة عامة من المركبات.
- تسمى مجموعات OH المرتبطة بذرة كربون غير مشبعة ذات تهجين  $sp^2$  وتسمى الأينول enol .
- كحول الايزوبروبانول isopropanol وصيغته  $CH_3CHOHCH_3$  هو الكحول المستخدم لتعقيم الجروح وفي غرف العمليات الجراحية كمطهر موضعي، وهو عالي السمية ولايمتص من خلال الجلد لكنه سرعان ما يتحول الى الاسيتون .



An alcohol



A phenol



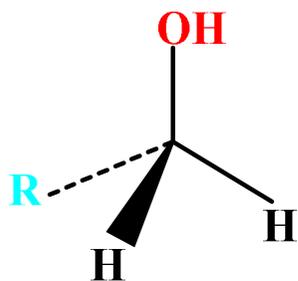
An enol

# Naming Alcohols and Phenols

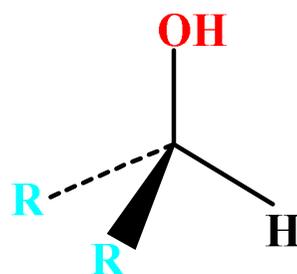
## تسمية الكحولات والفينولات

- ❖ General classifications of alcohols based on substitution on C to which OH is attached
- ❖ Methyl (C has 3 H's),
- ❖ Primary ( $1^\circ$ ) (C has two H's, one R),
- ❖ secondary ( $2^\circ$ ) (C has one H, two R's),
- ❖ tertiary ( $3^\circ$ ) (C has no H, 3 R's),

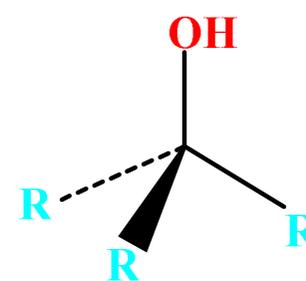
التصنيفات العامة للكحول يتم على أساس التعويض على ذرة الكربون التي ترتبط بها مجموعة OH كربون مجموعة الميثيل ترتبط ب 3 ذرات هيدروجين  $\text{CH}_3$ - والكحول الاولي وفيه الكربون يرتبط بمجموعة ميثيل وذرتين هيدروجين ، والكحول الثانوي وفيه الكربون يرتبط بمجموعتين ميثيل وذرة هيدروجين واحدة ، اما الكحول الثالثي وفيه ترتبط ذرة الكربون بثلاثة مجاميع ميثيل .



A primary ( $1^\circ$ ) alcohol



A secondary ( $2^\circ$ ) alcohol

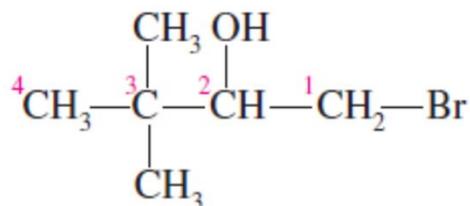


A tertiary ( $3^\circ$ ) alcohol

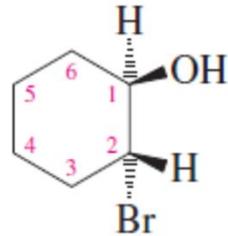
يوفر نظام IUPAC أسماء وحيدة للكحوليات ، بناءً على قواعد مشابهة لتلك الخاصة بفئات المركبات الأخرى. بشكل عام ، يحمل الاسم اللاحقة -ol ، مع رقم لإعطاء موقع مجموعة الهيدروكسيل. يتم تلخيص القواعد الرسمية في الخطوات الثلاث التالية:

1. قم بتسمية أطول سلسلة كاربون تحتوي على ذرة كاربون تحمل مجموعة OH . بعدها قم بمسح النهاية -e من اسم الألكان وأضف اللاحقة -ol لإعطاء اسم الجذر.
2. قم بترقيم أطول سلسلة كاربون تبدأ من الطرف الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل ، واستخدم الرقم المناسب للإشارة إلى موضع مجموعة . (مجموعة الهيدروكسيل OH لها الأسبقية على الأواصر المزدوجة والثلاثية).
3. قم بتسمية جميع البدائل وإعطاء أرقامها ، كما تفعل مع الألكان أو الألكين.

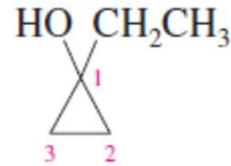
في المثال التالي ، أطول سلسلة كاربون بها أربعة ذرات كاربون ، لذا فإن اسم الجذر هو البوتانول. المجموعة موجودة على ذرة الكاربون الثانية ، لذلك هذا هو butan-2-ol. اسم IUPAC الكامل هو 1-bromo-3,3-dimethylbutane-2-ol.



تتم تسمية الكحوليات الحلقية باستخدام البادئة **cyclo-** ، من المفترض أن تكون مجموعة الهيدروكسيل على ذرة  $C_1$

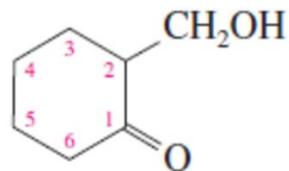


IUPAC name: *trans*-2-bromocyclohexanol

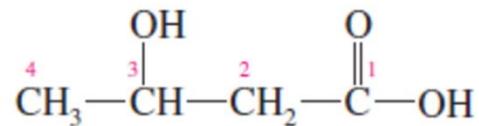


IUPAC name: 1-ethylcyclopropanol

هناك مركبات تحتوي على مجموعة OH ولكنها ليست كحولات كما في المثال التالي :-



IUPAC name: 2-(hydroxymethyl)cyclohexanone

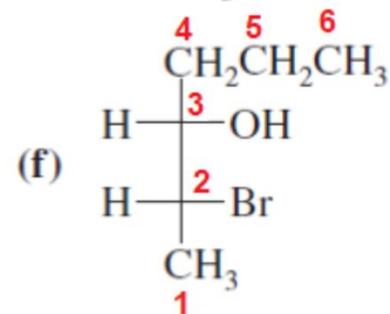
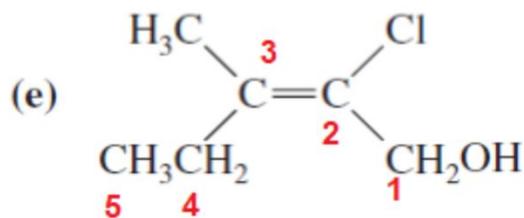
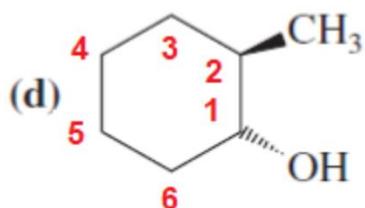
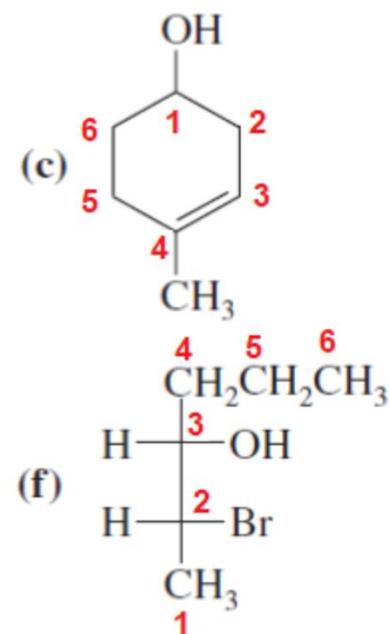
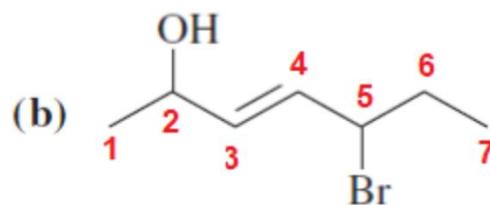
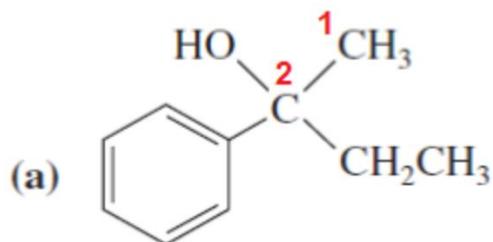


IUPAC name: 3-hydroxybutanoic acid

مثال

Give the systematic (IUPAC) names of the following alcohols.

أعطي الاسماء النظامية (IUPAC) للكحولات التالية .

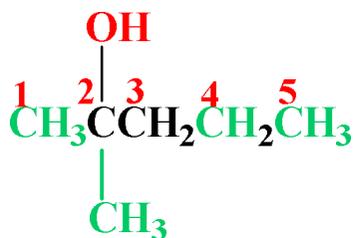


- 2-phenylbutan-2-ol
- 5-bromohept-3-en-2-ol
- 4-methylcyclohex-3-en-1-ol
- 2-methylcyclohexane-1-ol
- 2-chloro-3-methylpent-2-en-1-ol
- 2-bromohexan-3-ol

## IUPAC Rules for Naming Alcohols

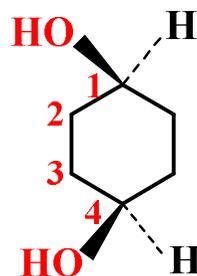
قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة (البحثة) والتطبيقية لتسمية الكحولات

- \*\* Select the longest carbon chain containing the hydroxyl group, and derive the parent name by replacing the -e ending of the corresponding alkane with -ol
- \*\* Number the chain from the end nearer the hydroxyl group
- \*\* Number substituents according to position on chain, listing the substituents in alphabetical order



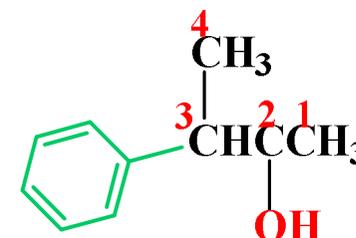
**2-Methyl-2-pentanol**

New: **2-Methylpentan-2-ol**



**cis-1,4-Cyclohexanediol**

New: **cis-Cyclohexane-1,4-diol**

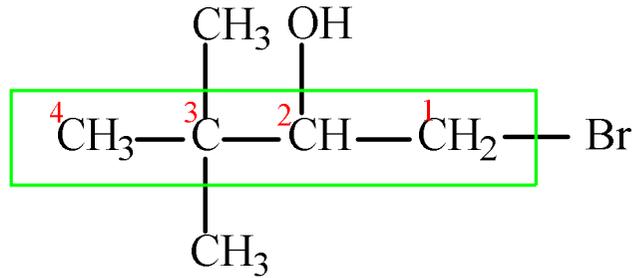


**3-Phenyl-2-butanol**

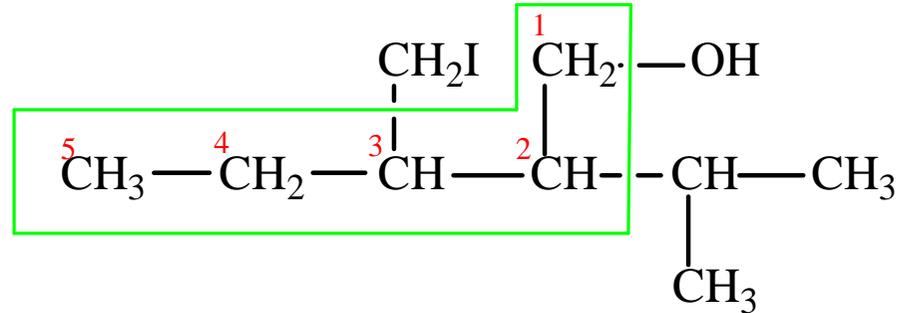
New: **3-Phenylbutan-2-ol**

## قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة (البحثة) والتطبيقية لتسمية الكحولات

- ❖ حدد أطول سلسلة كاربون تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل ، واشتق الاسم الأصلي عن طريق استبدال نهاية -e للألكان المقابل بـ -ol. فمثلا butane تصبح butanol
- ❖ قم بترقيم السلسلة من النهاية القريبة من مجموعة الهيدروكسيل وأعطاء أرقامها كما تفعل مع الألكان أو الألكين.
- ❖ ترقيم المجاميع المعوضة وفقا لموقعها بالسلسلة ، ومن ثم كتابة المجاميع المعوضة حسب الترتيب الأبجدي.
- ❖ هنالك نوعان من التسمية وهي تسمية منظمة الايوبيك IUPAC names وتسمية شائعة common names والاثنتان يعمل بهما ، وبأمكان الطالب اختيار أحدهما في كتابة اسماء المركبات العضوية.

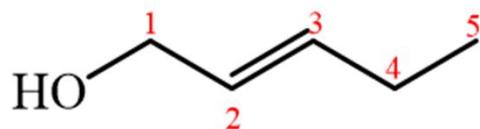


IUPAC name is  
1-bromo-3,3-dimethylbutan-2-ol  
Or name is  
1-bromo-3,3-dimethyl-2-butanol



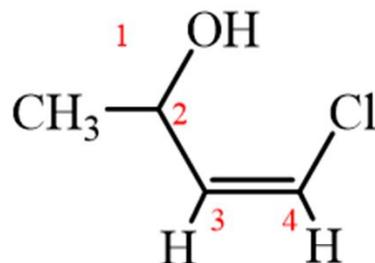
3-(iodomethyl)-2-isopropylpentan-1-ol  
3-(iodomethyl)-2-isopropyl-1-pentanol

❖ أما في تسمية الكحولات التي تحتوي على الأصرة المزدوجة



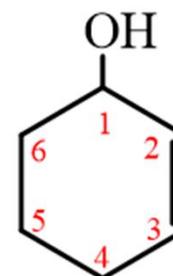
IUPAC name is  
*trans-2-penten-1-ol*

New IUPAC name is  
*trans-pent-2-en-1-ol*



IUPAC name is  
*4-chloro-3-buten-2-ol*

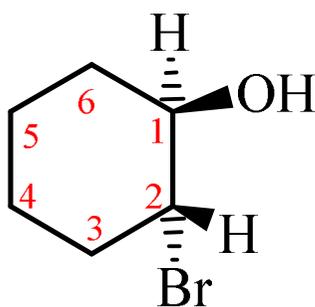
New IUPAC name is  
*4-chlorobut-3-en-2-ol*



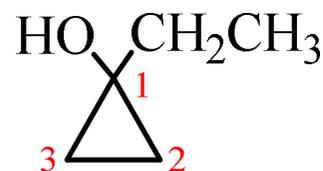
IUPAC name is  
*2-cyclohexen-1-ol*

New IUPAC name is  
*cyclohex-2-en-1-ol*

❖ وتتم تسمية الكحولات الحلقية باستخدام البادئة *cyclo-* يفترض أن تكون مجموعة الهيدروكسيل على  $C_1$



*trans-2-bromocyclohexanol*



*1-ethylcyclopropanol*

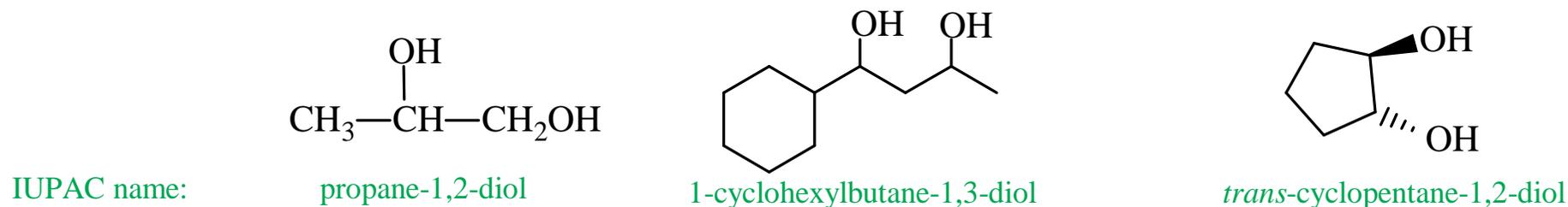
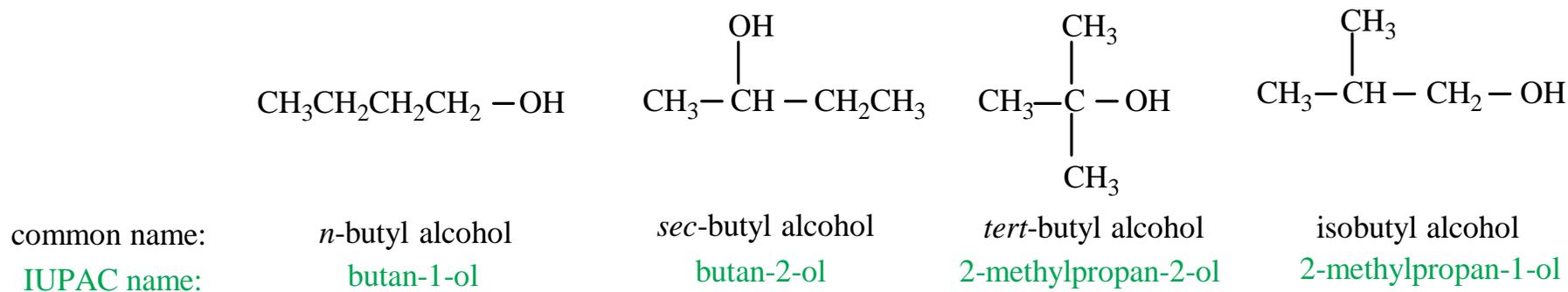
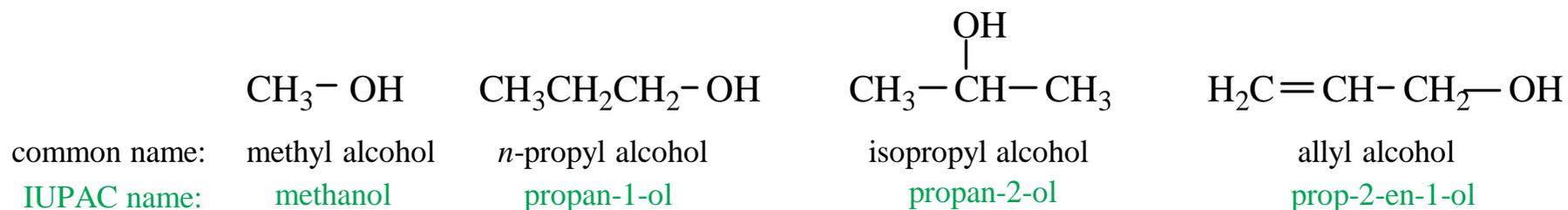
## Common Names of Alcohols

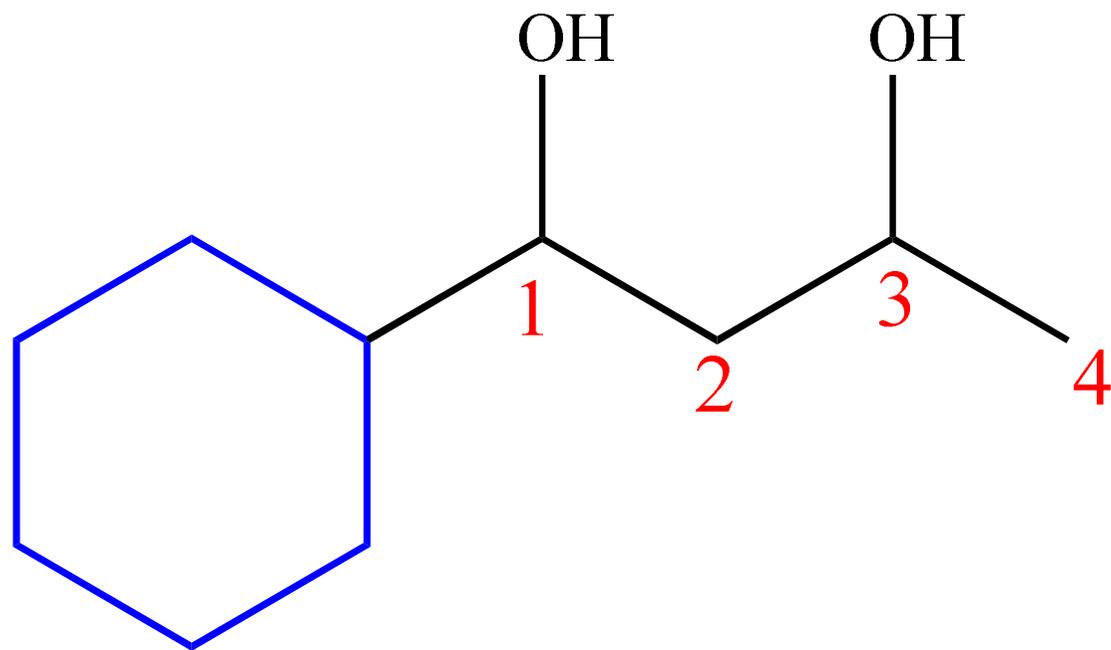
### الأسماء الشائعة للكحولات

❖ الاسم الشائع للكحول يشتق من الاسم الشائع لمجموعة الألكيل ومن كلمة الكحول. هذا النظام يصور الكحول كجزئية مشابهة لجزئية الماء وفيها مجموعة ألكيل تحل محل إحدى ذرات الهيدروجين للماء . إما إذا كان الهيكل معقدًا ، فإن التسمية الشائعة تصبح غير ملائمة ، ويجب استخدام تسميات IUPAC .

❖ الكحولات التي تحتوي على اثنتان من مجاميع OH تسمى diol أو glycols . يتم تسميتها مثل الكحولات الأخرى فيما عدا أنه يتم استخدام اللاحقة diol ثم تحتاج إلى رقمين لذرات الكربون التي تتواجد عليهم مجاميع الكحول . وهذه هي التسمية النظامية والمفضلة من قبل IUPAC .

الاسم الشائع للكحول يشتق من الاسم الشائع لمجموعة الألكيل ومن كلمة الكحول. هذا النظام يصور الكحول كجزئية مشابهة لجزئية الماء وفيها مجموعة ألكيل تحل محل إحدى ذرات الهيدروجين للماء . إما إذا كان الهيكل معقدًا ، فإن التسمية الشائعة تصبح غير ملائمة ، ويجب استخدام تسميات IUPAC .

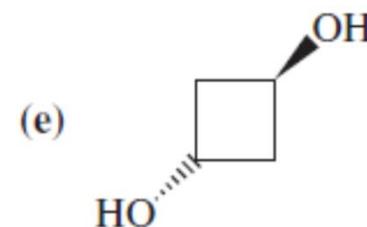
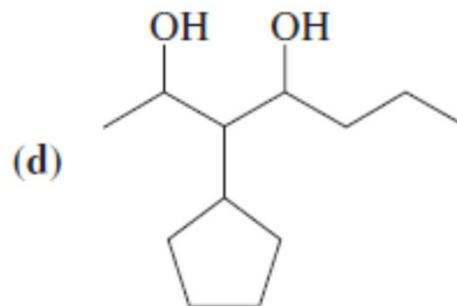
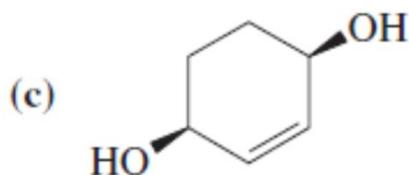
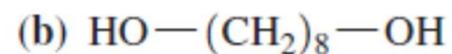
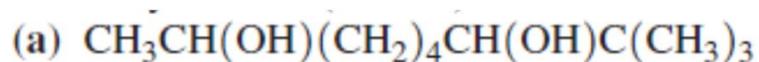




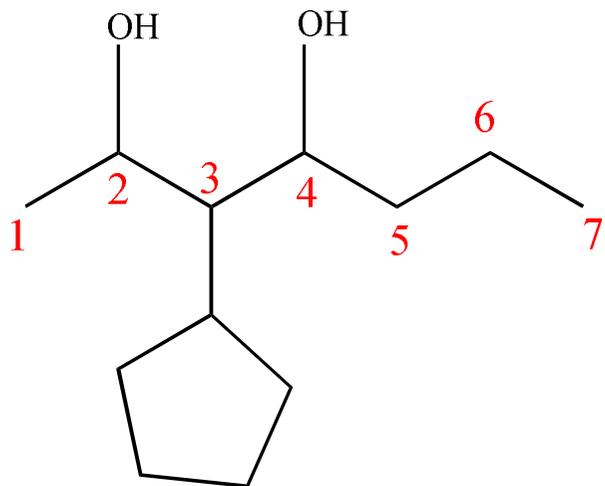
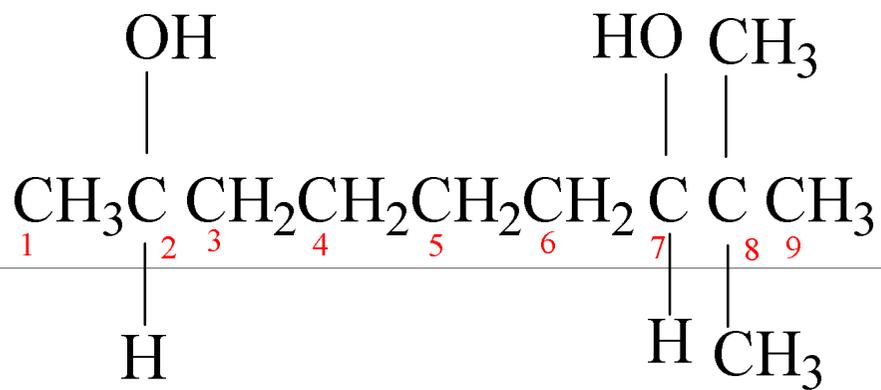
مثال

Give a systematic (IUPAC) name for each diol.

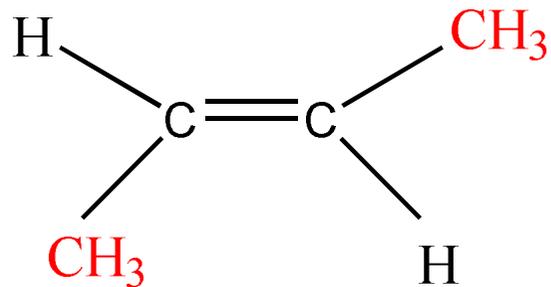
أعطي التسمية النظامية IUPAC لكل دايول



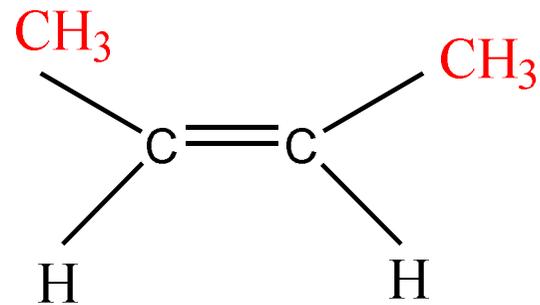
- a. 8,8-dimethylnonane-2,7-diol
- b. Octane-1,8-diol
- c. cis-cyclohex-2-ene-1,4-diol
- d. 3-cyclopentylheptane-2,4-diol
- e. trans-cyclobutene-1,3-diol



trans



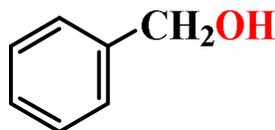
cis



# Naming of Phenol and Another Compounds

## تسمية الفينولات ومركبات أخرى

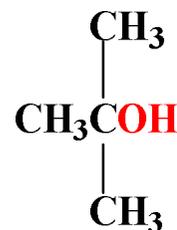
- Use “phenol” (the French name for benzene) as the parent hydrocarbon name, not benzene
- Name substituents on aromatic ring by their position from OH



Benzyl alcohol  
(phenylmethanol)



Allyl alcohol  
(2-propen-1-ol)



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



Ethylene glycol  
(1,2-ethanediol)



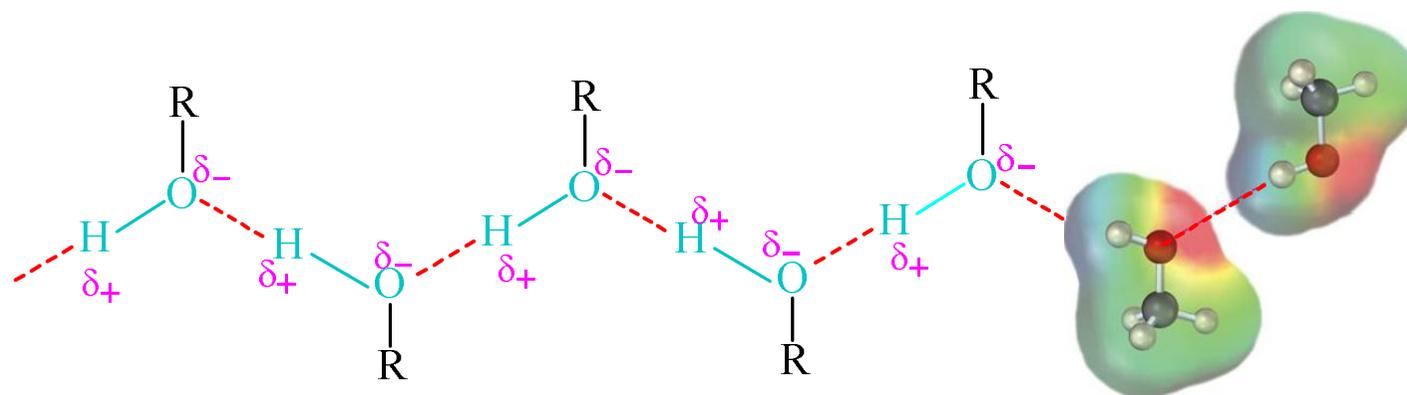
Glycerol  
(1,2,3-propanetriol)

في سنة 1836 اطلق الفرنسيين كلمة فينول phenol على حلقة البنزين بأعتبره أسم الهيدروكربون الأم انذاك وليس البنزين // لذا كانت تسمية الفينول والمركبات الكحولية الاخرى بذكر اسمها كما هيدروكربونات ومن ثم تذكر كلمة الكحول عوضاً عن مجموعة OH

# Properties of Alcohols and Phenols

## خصائص الكحولات والفينولات

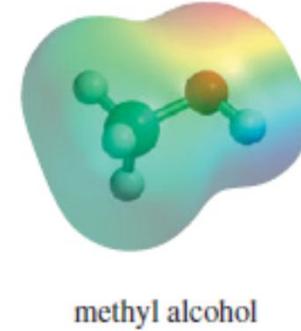
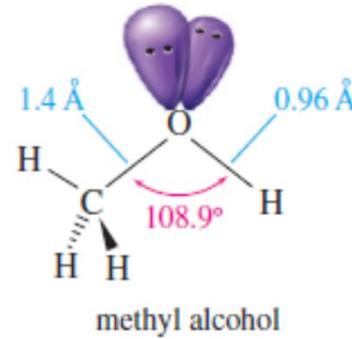
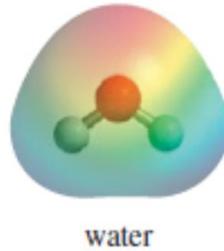
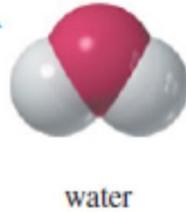
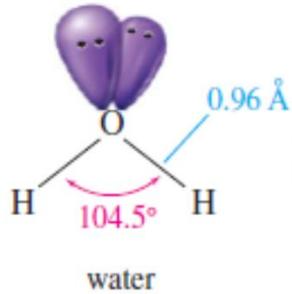
- ❖ The structure around O of the alcohol or phenol is similar to that in water,  $sp^3$  hybridized.
- ❖ Alcohols and phenols have much higher boiling points than similar alkanes and alkyl halides.
- ❖ A positively polarized OH hydrogen atom from one molecule is attracted to a lone pair of electrons on a negatively polarized oxygen atom of another molecule.
- ❖ This produces a force that holds the two molecules together.
- ❖ These intermolecular attractions are present in solution but not in the gas phase, thus elevating the boiling point of the solution.



# Properties of Alcohols and Phenols

## خصائص الكحولات والفينولات

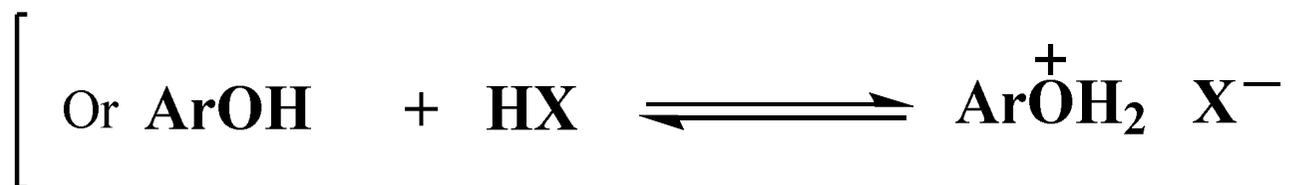
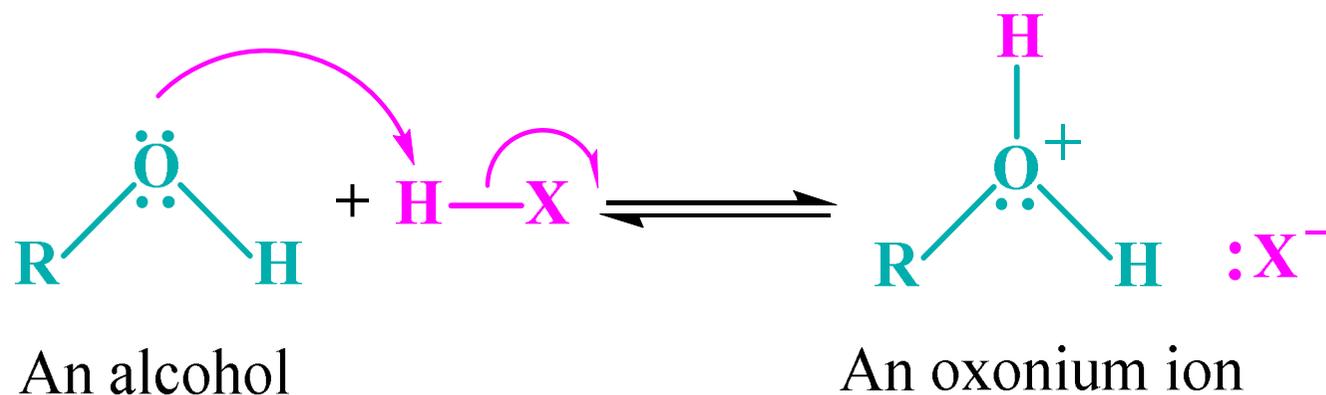
- التركيب حول ذرة الأوكسجين للكحول أو الفينول مشابه لذلك الموجود في جزيئة الماء ذات التهجين  $sp^3$ .
- تمتلك الكحولات والفينولات على درجات غليان أعلى بكثير من الألكانات المماثلة وهاليدات الألكيل.
- تنجذب ذرة الهيدروجين الموجبة والمستقطبة في مجموعة OH من جزيئة مع الزوج الالكتروني الوحيد الموجود على ذرة الاوكسجين السالبة والمستقطبة لجزيئة أخرى .
- ينتج عن هذا التجاذب قوة تؤدي الى تماسك الجزيئتين معا".
- هذه التجاذبات بين الجزيئات موجودة في المحلول ، أما في الطور الغازي في غير موجوده ، وبالتالي ترفع درجة غليان المحلول.



## Properties of Alcohols and Phenols: Acidity and Basicity

خصائص الكحولات والفينولات : الحمضية والقاعدية

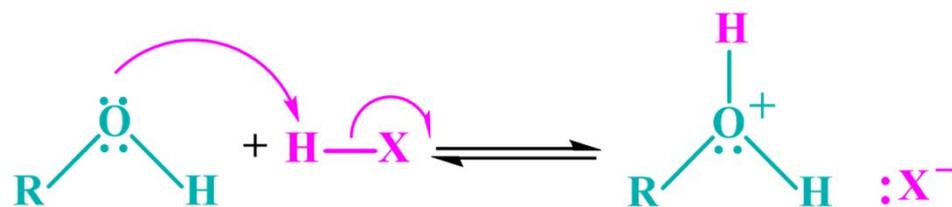
- ✘ Weakly basic and weakly acidic
- ✘ Alcohols are weak Brønsted bases
- ✘ Protonated by strong acids to yield oxonium ions,  $\text{ROH}_2^+$



## Properties of Alcohols and Phenols: Acidity and Basicity

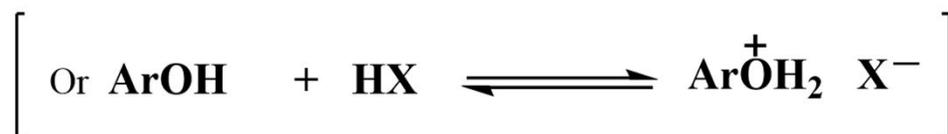
### خصائص الكحولات والفينولات : الحامضية والقاعدية

- ✓ الكحولات والفينولات هي حوامض وقواعد ضعيفة .
- ✓ الكحولات تعتبر قواعد برونشتد الضعيفة .
- ✓ البرتننة من خلال إضافة حوامض قوية يؤدي الى تكوين أيونات الاوكسونيوم  $\text{ROH}_2^+$ .
- ✓ تنخفض الحامضية مع زيادة مجاميع الالكيل المعوضة في الكحول، كون مجموعة الالكيل تمنع من أذابة أيون الألكوكسايد، مما يقلل من ثبات أيون الألكوكسايد ويؤدي الى توازن التفكك نحو اليسار .
- ✓ الكحولات المعوضة بذرات الهالوجين ( المجاميع الساحبة للألكترونات ) يعزز من حموضة الكحول، حيث ذرات الهالوجين او المجاميع الساحبه للألكترونات تسحب الالكترونات وتساعد على أستقرار أيون الألكوكسايد .



An alcohol

An oxonium ion

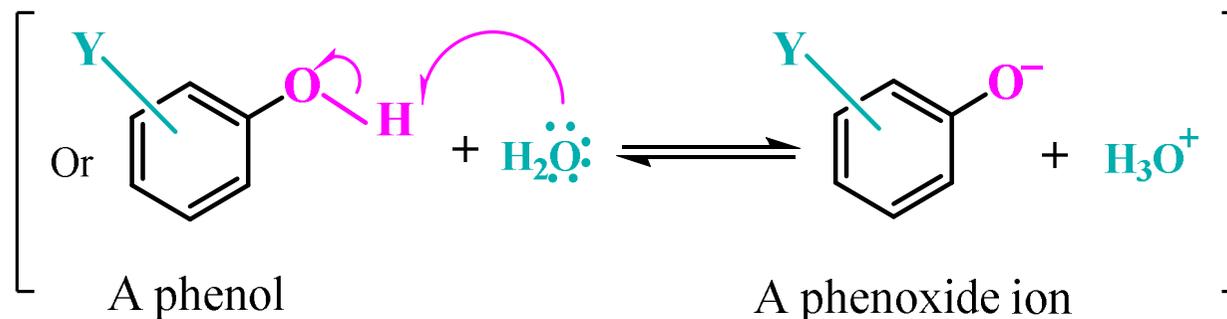
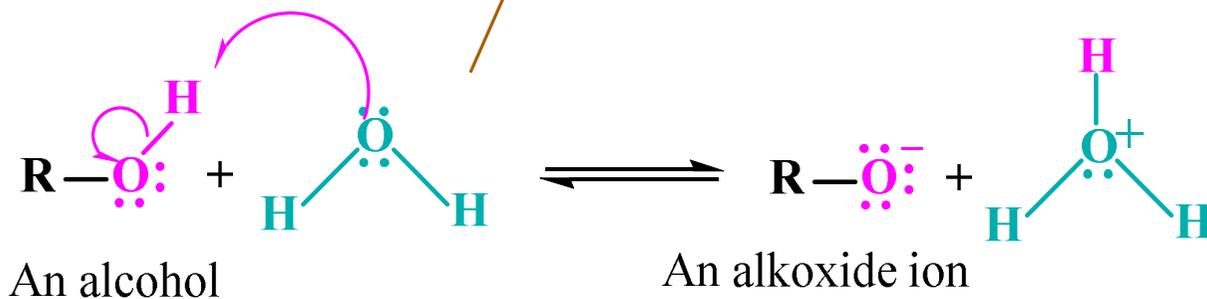


## Alcohols and Phenols are Brønsted acids

الكحولات والفينولات هي حوامض برونشتد

- ✘ Can transfer a proton to water to a very small extent
- ✘ Produces  $\text{H}_3\text{O}^+$  and an alkoxide ion,  $\text{RO}^-$ , or a phenoxide ion,  $\text{ArO}^-$

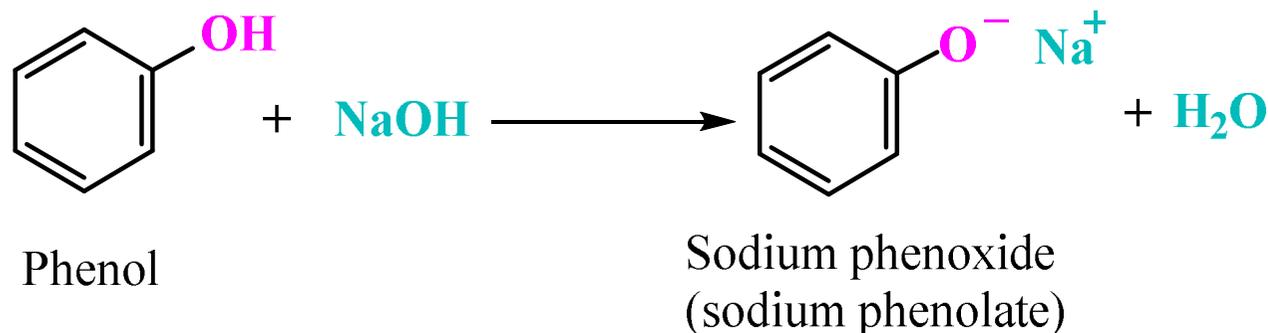
بأستطاعة بروتون واحد من جزيئة الكحول ذي حجم صغير جدا الانتقال الى جزيئة الماء ليكون ايون الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  وايون الالكوكسايد وهكذا في حالة الفينول يكون ايضا ايون الهيدرونيوم وايون الفينوكسايد



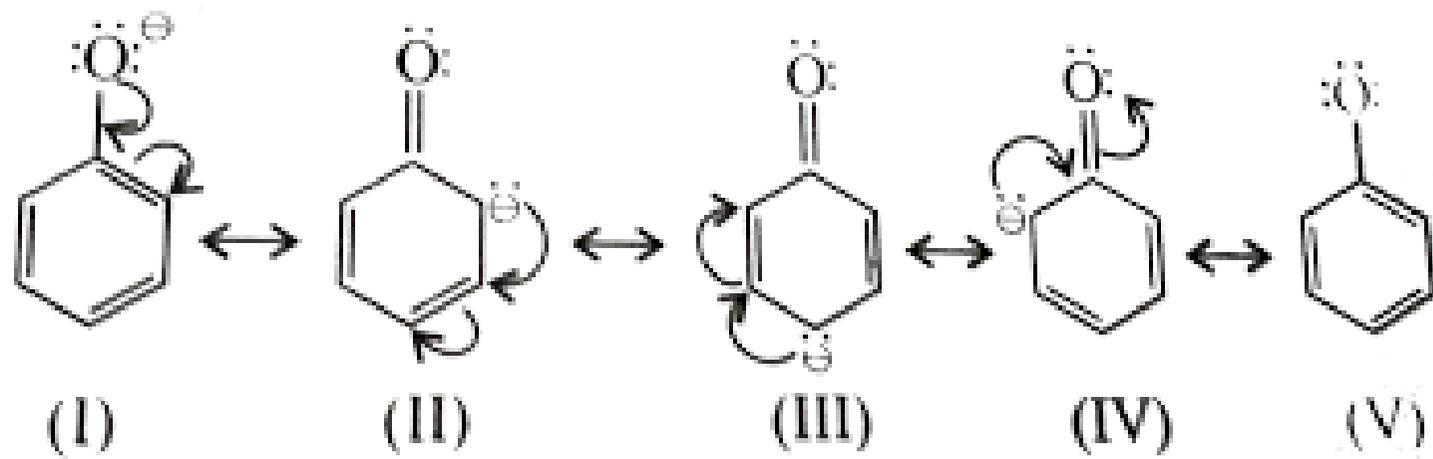
## Phenol acidity

### حامضية الفينول

- ❖ Phenols (pKa ~10) are much more acidic than alcohols (pKa ~ 16) due to resonance stabilization of the phenoxide ion.
- ❖ Phenols react with NaOH solutions (but alcohols do not), forming salts that are soluble in dilute aqueous solution.
- ❖ A phenolic component can be separated from an organic solution by extraction into basic aqueous solution and is isolated after acid is added to the solution.



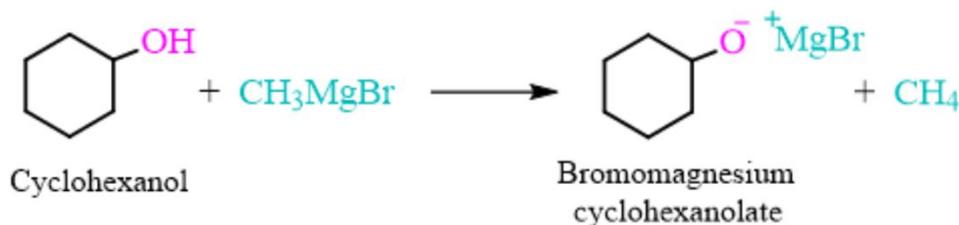
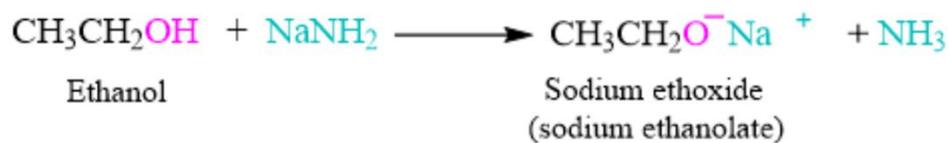
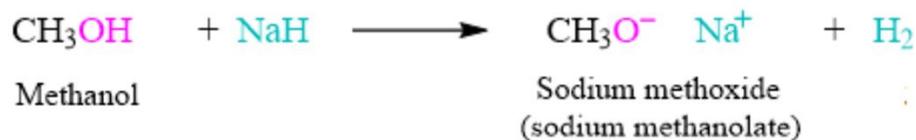
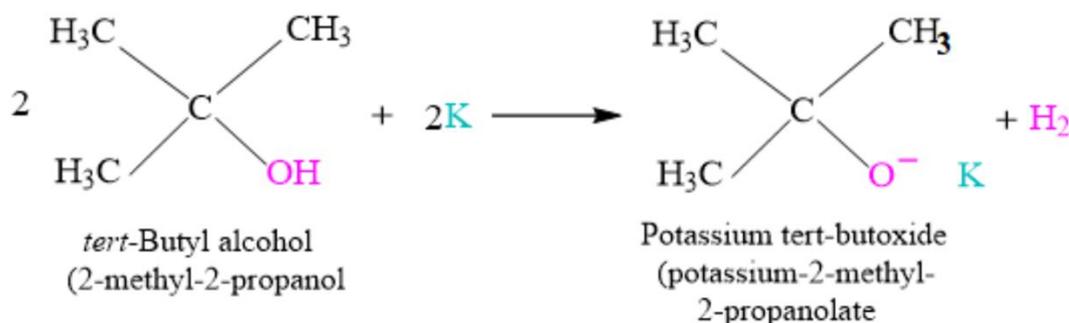
الفينولات أكثر حامضية من الكحولات بسبب استقراريتها بالروزلانس (الرنين) لأيون الفينوكسايد // الفينولات تتفاعل مع المحلول القاعدي لهيدروكسيد الصوديوم وتكون املاح مذابة في المحلول المائي المخفف// بينما الكحولات لا تتفاعل مع القاعدة // المركبات الفينولية بالامكان فصلها من المحلول العضوي بواسطة الاستخلاص من المحلول المائي القاعدي ويمكن عزلها من المحلول الاخير بواسطة اضافة الحامض الى المحلول .



# Generating Alkoxides from Alcohols

## توليد الالكوكسايدات من الكحولات

- Alcohols are weak acids – requires a strong base to form an alkoxide such as NaH, sodium amide NaNH<sub>2</sub>, and Grignard reagents (RMgX).
- Alkoxides are bases used as reagents in organic chemistry.



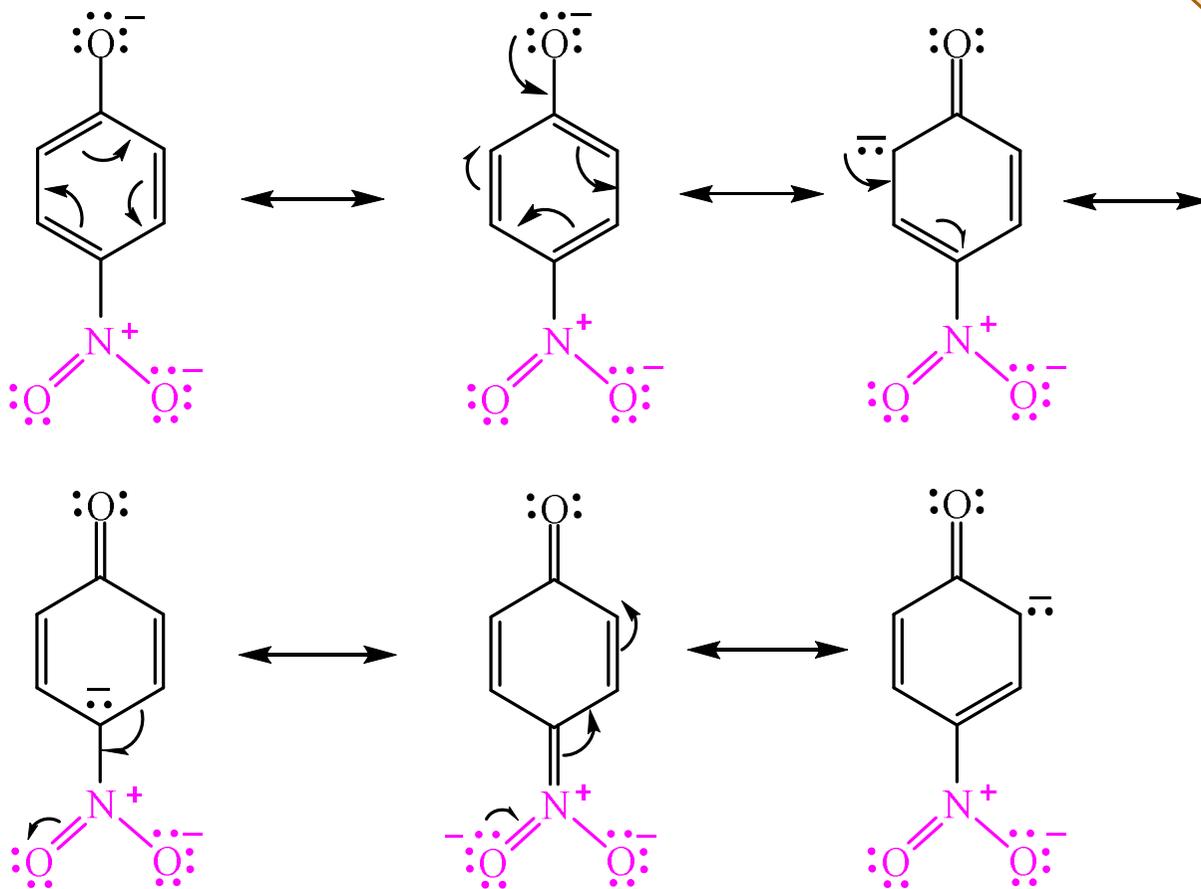
الكحولات هي حوامض ضعيفة ولتحضير الالكوكسايدات منها يستلزم إضافة قاعدة قوية لكي نحصل على الالكوكسايدات القاعدية التي تستعمل ككواشف في الكيمياء العضوية // من القواعد القوية التي تضاف للكحولات هي هيدريد الصوديوم و اميد الصوديوم و كواشف كرينارد

هذا الانيون يعتبر قاعده ويستخدم في تفاعلات الحذف ( ميكانيكية الحذف 2 )  
 Elimination 2

# Nitro - Phenols

## نايترو فينولات

Phenols with nitro groups at the ortho and para positions are much stronger acids



الفينولات مع مجاميع  
النيترو في مواقع أورثو  
وبارا هي حوامض قوية  
جدا // بسبب  
الاستقرارية بالرنين

# Preparation of Alcohols

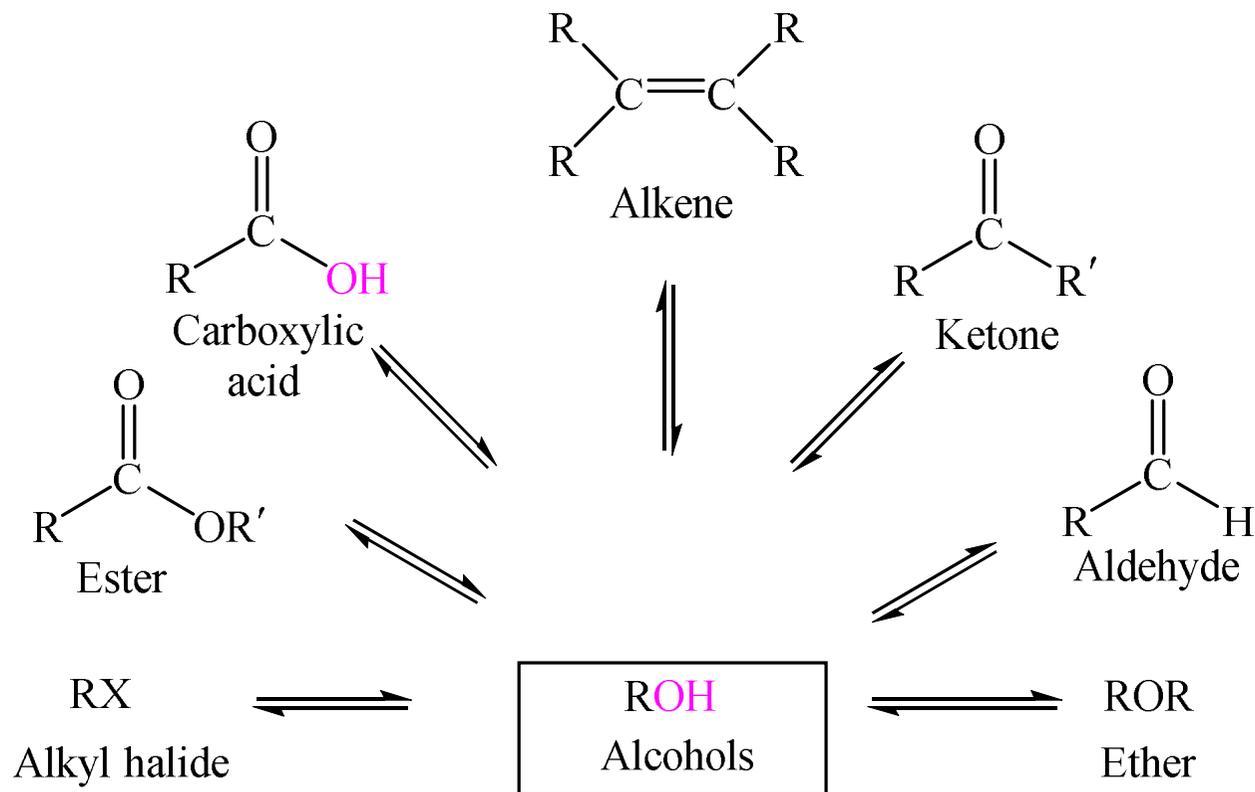
## تحضير الكحولات

1. Preparation of Alcohols by Regiospecific Hydration of Alkene.
2. Preparation of 1,2- diol.
3. Alcohols from Reduction of Carbonyl Compounds.
4. Reduction of Carboxylic acids and Esters.
5. Alcohols from Reaction of Carbonyl Compounds with Grignard Reagents.
6. Reaction of Esters and Grignard Reagents.

# Preparation of Alcohols

## تحضير الكحولات

- ✓ Alcohols are derived from many types of compounds.
- ✓ The alcohol hydroxyl can be converted to many other functional groups.
- ✓ This makes alcohols useful in synthesis.



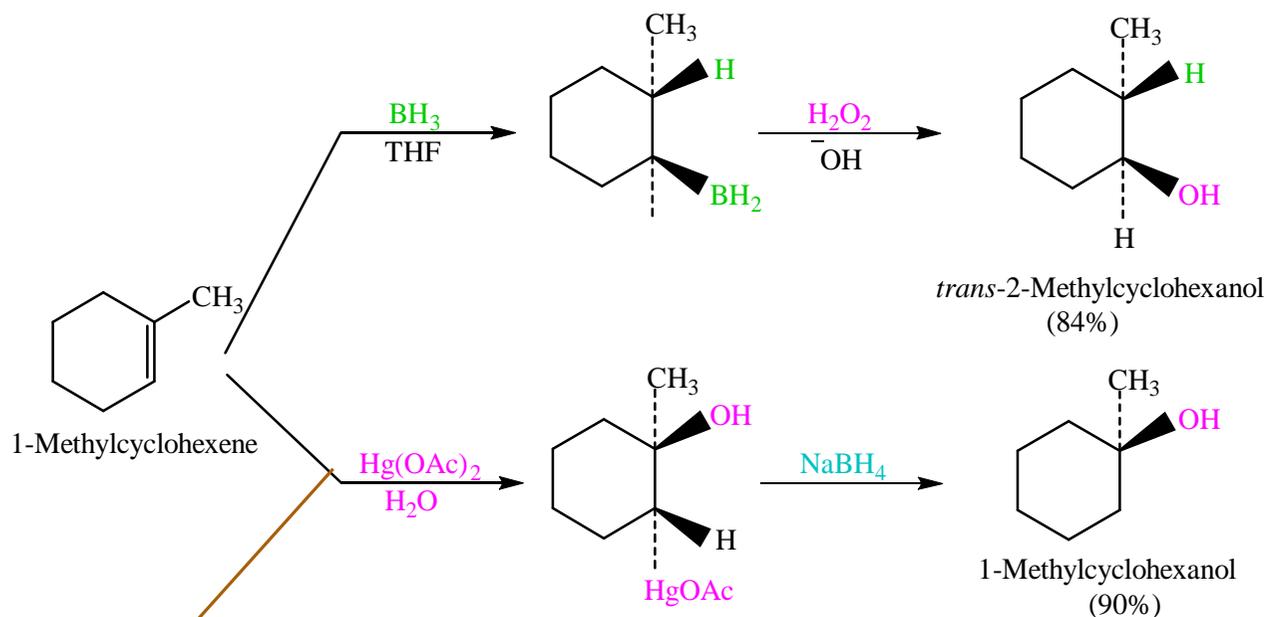
الكحولات مشتقة من عدة أنواع من المركبات .. لذا فإن مجموعة الهيدروكسيل للكحول بالامكان ان تتحول الى عدة مجاميع وظيفية أخرى .... وهذا يجعل الكحولات مفيدة في التحضير

لذا سوف نلاحظ في محاضرتنا هذه كيفية تحضير الكحولات من هذه المركبات

# Preparation of Alcohols by Regiospecific Hydration of Alkene

تحضير الكحولات عن طريق التميأ الانتقائي المحدد للألكين

- Hydroboration/oxidation: syn, non-Markovnikov hydration.
- Oxymercuration/reduction: Markovnikov hydration

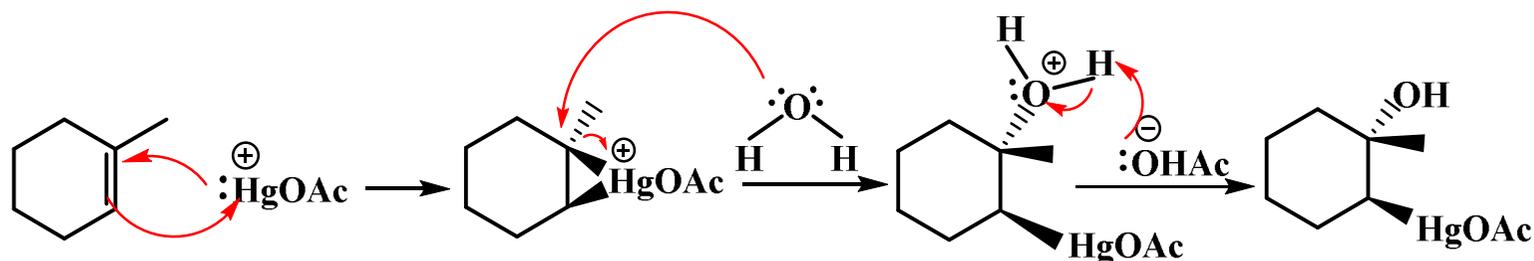


كاشف  $\text{BH}_3$ -THF ( وهو حامض لويس قوي ) يستخدم في الكيمياء العضوية لاجل اضافته الى الاصرة المزدوجة ليعطي مركب الالكيل- بوران. ثم يتم اضافة بيروكسيد الهيدروجين لأكسدة الكيل البوران الى كحول ، وعمله الاساس هو الاكسدة و اضافة الماء عبر الاصرة المزدوجة ويكون توجيهه عكس قاعدة ماركانيكوف.

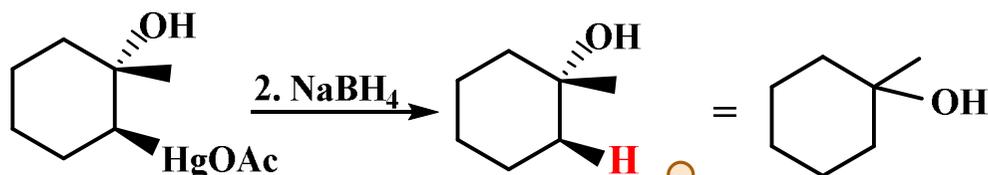
تفاعل الاختزال الزئبقي // الخطوة الاولى - يتضمن هجوم نيكليوفيلي من قبل الاصره المزدوجة على ايون الزئبق كما موضح في الميكانيكية لهذا التفاعل في السلايد القادم / الخطوة الثانية أيضا " تتضمن هجوم نيكليوفيلي من قبل جزيئة الماء وترتبط أيضا بالمركب وتصبح شحنة المركب متعادلة/ الخطوة الثالثة هو اضافة  $\text{NaBH}_4$  لأنزاع الزئبق من التفاعل . بينما يرتون جزيئة الماء يسحب الـ  $\text{AOC}^-$  على شكل  $\text{HAOC}$  كنواتج فضلات في الخطوة السابقة.

# Mechanism of Oxymercuration/Reduction

ميكانيكية (تفاعل) الأختزال الزئبقي مع قاعدة ماركانيكوف



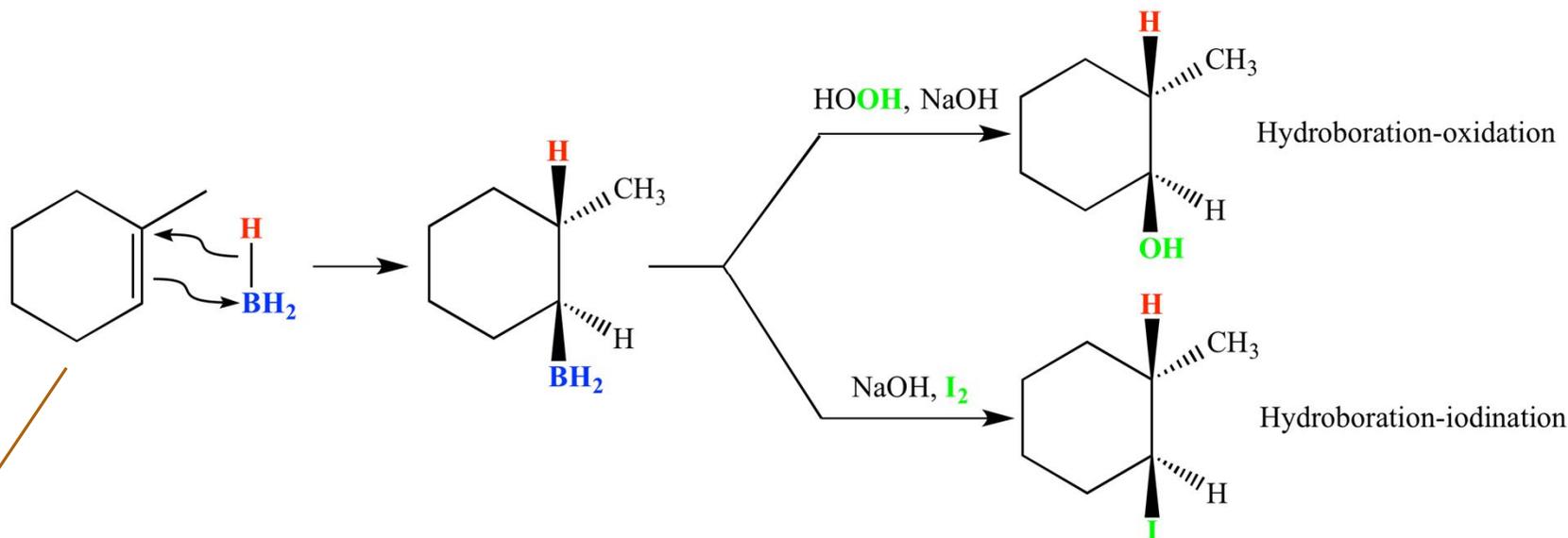
## Demercuration Reaction



قاعدة ماركانيكوف وتنص على أنه في التفاعل الكيميائي وخاصة في الكيمياء العضوية، عند إضافة هاليد الهيدروجين إلى أصرة مزدوجة كربون-كربون لألكين غير متماثل فإن الهيدروجين يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بعدد ذرات هيدروجين أكثر، بينما الهالوجين يضاف إلى ذرة الكربون المرتبطة بذرات هيدروجين أقل.

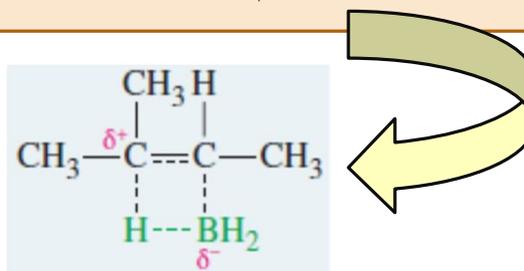
# Mechanism of Hydroboration of Alkene

## ميكانيكية تفاعل الأكسدة الهيدروبورونية - عكس قاعدة ماركانيكوف



تفاعل الأكسدة الهيدروبورونية هو أحد التفاعلات التي تحدث في الكيمياء العضوية ، حيث يستخدم لإضافة مجموعة هيدروكسيل  $\text{OH}^-$  وكاتيون  $\text{H}^+$  إلى الألكين بطريقة معاكسة لقاعدة ماركانيكوف بالإضافة إلى الاضافة المتماثلة ، لتصبح المجموعة الفعالة في نفس الإتجاه من الرابطة المزدوجة بين ذرتين كاربون.

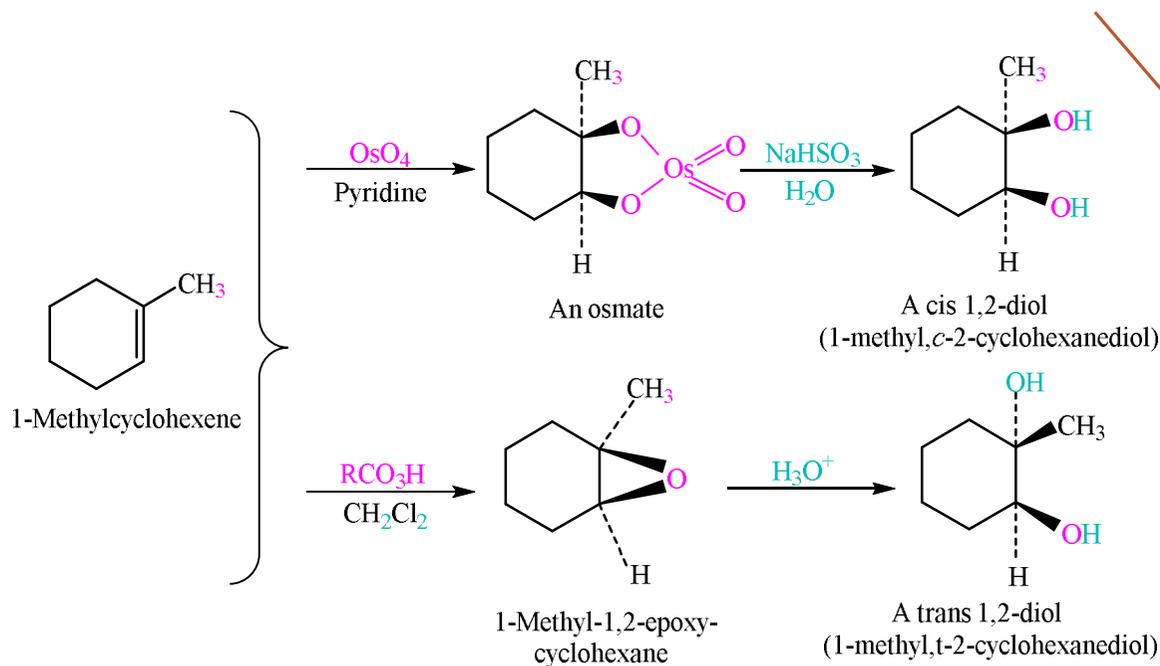
يتضمن التفاعل أولا إضافة  $\text{BH}_3$  ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) إلى الألكين ، ثم إضافة البيروكسيدات والقاعدة  $\text{OH}^-$  ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  وآلية هذا التفاعل هي مهاجمة الاصرة المزدوجة بواسطة  $\text{BH}_3$  لتكوين حلقة رباعية أنتقانية. ويتم إضافة البيروكسيد لاستبدال مجموعة  $\text{BH}_2$  بمجموعة هيدروكسيل.



## Preparation of 1,2-Diols

الديولات . وهي مركبات تحتوي على مجموعتي هيدروكسيل وظيفيتين

- Cis-1,2-diols from hydroxylation of an alkene with  $\text{OsO}_4$  followed by reduction with  $\text{NaHSO}_3$ .
- Trans-1,2-diols from acid-catalyzed hydrolysis of epoxides.

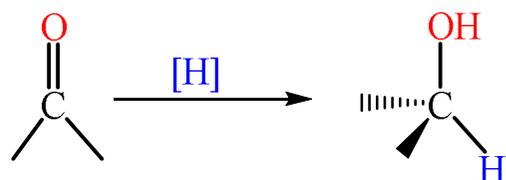


نحصل على الديولات بنوعها السيز 1،2 والترانس 1،2 من الالكينات من خلال اختيار العامل المساعد المستعمل بالتفاعل . فعند استخدام الكاشف (رابع أوكسيد الأوزميوم) مع البريديين ومن ثم الاختزال بـ  $\text{NaHSO}_3$  ليعطي السيز 1،2 ديول . بينما باستخدام العامل المساعد الحامضي وهو حامض البيروكسي  $\text{RCO}_3\text{H}$  سوف نحصل على الديول الترانس 1،2

# Alcohols from Reduction of Carbonyl Compounds

## الكحولات من اختزال مركبات الكربونيل

- Reduction of a carbonyl compound in general gives an alcohol.
- Note that organic reduction reactions add the equivalent of H<sub>2</sub> to a molecule



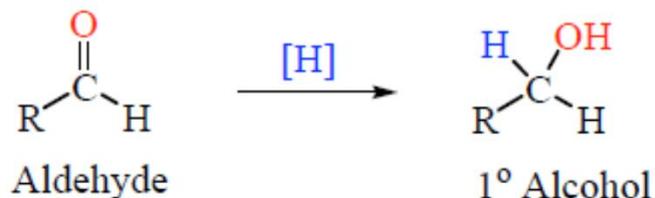
A carbonyl compound

An alcohol

where [H] is a generalized reducing agent

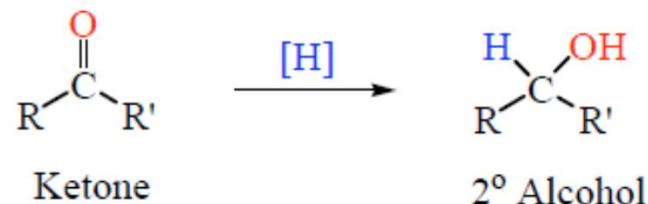
- Aldehydes gives primary alcohols.
- Ketones gives secondary alcohols.

بصوره عامه أختزال المركبات الكربونيلية يعطي الكحولات . وتفاعلات الاختزال العضوية يضاف فيها الهيدروجين بشكل متكافئ الى المركب الكربونيلي . الالديهيدات تعطي الكحولات الاولى . بينما الكيتونات تعطي الكحولات الثانوية .



Aldehyde

1° Alcohol



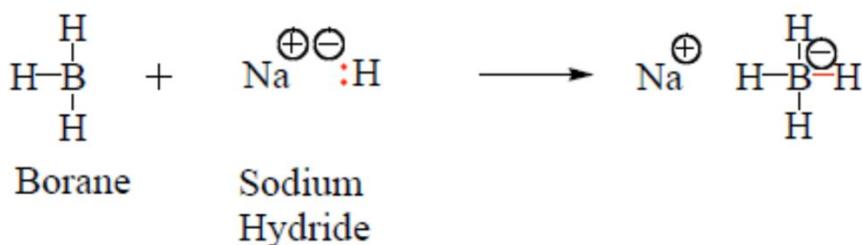
Ketone

2° Alcohol

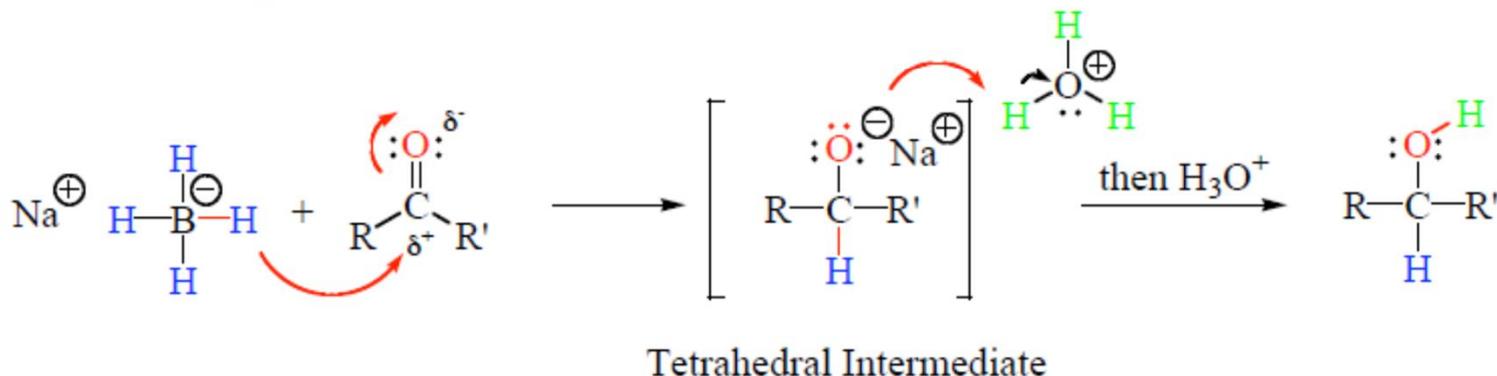
# Reduction Reagent: Sodium Borohydride

## عامل الاختزال : بور هيدريد الصوديوم

- ❖  $\text{NaBH}_4$  is not sensitive to moisture and it does not reduce other common functional groups.
- ❖ Lithium aluminum hydride ( $\text{LiAlH}_4$ ) is more powerful, less specific, and very reactive with water.
- ❖ Both add the equivalent of  $\text{H}^-$ .



بور هيدريد الصوديوم ليس حساسا للرطوبة ولا يختزل المجاميع الوظيفية الأخرى. هيدريد المنيوم الصوديوم أكثر قوة وأقل نوعية، وشديد التفاعل مع الماء. ولكن كلاهما يضيف الهيدريدات وبشكل متكافئ.

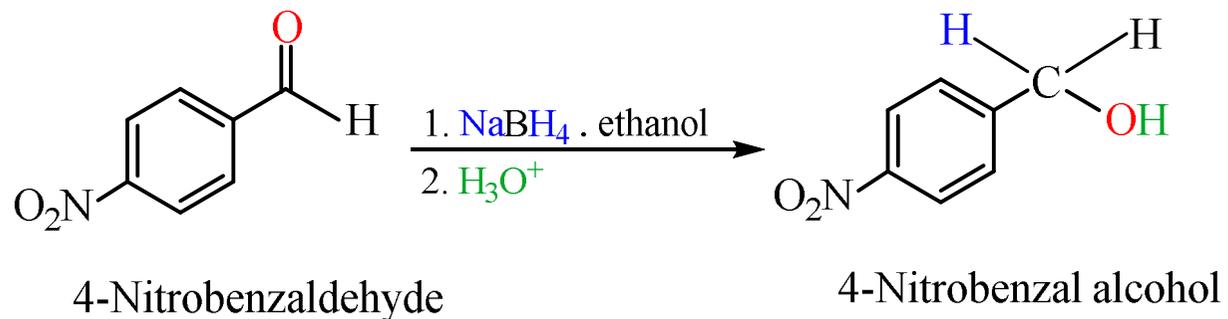
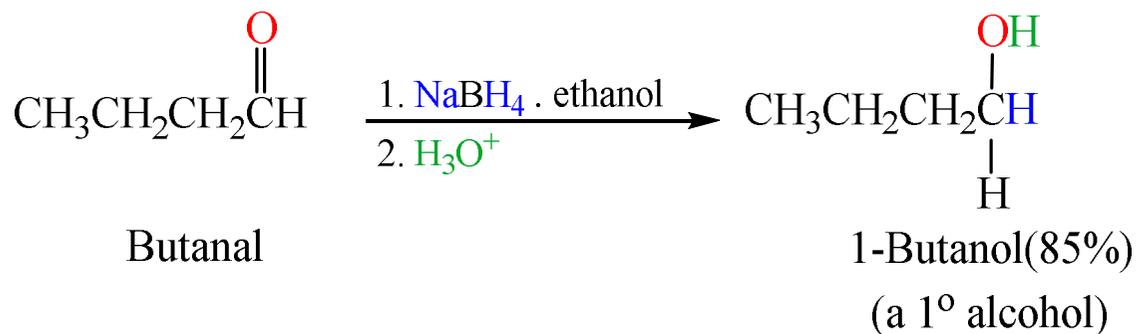


### Advantages to using $\text{NaBH}_4$

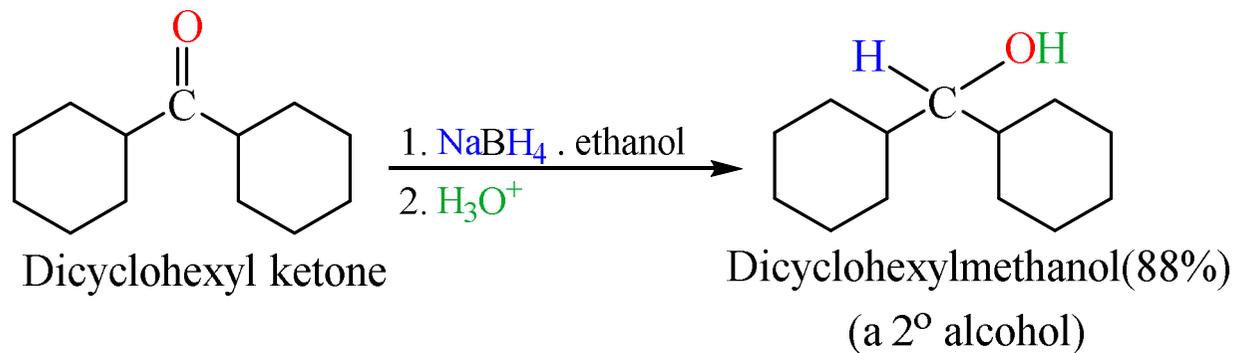
- ❖ Safe and relatively stable to water
- ❖ Sodium borohydride is chemoselective for the carbonyl in an aldehyde or ketone, does not react with other reducible functionality

لذا من مزايا البور هيدريد الصوديوم هو أمن ومستقر نسبيا في الماء. كذلك كيميائيا يعتبر عامل انتقائي لمجاميع الكربونيل في الديهايد والكتون، ولا يتفاعل مع المجاميع الوظيفية الأخرى والقابلة للاختزال. لاحظ الامثلة السلايد القادم.....

## Aldehyde reduction



## Ketone reduction

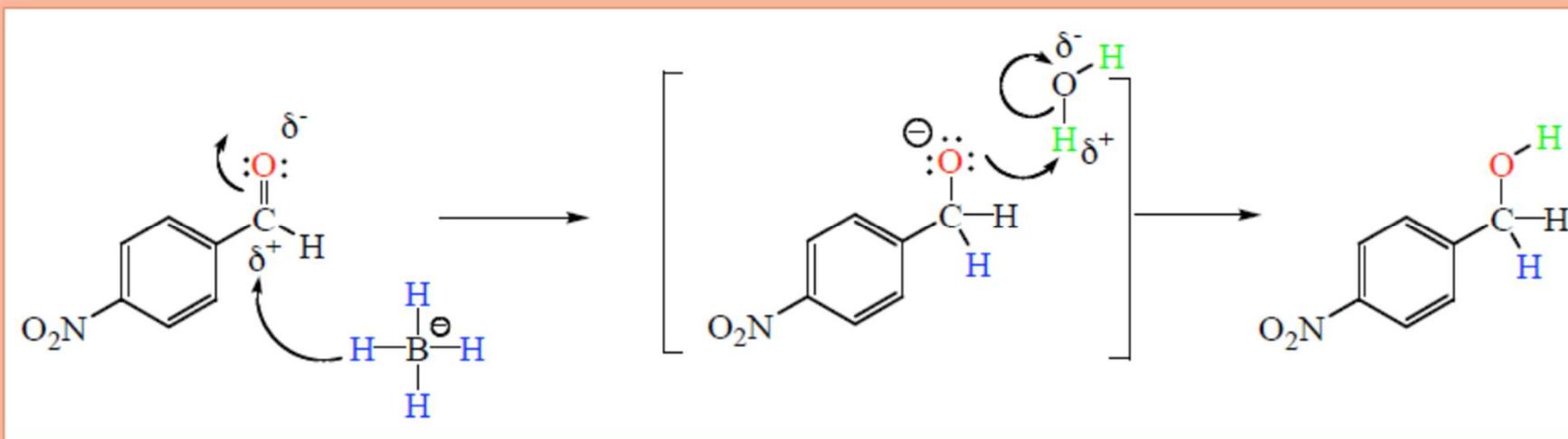


## Sodium Borohydride Reduction

عامل الأختزال: بور هيدريد الصوديوم

### Mechanism

الليكانية



مثال

Show how you would synthesize the following alcohols by reducing appropriate carbonyl compounds.

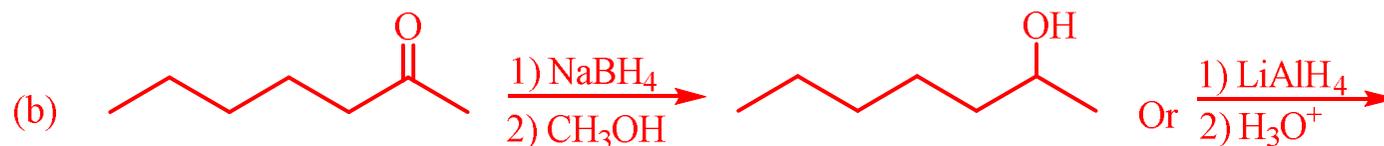
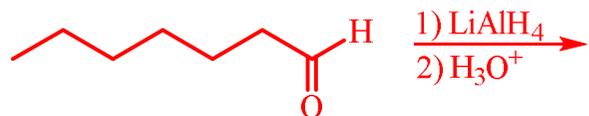
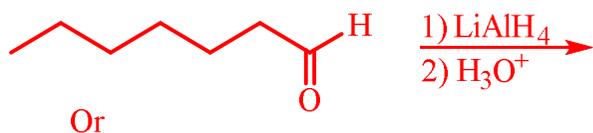
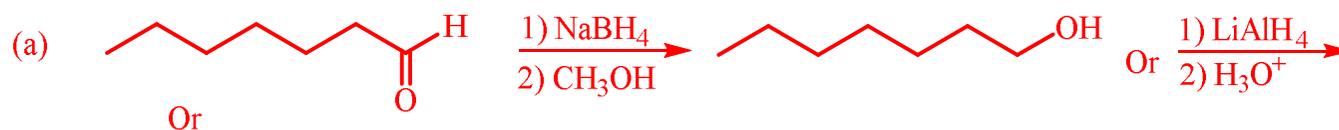
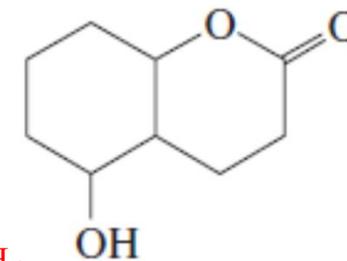
وضح كيف يمكنك تحضير الكحوليات التالية عن طريق اختزال مركبات الكربونيل المناسبة.

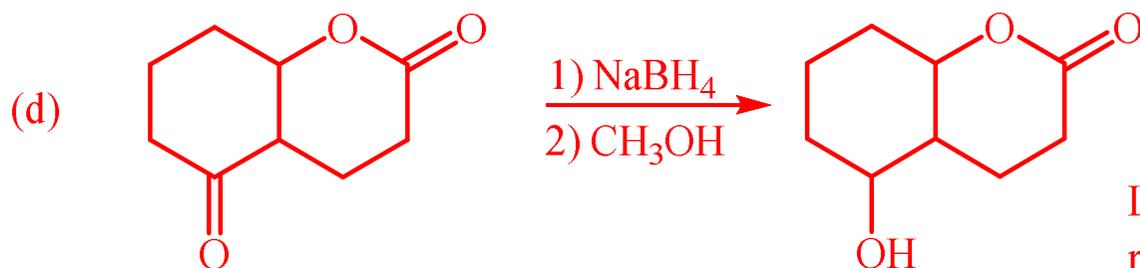
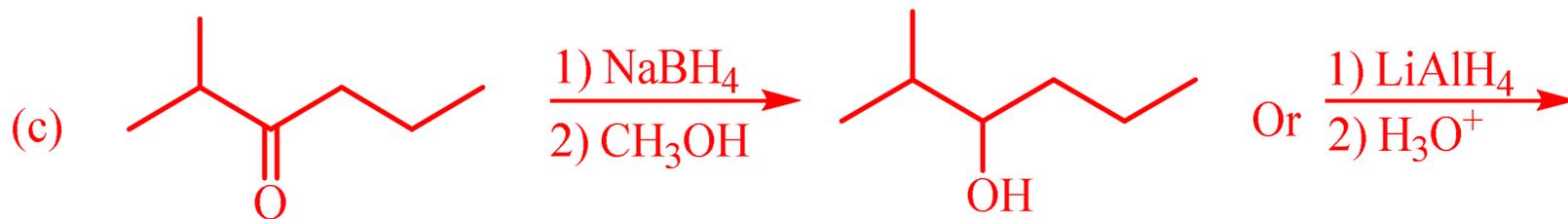
(a) heptan-1-ol

(b) heptan-2-ol

(c) 2-methylhexan-3-ol

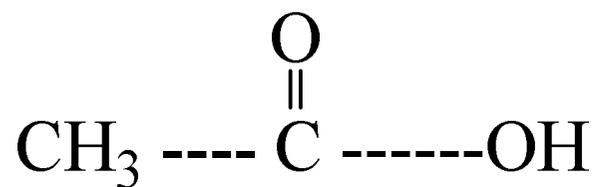
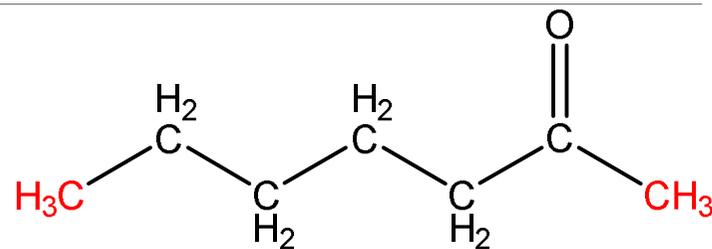
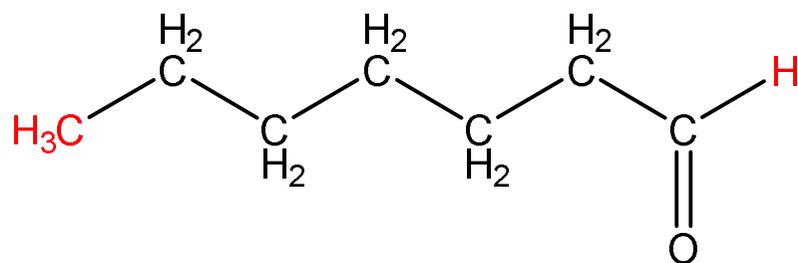
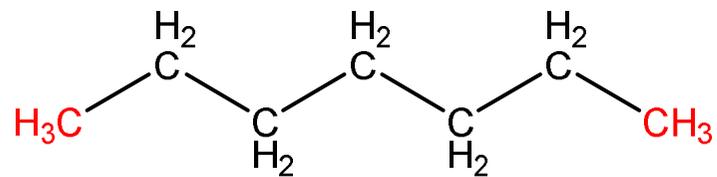
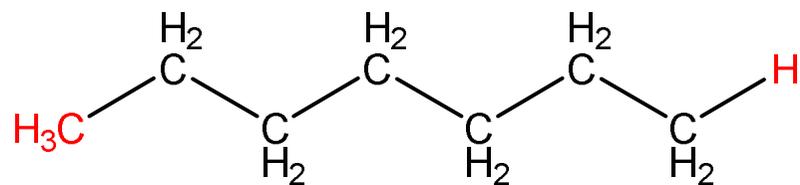
(d)





$\text{LiAlH}_4$  will not give the desired product.  $\text{LiAlH}_4$  will also reduce the ester in addition to the ketone.

لن يعطي  $\text{LiAlH}_4$  الناتج المطلوب.  
 $\text{LiAlH}_4$  أيضًا يختزل الإستر  
بالإضافة إلى الكيتون.



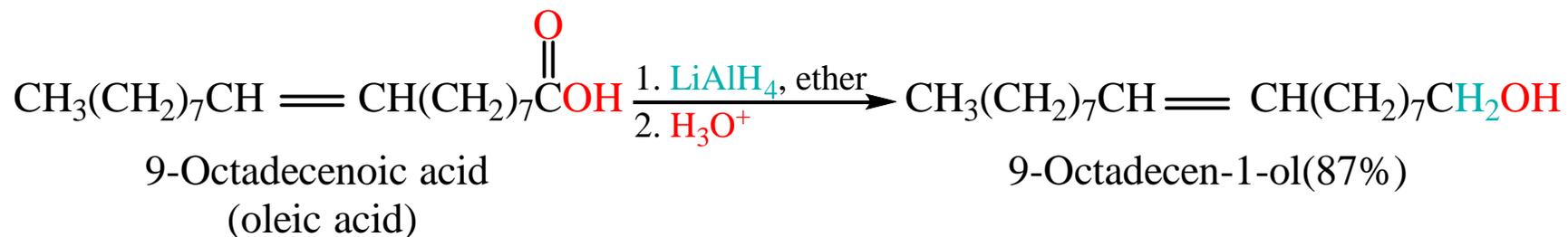
# Reduction of Carboxylic acids and Esters

## أختزال الحوامض الكربوكسيلية والاسترات

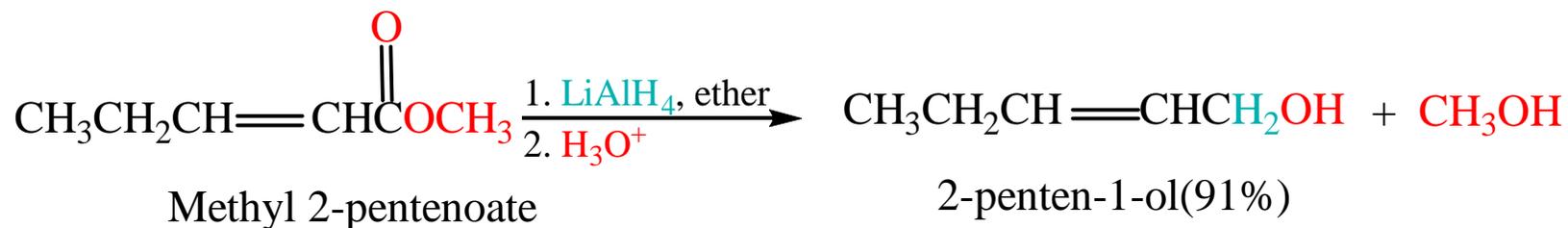
- ✓ Carboxylic acids and esters are reduced to give primary alcohols.
- ✓  $\text{LiAlH}_4$  is used because  $\text{NaBH}_4$  is not effective.

كيفية أختزال الحوامض الكربوكسيلية والاسترات لتعطي الكحولات الأولية . بواسطة العامل هيدريد المنيوم ليثيوم بدلا من بورهيدريد الصوديوم الغير فعال.

### Carboxylic acid reduction

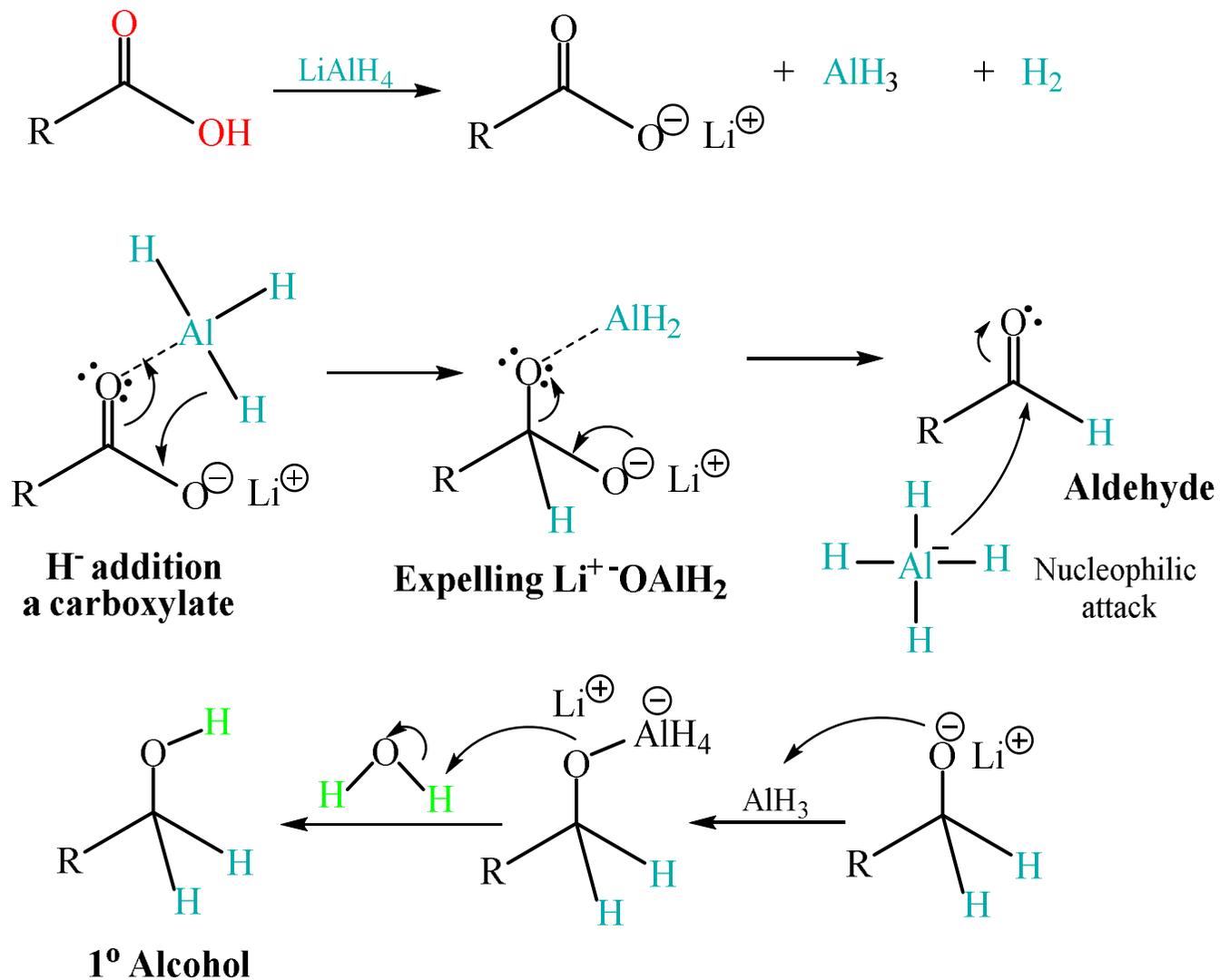


### Ester reduction



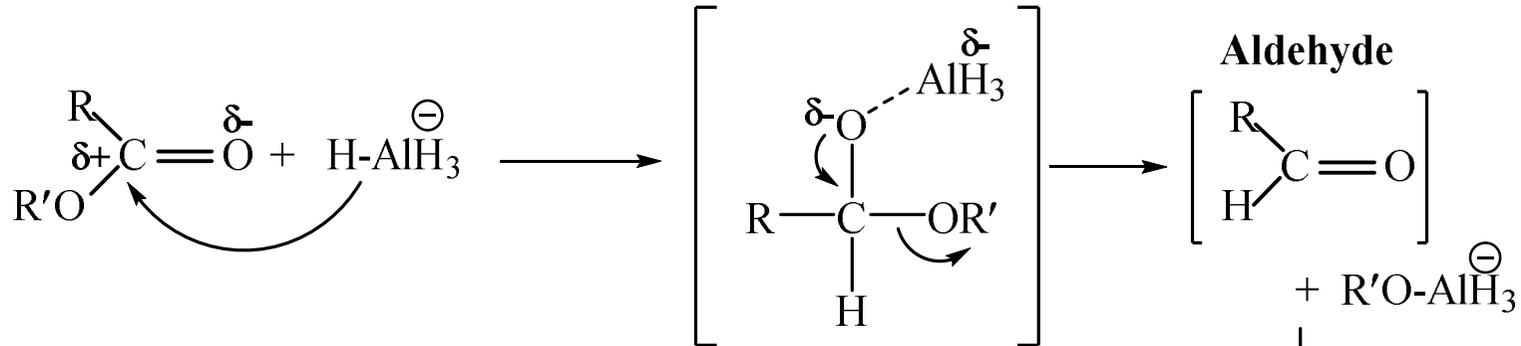
# Reduction of Carboxylic acids- Mechanism

أختزال الحوامض الكربوكسيلية - الميكانيكية

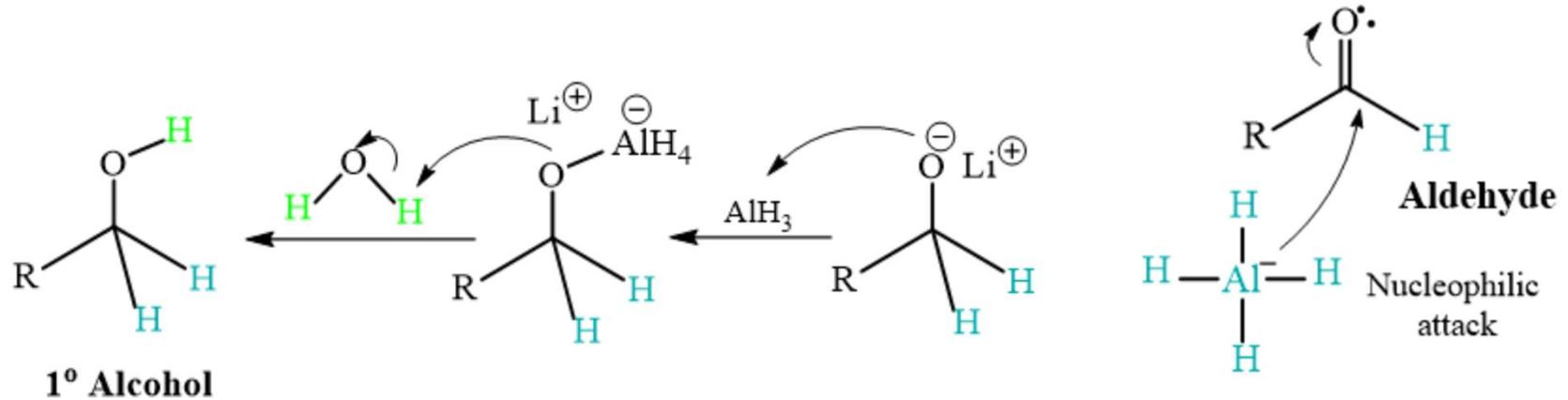


# Reduction of Esters- Mechanism

## أختزال الاستر - الميكانيكية



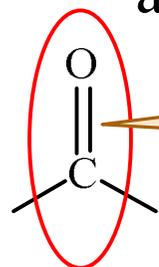
وهكذا يتم اكمال الميكانيكية كما مر علينا في أختزال الحامض الكربوكسيلي



# Alcohols from Reaction of Carbonyl Compounds with Grignard Reagents

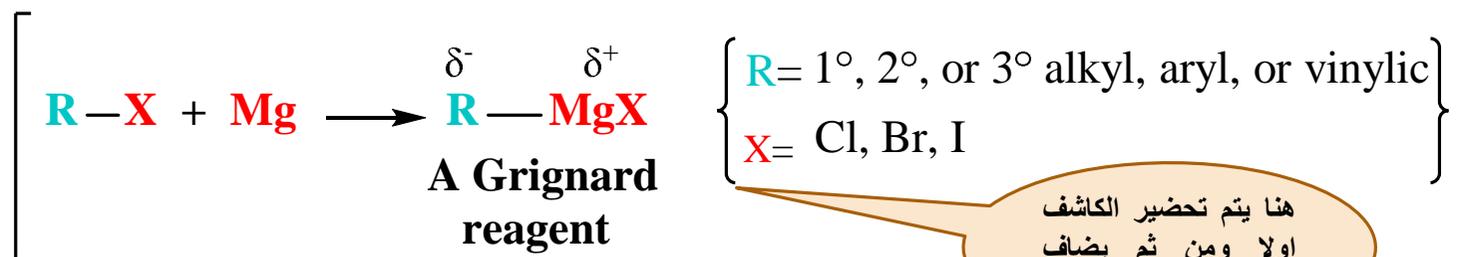
الكحولات من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف كرينارد

- ❖ Alkyl, aryl, and vinylic halides react with magnesium in ether or tetrahydrofuran to generate Grignard reagents, RMgX.
- ❖ Grignard reagents react with carbonyl compounds to yield alcohols.

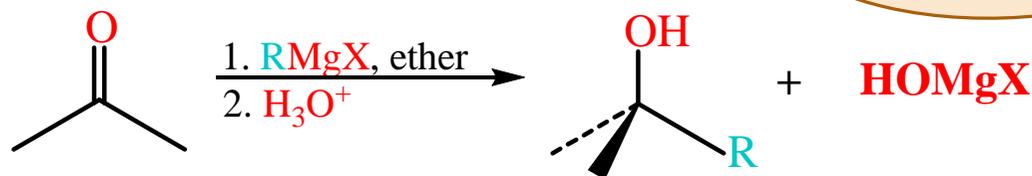


مجموعة  
كربونيل

تتفاعل هاليدات الالكيل والاريل والفينيل مع المغنيسيوم الموجود مع الايثر او مع رباعي هايدرو الفوران لتكوين كواشف كرينارد RMgX . كواشف كرينارد تتفاعل مع المركبات التي تحوي مجاميع كربونيلية لنتج الكحولات .



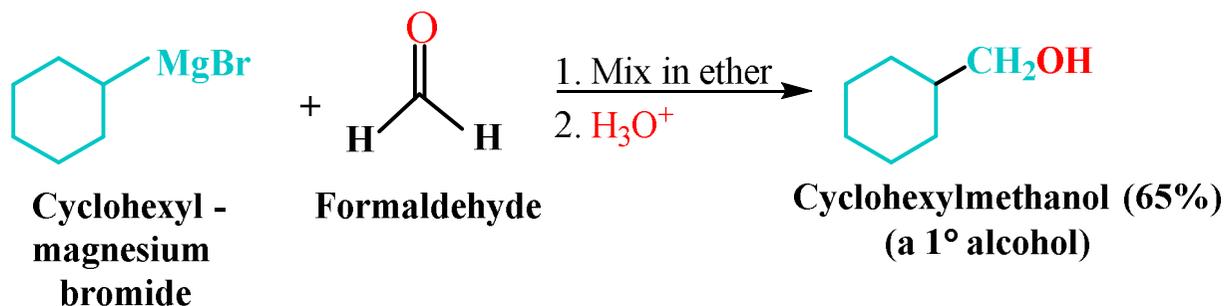
هنا يتم تحضير الكاشف  
اولا ومن ثم يضاف  
للمركبات الكربونيلية



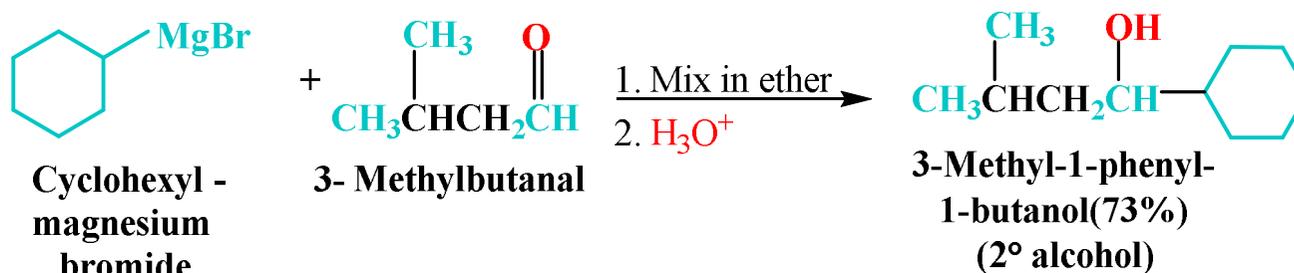
# Reactions of Grignard Reagents with Carbonyl Compounds

## تفاعلات كواشف كرينارد مع المركبات الكربونيلية

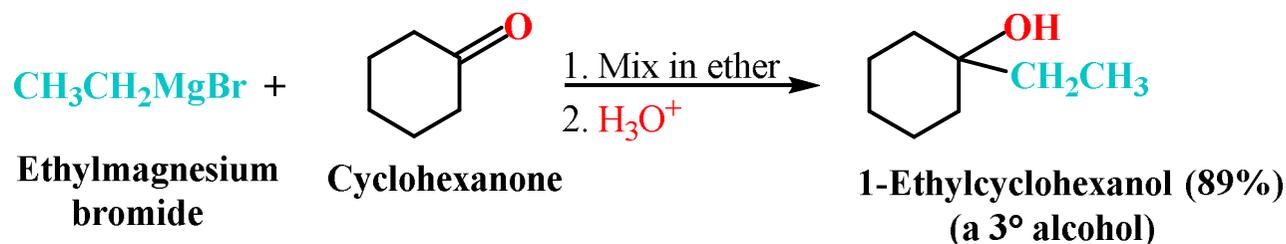
### Formaldehyde reaction



### Aldehyde reaction



### Ketone reaction



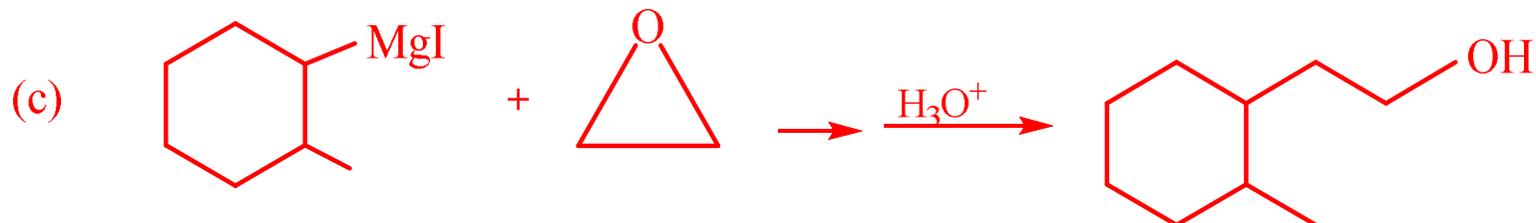
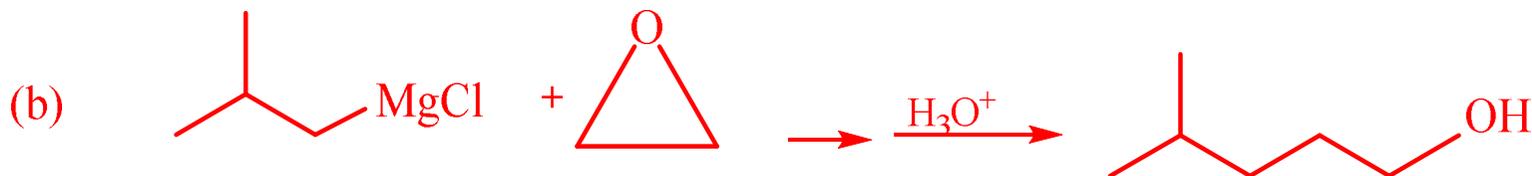
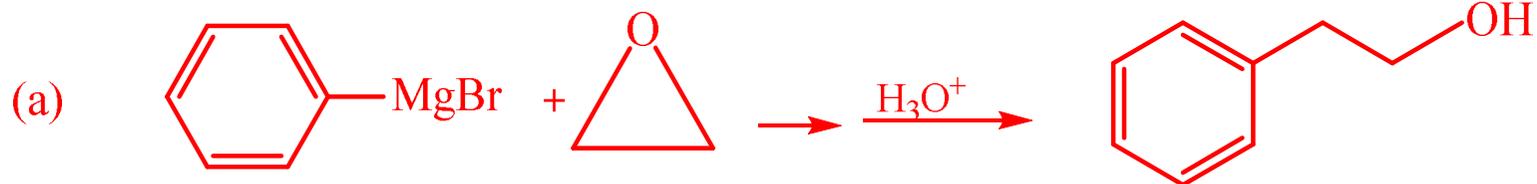
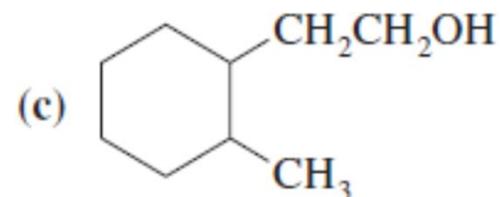
مثال

Show how you would synthesize the following alcohols by adding Grignard reagents to ethylene oxide.

وضح كيف ستحضر الكحولات التالية عن طريق إضافة كواشف كرينيارد إلى أوكسيد الإيثيلين.

(a) 2-phenylethanol

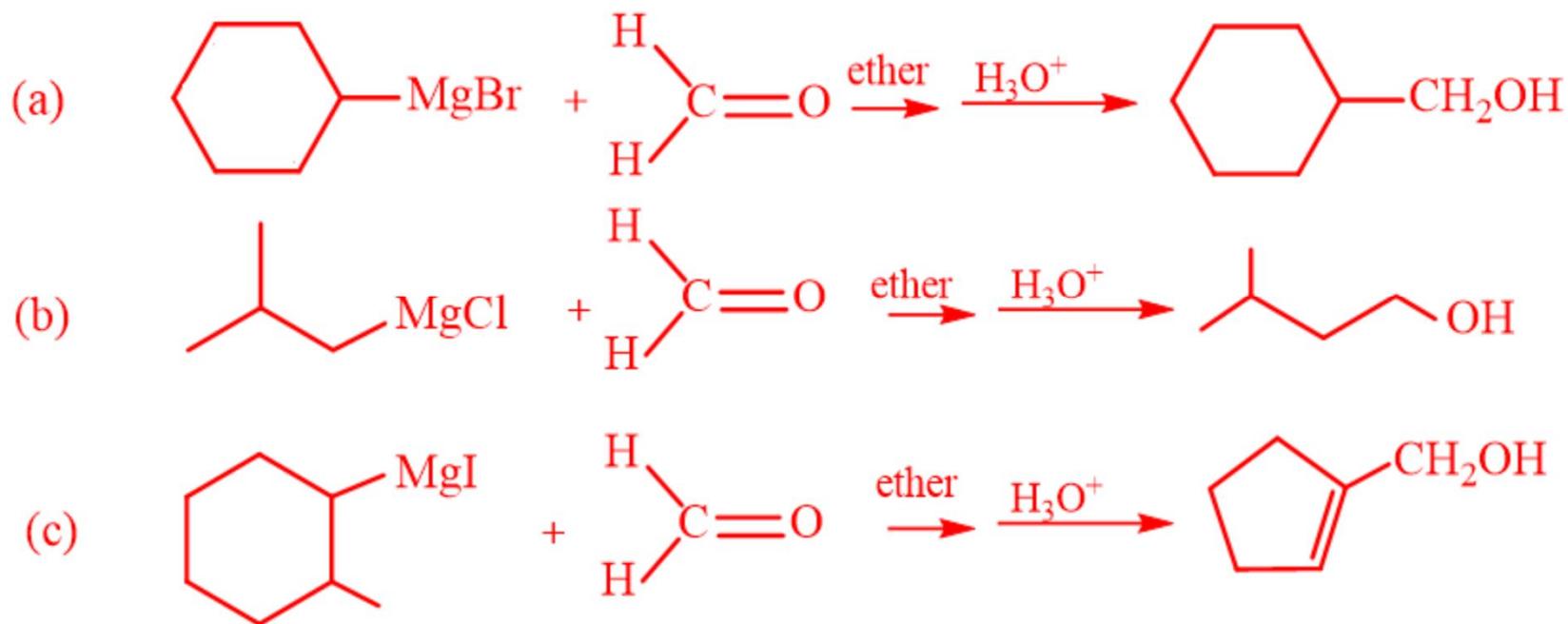
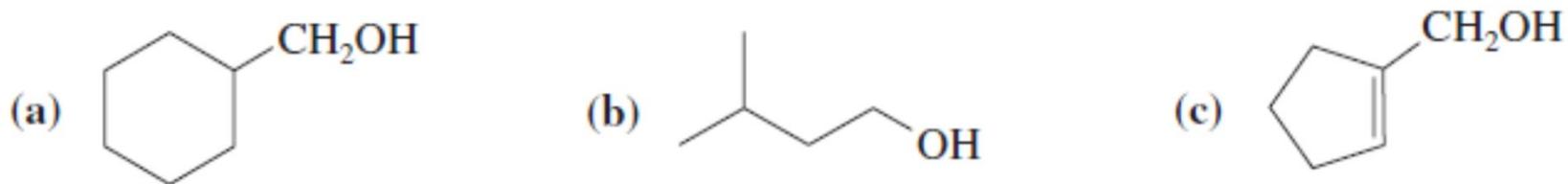
(b) 4-methylpentan-1-ol



### مثال

Show how you would synthesize the following primary alcohols by adding an appropriate Grignard reagent to formaldehyde.

وضح كيف يمكنك تحضير الكحولات الأولية التالية عن طريق إضافة كاشف كرينيارد مناسب إلى الفورمالديهايد.

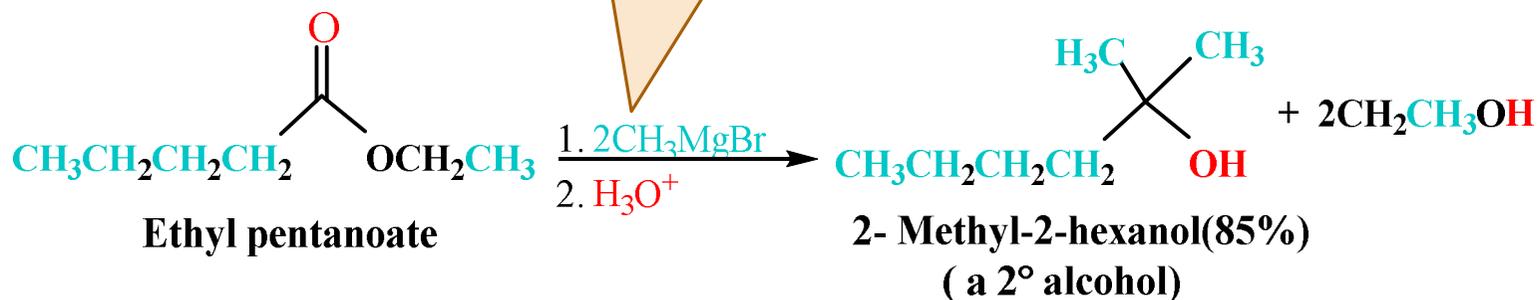


# Reactions of Esters and Grignard Reagents

## تفاعلات الاسترات مع كواشف كرينارد

- Yields tertiary alcohols in which two of the substituents carbon come from the Grignard reagent.
- Grignard reagents do not add to carboxylic acids – they undergo an acid-base reaction, generating the hydrocarbon of the Grignard reagent.

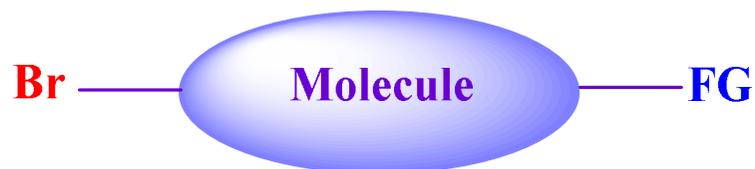
نواتج الكحولات الثالثية تحتوي على مجاميع الكيلية اضافية كانت موجودة مع كاشف كرينارد . هذه الاضافه تحدث في حالة وجود الاسترات . بينما لا يضاف كاشف كرينارد الى الحوامض الكربوكسيلية بسبب دخوله في تفاعلات حامض- قاعدة



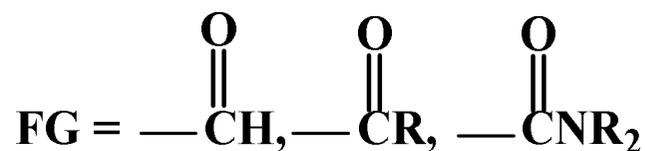
# Grignard Reagents and Other Functional Groups in the Same Molecule

كاشف كرينارد و المجاميع الوظيفية الأخرى على نفس الجزيئة

- Can't be prepared if there are reactive functional groups (FG) in the same molecule, including proton donors



Where FG = —OH, —NH, —SH, —CO<sub>2</sub>H



The Grignard reagent is protonated by these groups.

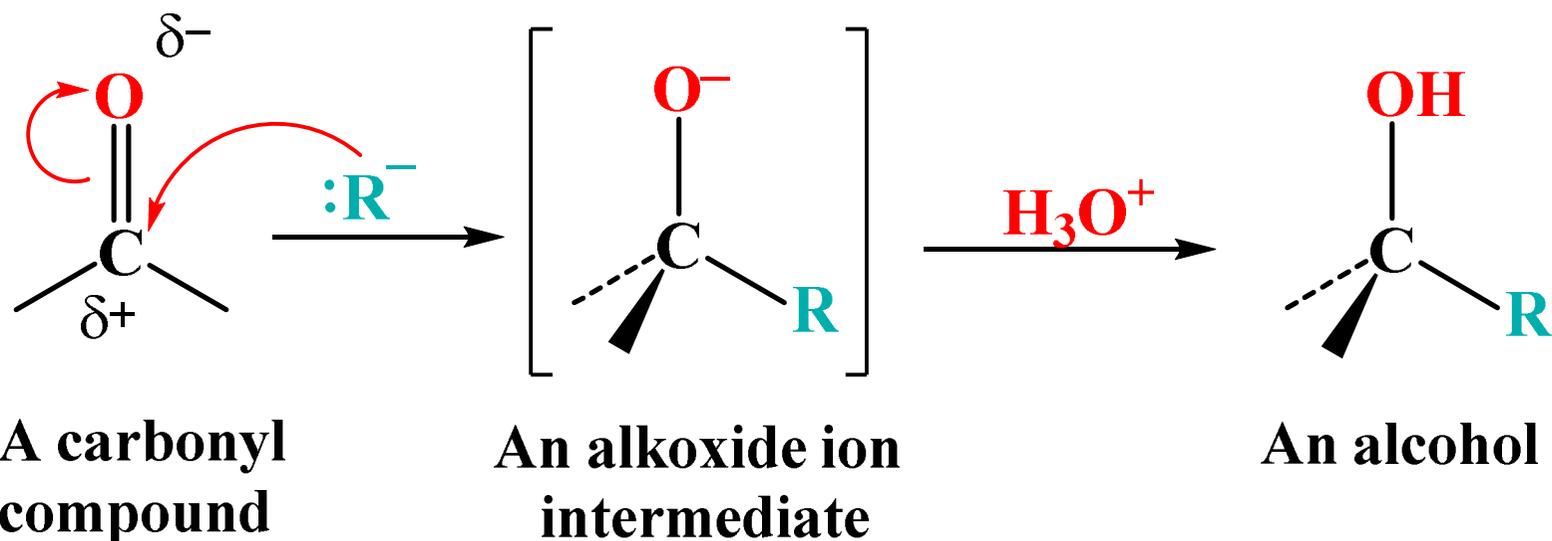
The Grignard reagent adds to these groups.

في حالة وجود المجاميع الوظيفية التفاعلية على نفس الجزيئة (المؤشره بالاحمر) حيث تحصل عملية برتنه للكاشف بسبب وجود هذه المجاميع . فلا يمكن اضافة كاشف كرينارد اليها ويسري ذلك على المجاميع الواهبة للبروتون . بينما في المجموعة الثانية ممكن اضافة كاشف كرينارد .

# Mechanism of the Addition of A Grignard Reagent

## ميكانيكية اضافة كاشف جرينارد

- Grignard reagents act as nucleophilic carbon anions (carbanions,  $:R^-$ ) in adding to a carbonyl group.
- The intermediate alkoxide is then protonated to produce the alcohol.



عمل كواشف جرينارد كأنيون كاربون باحث عن النواة أي نيوكليوفيل (أيون كاربينين) يضاف الى مجموعة الكربونيل (الالكتروفيلية). بعد ذلك يضاف بروتون الى ألكوكسيد الوسيط لإنتاج الكحول.

# Reaction of Alcohols

## تفاعلات الكحولات

1. Conversion of alcohols into alkyl halides.
2. Conversion of Alcohols into Tosylates.
3. Dehydration of Alcohols to Yield Alkene.
4. Acid-Catalyzed Dehydration.
5. Conversion of Alcohols into Ester.
6. Oxidation of Alcohols.

تعتبر الكحولات مركبات عضوية مهمة لأن مجموعة الهيدروكسيل تتحول بسهولة إلى أي مجموعة وظيفية أخرى تقريبًا. في هذه المحاضرة ، نسعى لفهم كيفية تفاعل الكحول وأي الكواشف هي الأفضل لتحويلها إلى أنواع أخرى من المركبات. يلخص الجدول أنواع التفاعلات التي تمر بها الكحولات والنواتج التي تنتج عنها.

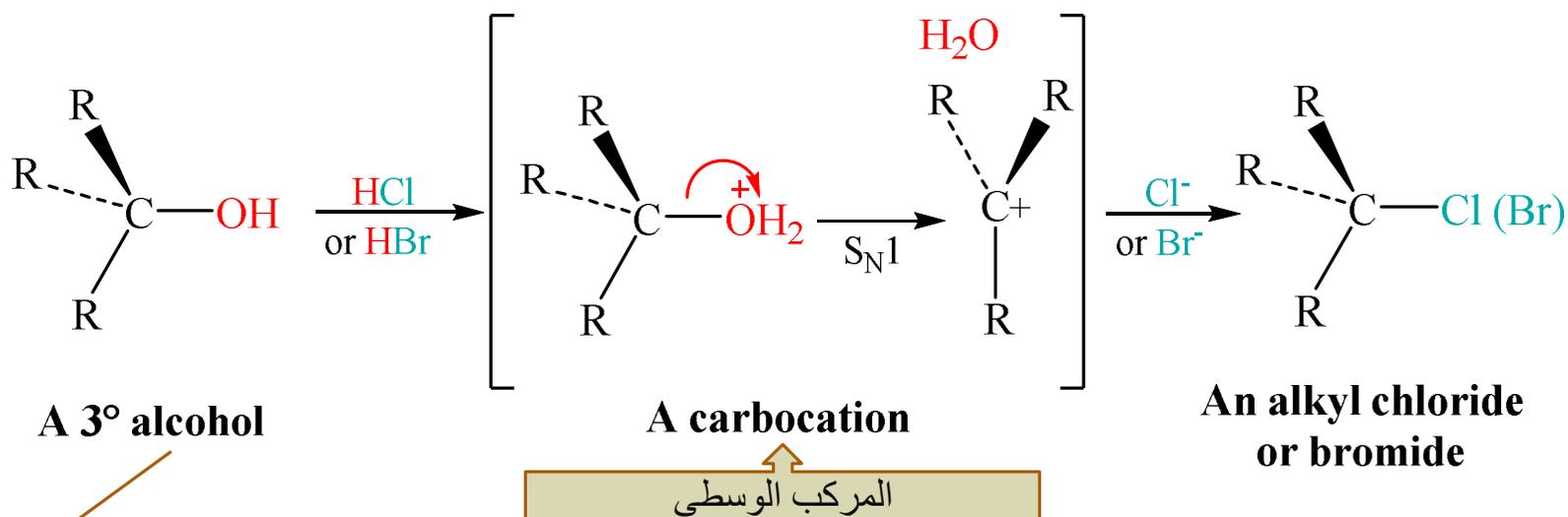
		نوع التفاعل			
		$R-OH$	type of reaction	Product	الناتج
$R-OH$	أنتزاع الماء dehydration		→	alkenes	
$R-OH$	الأكسدة oxidation		→	ketones, aldehydes, acids	
$R-OH$	التعويض substitution		→	$R-X$ halides	
$R-OH$	الاختزال reduction		→	$R-H$ alkanes	
$R-OH$			→	esters	الاسترة esterification
$R-OH$			→	$R-OTs$ tosylate esters (good leaving group)	التوسيلات tosylation
$R-OH$			→	ethers	الحصول على الأثيرات عبر الألكوكسايدات (1) form alkoxide (2) $R'X$

# Reaction of Alcohols

## تفاعلات الكحولات

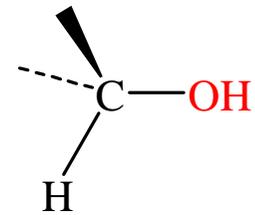
### Conversion of alcohols into alkyl halides:

- ❖ 3° alcohols react with HCl or HBr by S<sub>N</sub>1 through carbocation intermediate
- ❖ 1° and 2° alcohols converted into halides by treatment with SOCl<sub>2</sub> or PBr<sub>3</sub> via S<sub>N</sub>2 mechanism

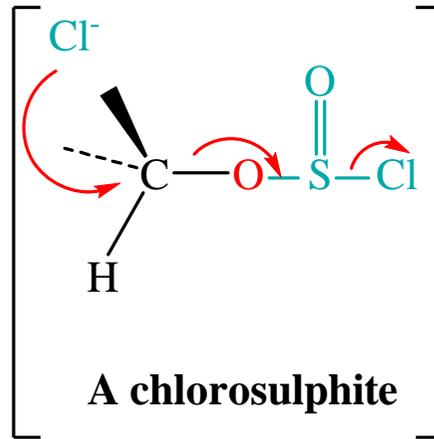


تحويل الكحولات الى هاليدات الالكيل // الكحولات الثالثية تتفاعل معه هاليدات الهيدروجين HCl أو HBr من بواسطة ميكانيكية S<sub>N</sub>1 ومن خلال المركب الوسيط وهو ايون الكاربانيوم . الكحولات الاولى والثانوية تحول الى هاليدات من خلال معالجتها بكلوريد الثيونيل أو ثلاثي بروميد الفسفور بواسطة ميكانيكية S<sub>N</sub>2 .

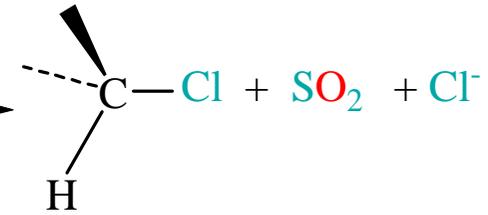
ميكانيزمة تحويل  
الكحولات الى  
كلوريدات



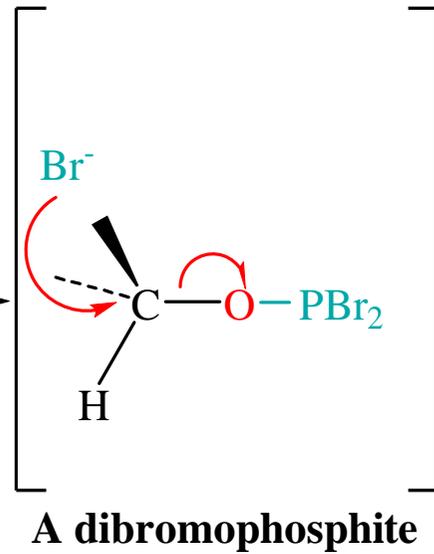
$\text{SOCl}_2$   
ether



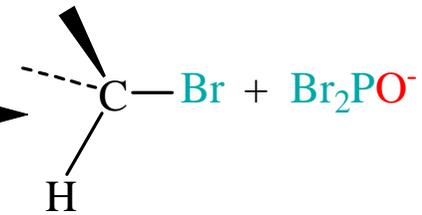
$\text{S}_{\text{N}}2$



$\text{PBr}_3$   
ether



$\text{S}_{\text{N}}2$

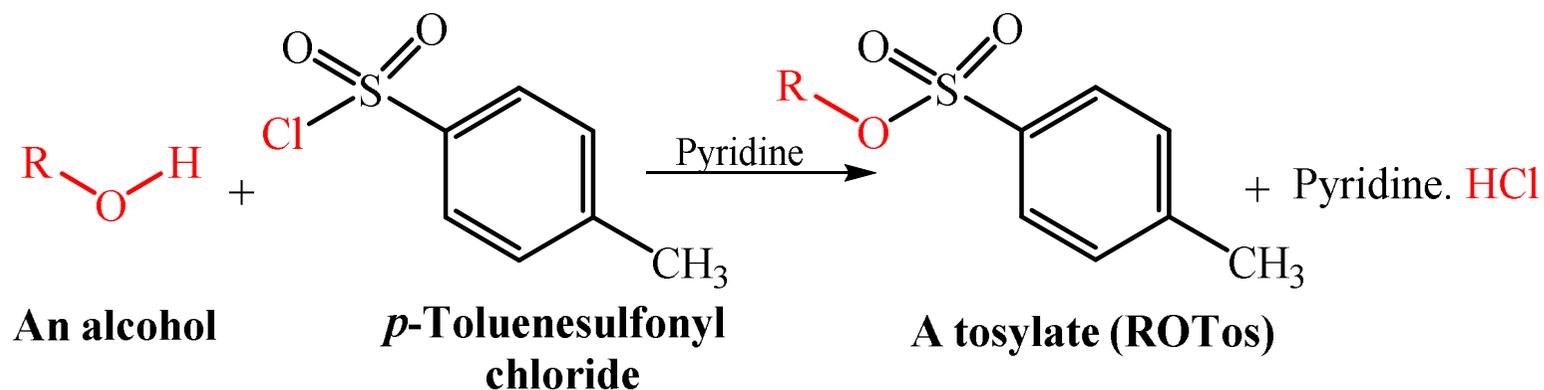


ميكانيزمة تحويل  
الكحولات الى  
بروميديات

# Conversion of Alcohols into Tosylates

## تحويل الكحولات الى الكيل توسييلات

- ❖ Reaction with *p*-toluenesulfonyl chloride (tosyl chloride, *p*-TosCl) in pyridine yields alkyl tosylates, ROTos.
- ❖ Formation of the tosylate does not involve the C–O bond so configuration at a chirality center is maintained.
- ❖ Alkyl tosylates react like alkyl halides.

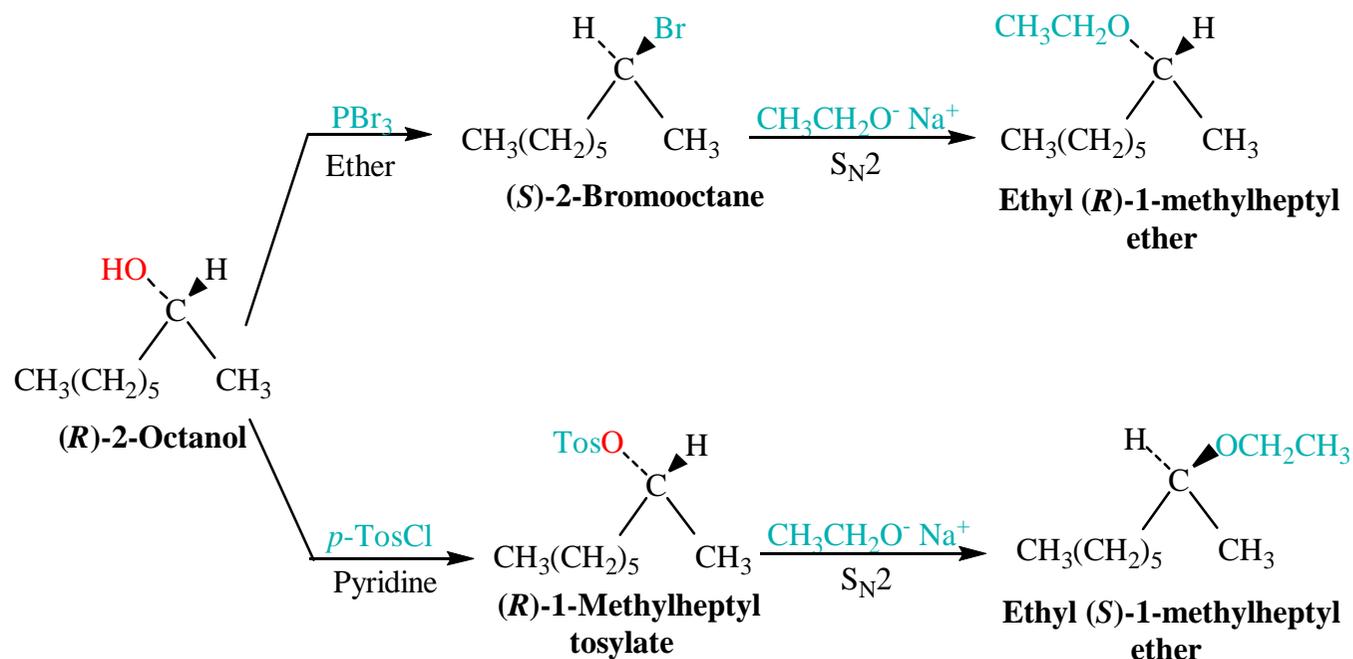


مجموعة tosyl هي مجموعة حماية تستخدم في الكيمياء العضوية من أجل حماية المركب العضوي . حيث ترتبط به وتمنعه من التفاعل وتستخدم بكثرة في الصناعات الدوائية . وبنفس الوقت تعتبر مجموعة tosyl مجموعة مغادرة سهلة . نلاحظ تفاعل الكحول مع tosyl chloride لينتج alkyl tosylates ( ذرات الاوكسجين اصبحت ثلاثة ولفظ الكلوريد والبروتون على شكل HCl // كذلك تكوين الـ tosylate لا يحتوي اصرة C-O لذلك يتم الابقاء على المركز الكيرالي // تفاعل alkyl tosylates هو نفس هاليدات الالكيل .

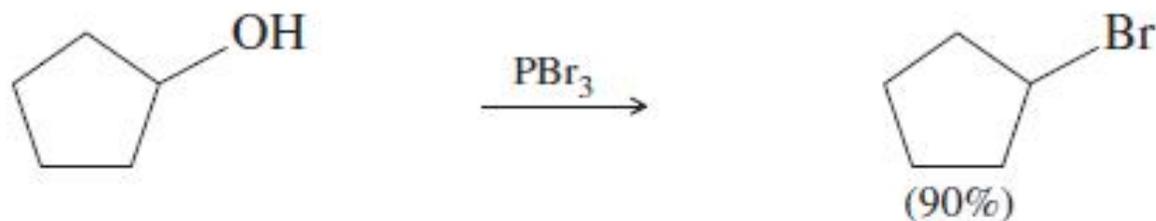
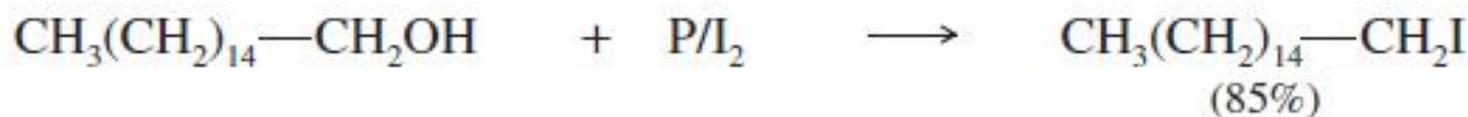
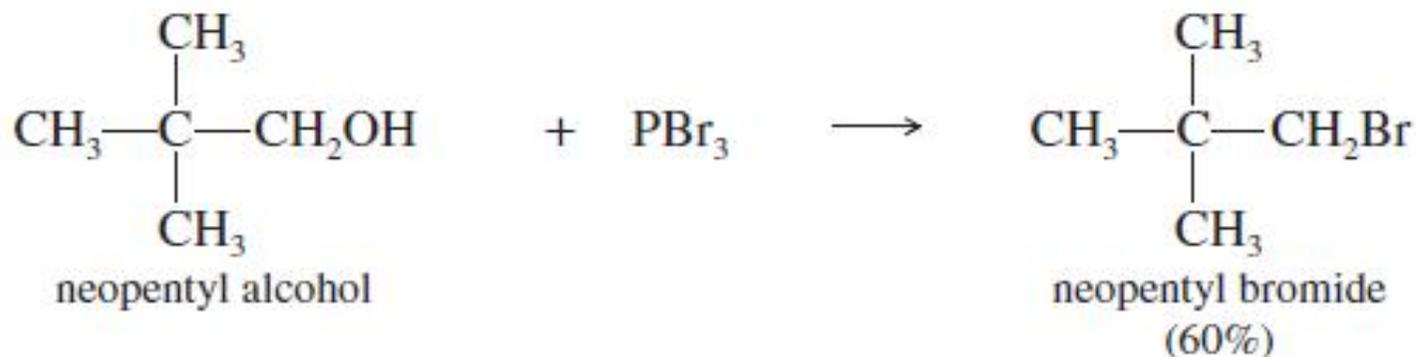
# Stereochemical Uses of Tosylates

## استخدامات الكيمياء الفراغية للتوسيلات

- ❑ The  $S_N2$  reaction of an alcohol via a tosylate, produces inversion at the chirality center.
- ❑ The  $S_N2$  reaction of an alcohol via an alkyl halide proceeds with two inversions, giving product with same arrangement as starting alcohol.



- ينتج تفاعل  $S_N2$  للكحول عبر التوسيلات انقلاباً في المركز الكيرالي . حيث  $R$  دوران الذرة الكيرالية مع عقرب الساعة و  $S$  هو دوران الذرة الكيرالية عكس عقرب الساعة .
- يتواصل تفاعل  $S_N2$  للكحول عبر هاليد ألكيل بانقلابين ، مما يعطي ناتجاً بنفس الترتيب مثل كحول البدء .

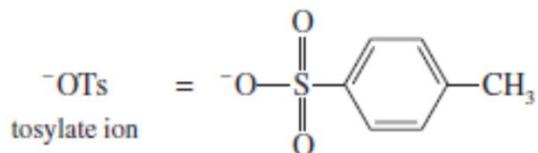
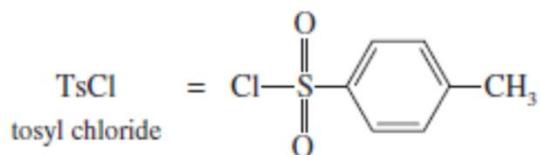
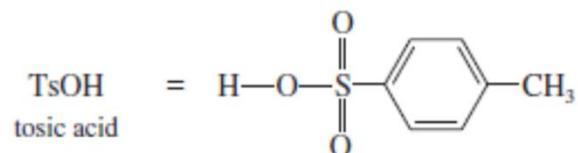
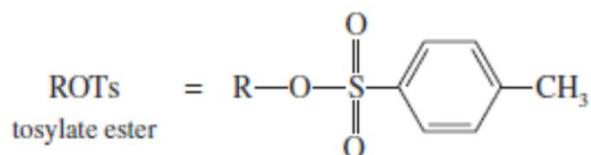
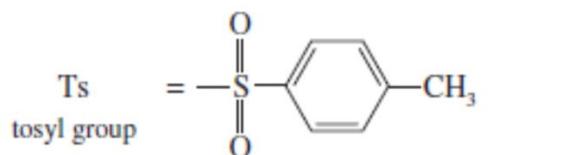


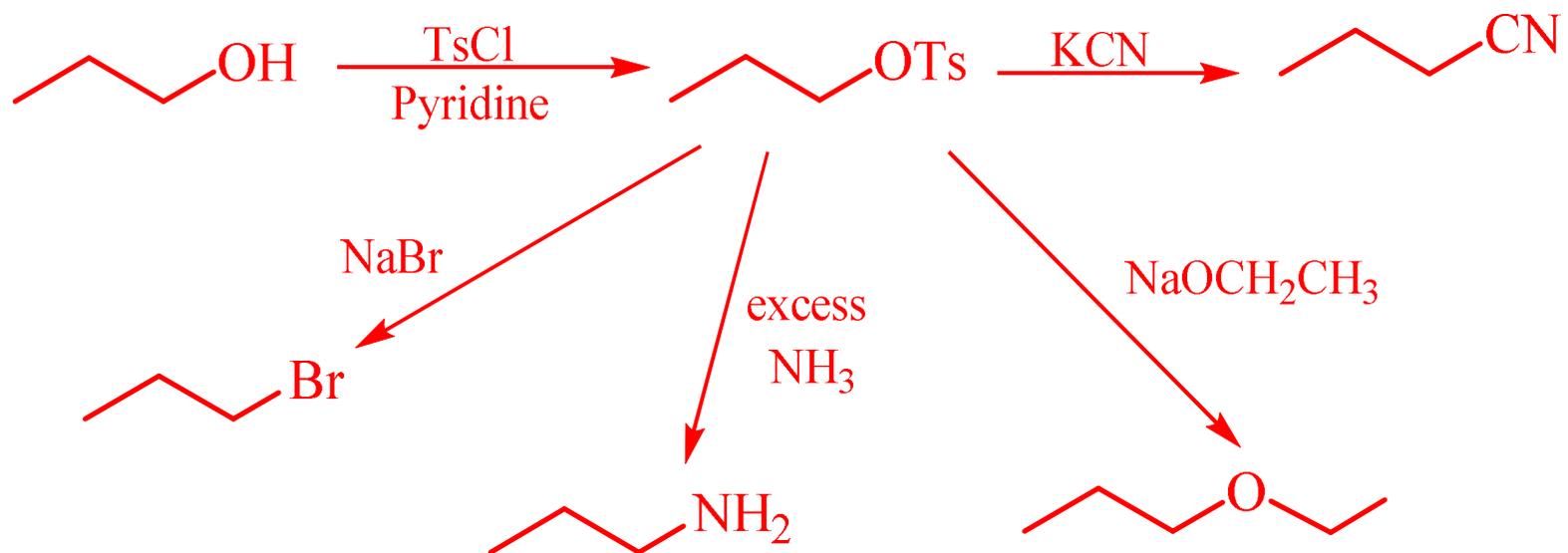
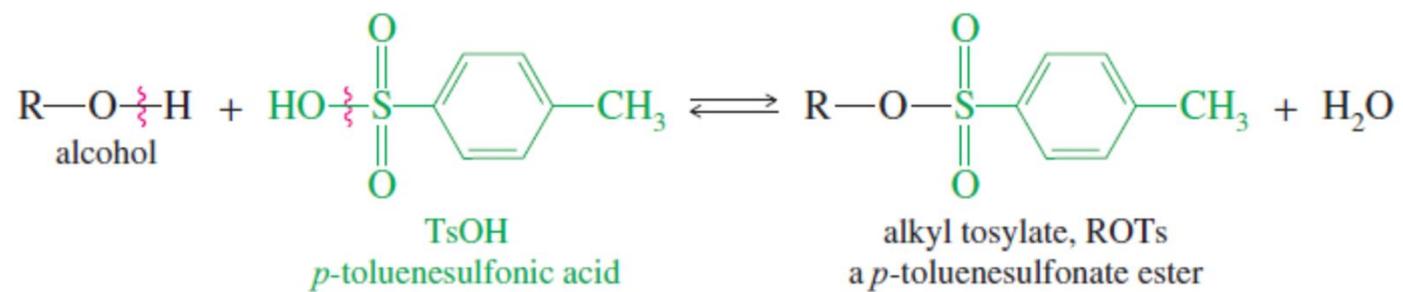
تنتج هاليدات الفوسفور نواتج جيدة لهاليدات الألكيل الأولية والثانوية ، لكن لا شيء يعمل بشكل جيد مع الكحول الثالثي . هاليدات الفوسفور المستخدمة في أغلب الأحيان هي  $\text{PBr}_3$  ومزيج الفوسفور/ اليود. غالبًا ما يكون ثلاثي بروميد الفوسفور أفضل كاشف لتحويل كحول أولي أو ثانوي إلى بروميد الألكيل ، يعتبر مزيج الفوسفور واليود أحد أفضل الكواشف لتحويل الكحول الأولي أو الثانوي إلى يوديد الألكيل. بالنسبة لتركيب كلوريد الألكيل ، توضح الأمثلة اعلاه تحويل الكحولات الأولية والثانوية إلى بروميدات ويوديد عن طريق المعالجة بـ  $\text{PBr}_3$  و  $\text{P/I}_2$  . وعند اضافة الالكوكسايد ينتج الايثر في حالة برميد الفسفور او التوسيلات .

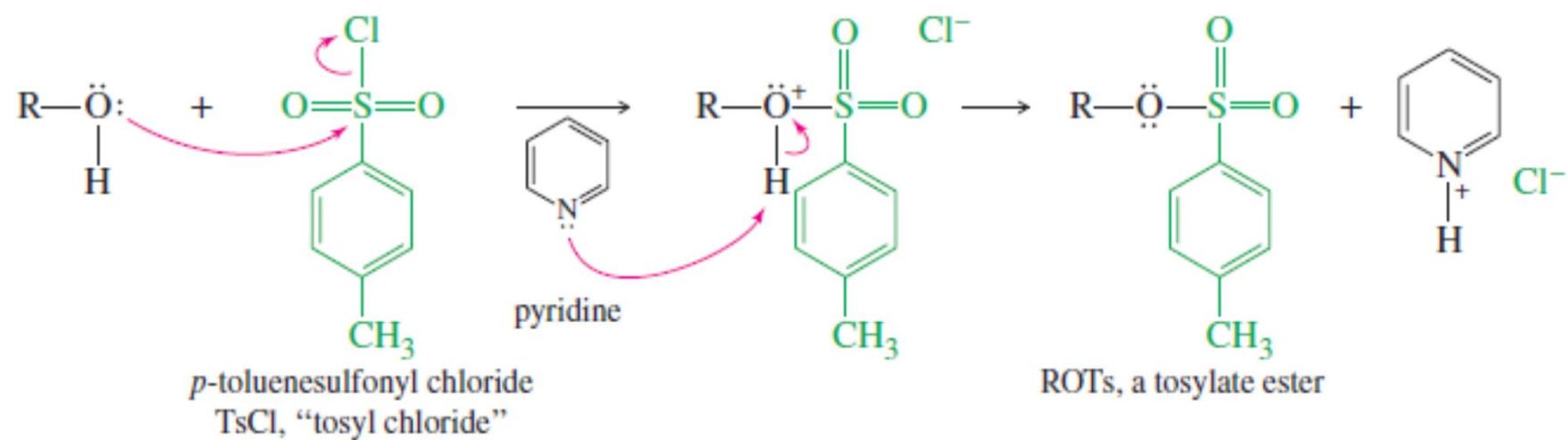
## مثال

Show how you would convert propan-1-ol to the following compounds using tosylate intermediates. You may use whatever additional reagents are needed.

وضح كيف يمكنك تحويل propan-1-ol إلى المركبات التالية باستخدام الوسيطيات tosylate ، يمكنك استخدام أي كواشف إضافية مطلوبة.





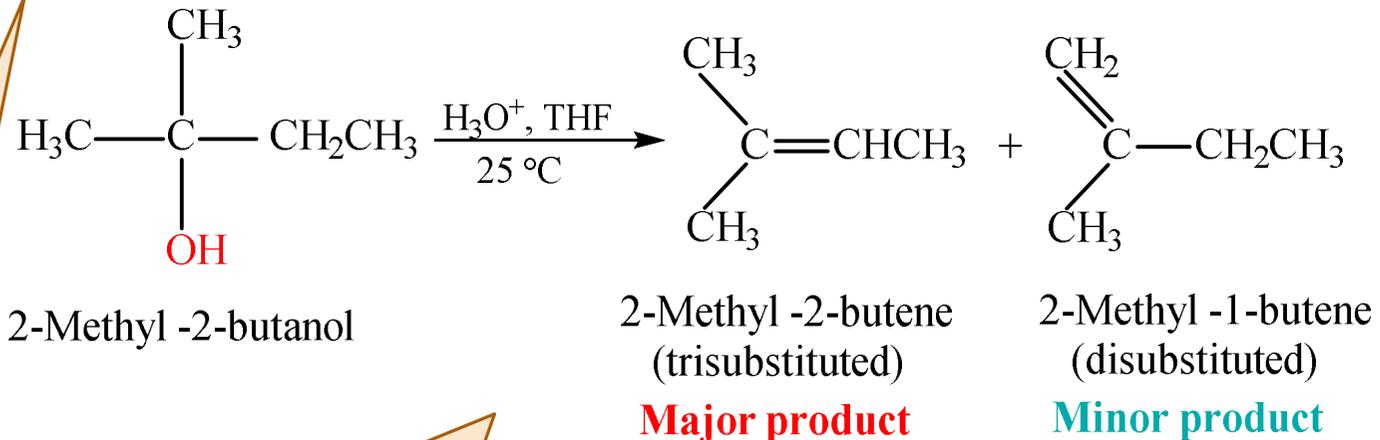


# Acid-Catalyzed Dehydration

## انتزاع الماء بالمحفز (العامل المساعد) الحامضي

- Tertiary alcohols are readily dehydrated with acid.
- Secondary alcohols require severe conditions (75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 °C) - sensitive molecules don't survive.
- Primary alcohols require very harsh conditions – impractical.
- Reactivity is the result of the nature of the carbocation intermediate.

انتزاع الماء من الكحولات  
الثالثية يتبع ميكانيكية  
الحذف الاولى  
Elimination 1  
الذي يتبع قاعدة زايتسيف  
على أن الناتج الاكثر  
للالكين هو الاكثر ثباتا".  
لاحظ الناتج الاكثر  
(المكتوب بالاحمر).  
وهناك طرق أخرى  
لانتزاع الماء . تتعرف  
عليها مستقبلا".

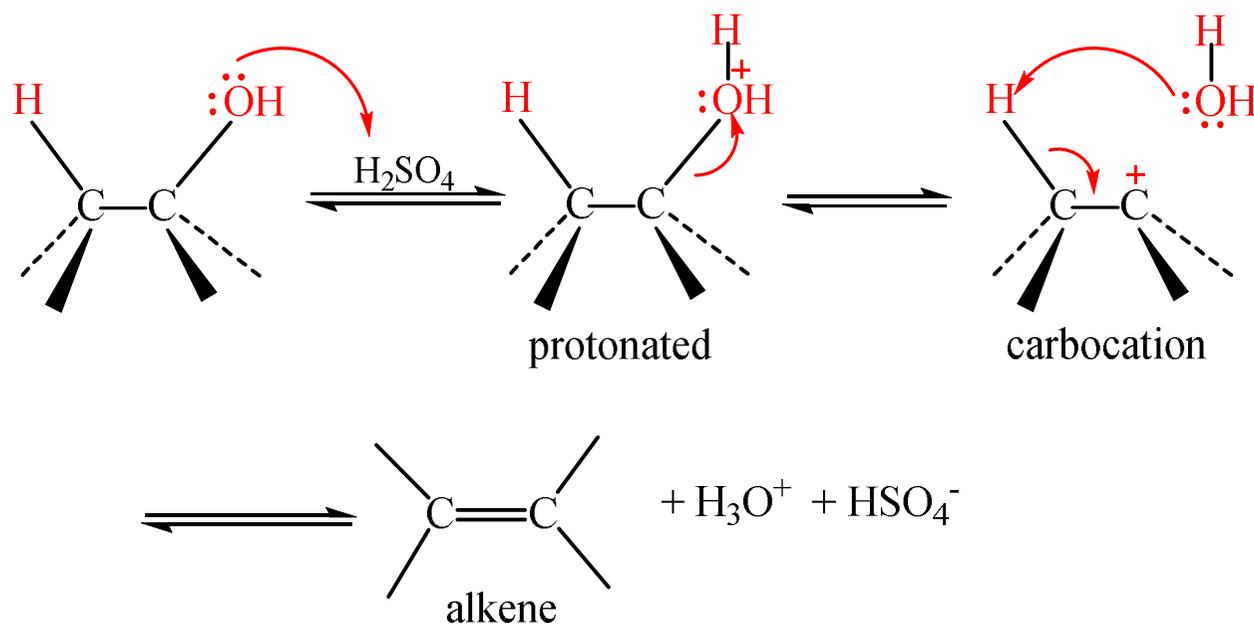


يتم أنتزاع الماء من الكحولات الثالثية بسهولة وبسرعة // بينما الكحولات الثانوية تستلزم ظروفًا قاسية منها تركيز عالي من الحامض ودرجات حرارة تصل الى 100 °C وفي هكذا ظروف لن يتبقى شيئًا من الجزيئات الحساسة// كذلك الكحولات الأولية تستلزم ظروفًا جدا قاسية يصعب إجراءها عمليا". لذلك التفاعلية هي نتيجة الى طبيعة ايون الكاتايون في الحالة الوسطية.

# Dehydration of Alcohols to Yield Alkene

## أنتزاع الماء من الكحولات لإنتاج الألكينات

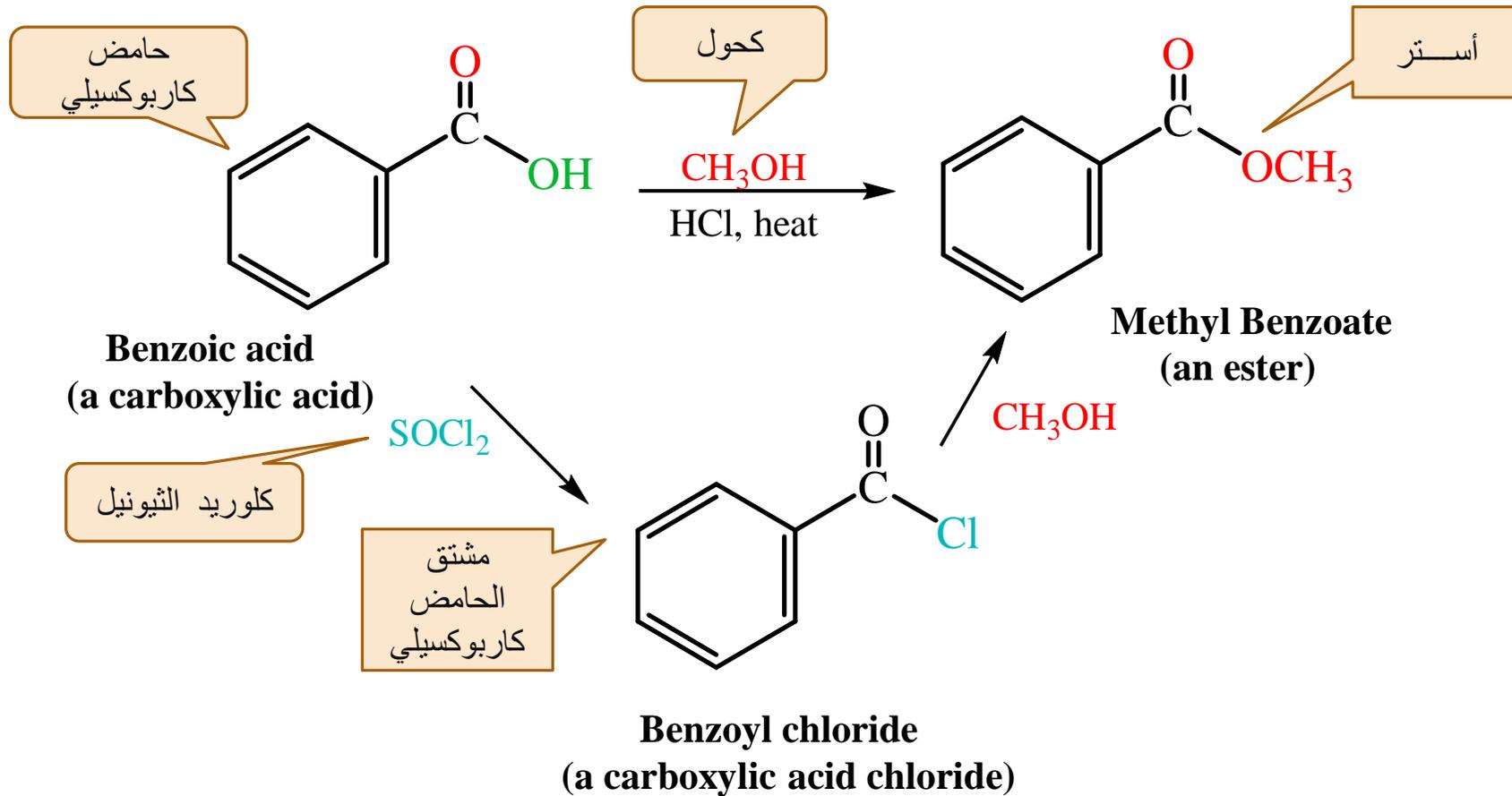
- ❖ The general reaction: forming an alkene from an alcohol through loss of O-H and H (hence dehydration) of the neighboring C-H to give  $\pi$  bond.
- ❖ Specific reagents are needed.



التفاعل العام : لتكوين الالكين من الكحولات من خلال فقدان OH و H على شكل جزيئة ماء ( عندئذ لم يعد الكحول متميئا" . الاصره C-H القريبة من ذرة الكربون التي جرى حذف الماء منها سوف تعطي اصرة باي (الاصره المزدوجة) . تفاعل الحذف طبعاً يحتاج لكواشف نوعية . وسبق ان ذكرنا أن هناك طرق اخرى للحذف تستخدم فيها كواشف نوعيه بدلا" من حامض الكبريتيك وبميكانيكية الحذف الثانية بأستخدام حامض لويس  $\text{POCl}_3$  كلوريد الفوسفوريل والبريدين . وأيضاً يتبع قاعدة زائتسيف .

# Conversion of Alcohols into Ester

## تحويل الكحولات الى أسترات

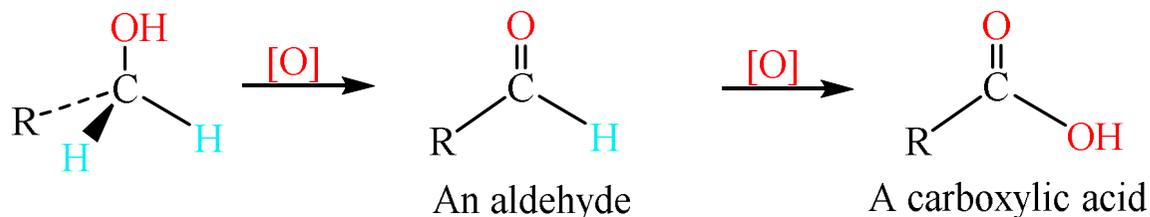


# Oxidation of Alcohols

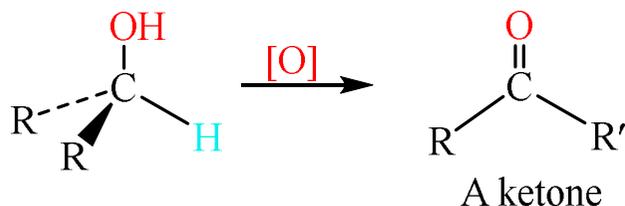
## أكسدة الكحولات

- Can be accomplished by inorganic reagents, such as  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ , and  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  or by more selective, expensive reagents.

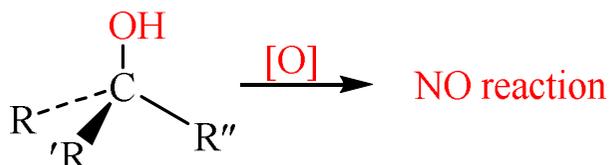
### Primary alcohol



### Secondary alcohol



### Tertiary alcohol



يمكن أنجاز الأكسدة بواسطة الكواشف غير العضوية ، مثل  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{CrO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  أو بواسطة كواشف أكثر انتقائية من الكرومات وثنائي الكرومات والبرمنكنات لكنها باهضة الثمن.... لاحظ.... ان الكحول الأولي يعطي الديهايد ومن ثم حامض كاربوكسيلي (يمكن أكسدته الى الألددهايد مباشرة بطريقة Swern و Dess-Martin ) اما الكحول الثانوي فيعطي الكيتون وبأي طريقة أكسدة ، اما الكحول الثالثي فهو لا يتأكسد. وبالمستقبل او الدراسات العليا يتوسع موضوع الأكسدة وتجد كحول الـ benzylic و كحول الـ allylic ممكن أكسدتهم بالبرمنكنات.

## مثال

Give the structure of the principal product(s) when each of the following alcohols reacts with (1)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ , (2) PCC, (3) DMP, (4)  $\text{NaOCl}$ .

(a) octan-1-ol (b) octan-3-ol (c) 4-hydroxydecanal (d) 1-methylcyclohexanol

أعطي تركيب الناتج (النواتج) الرئيسية عندما الكحوليات التالية تتفاعل مع العوامل المؤكسدة وهي :

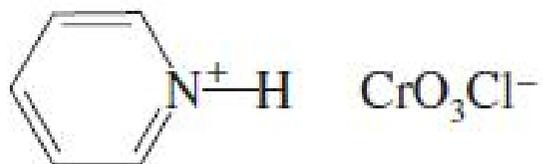
1. حامض الكروميك / حامض الكبريتيك

2. كلوروكرومات البيريدينيوم

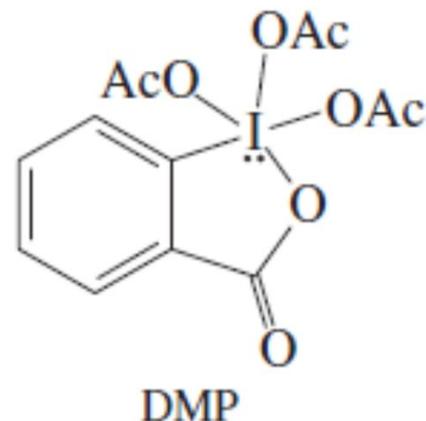
3. عامل اكسده **Dess–Martin periodinane (DMP)**

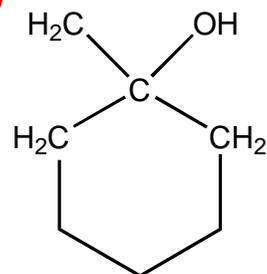
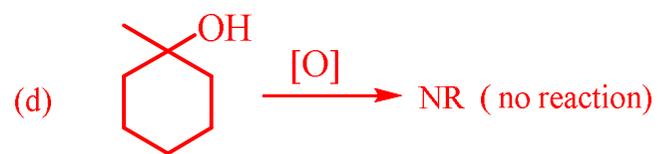
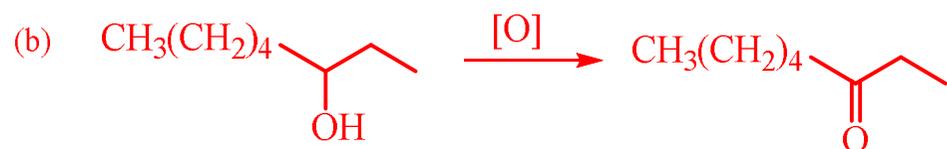
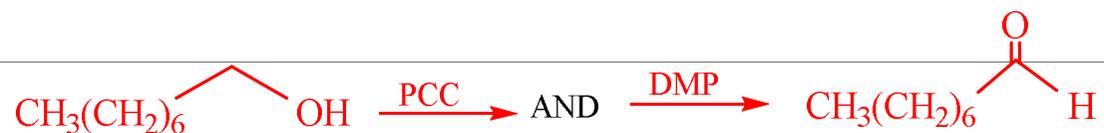
4. هيبوكلوريت الصوديوم

*Pyridinium chlorochromate (PCC):*



$\text{CrO}_3 \cdot \text{pyridine} \cdot \text{HCl}$   
or  $\text{pyH}^+ \text{CrO}_3\text{Cl}^-$



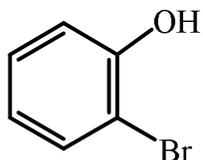


لاحظ الاختلافات بين الكحولات الاولية والثانويه والثالثية

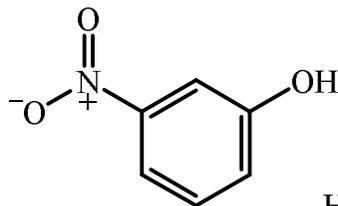
## Names of Phenols تسمية الفينولات

تركيب الفينول يحوي حلقة بنزين ، التعابير أورثوا- بارا- ميتا (1،2- ثنائي التعويض )... الخ غالبا ما تستخدم بالتسمية الشائعة . أدناه امثلة لتوضيح التسمية النظامية والشائعة.

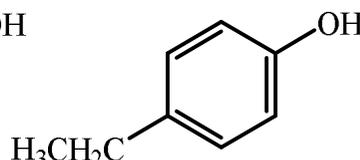
Because the phenol structure involves a benzene ring, the terms *ortho* (1,2-disubstituted), *meta* (1,3-disubstituted), and *para* (1,4-disubstituted) are often used in the common names. The following examples illustrate the systematic names and the common names of some simple phenols.



IUPAC name: 2-bromophenol  
common name: *ortho*-bromom phenol



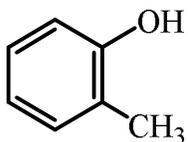
IUPAC name: 3-nitrophenol  
common name: *meta*-nitrophenol



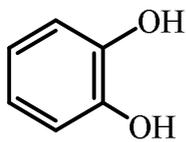
IUPAC name: 4-ethylphenol  
common name: *para*-ethylphenol

The methylphenols are called *cresols*, while the names of the benzenediols are based on their historical uses and sources rather than their structures. We will generally use the systematic names of phenolic compounds.

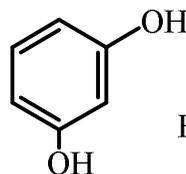
هنا امثلة  
للفينولات الـ  
diol



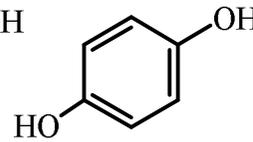
IUPAC name: 2-mthylphenol  
common name: *ortho*-cresol



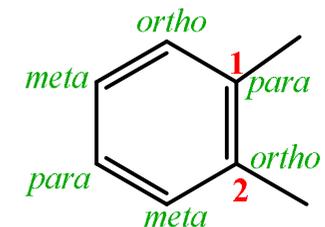
IUPAC name: benzene-1,2-diol  
common name: catechol



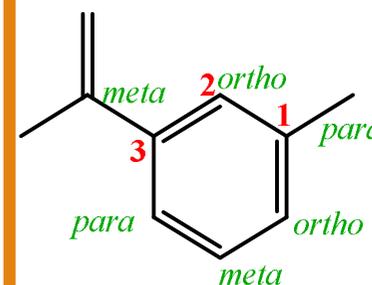
IUPAC name: benzene-1,3-diol  
common name: resorcinol



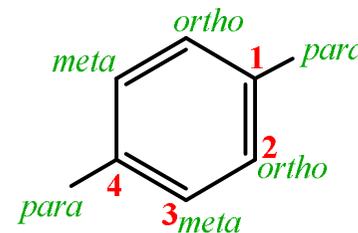
IUPAC name: benzene-1,4-diol  
common name: hydroquinone



*ortho* (1,2-disubstituted)



*meta* (1,3-disubstituted)

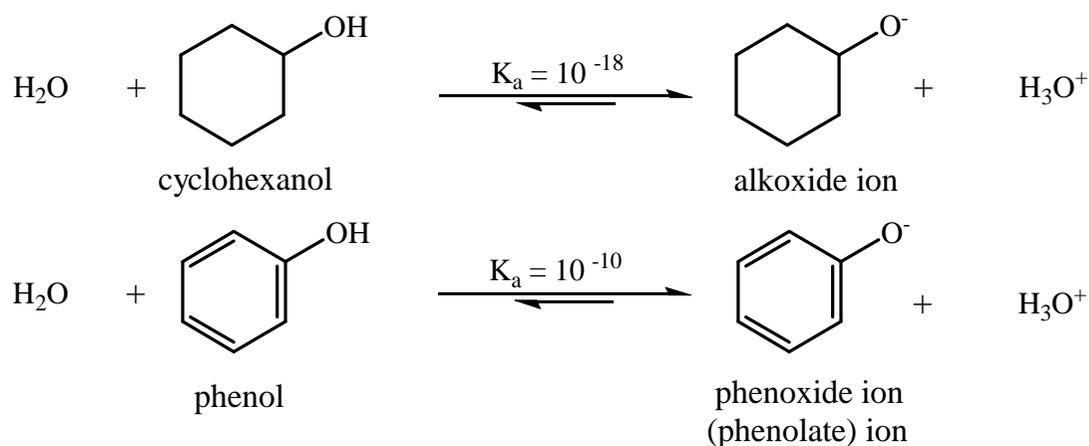


*para* (1,4-disubstituted)

# Acidity of Phenols

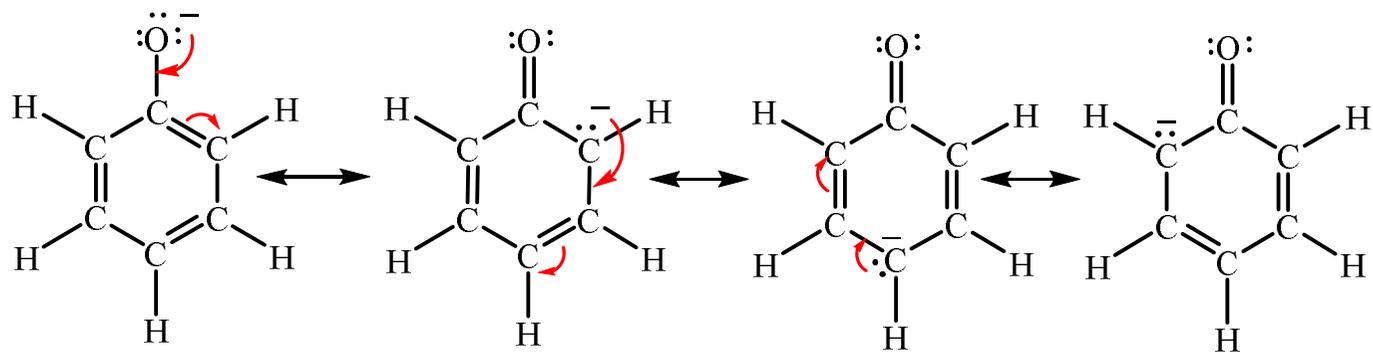
## حامضية الفينولات

- ❖ Phenol is nearly 100 million  $10^8$  times more acidic than cyclohexanol.
- ❖ **Why????**
- ❖ There must be something special about phenol that makes it unusually acidic. The phenoxide ion is more stable than a typical alkoxide ion because the negative charge is not confined to the oxygen atom but is delocalized over the oxygen and three carbon atoms of the ring.

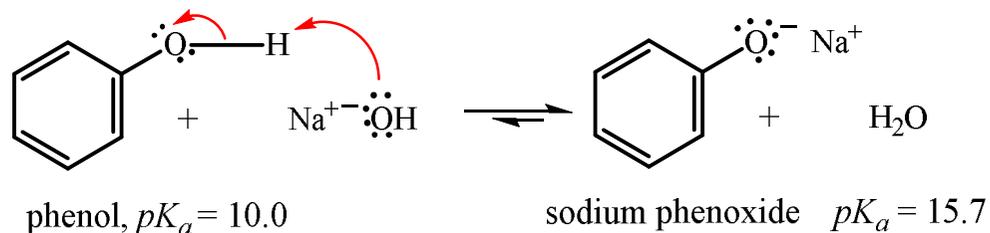
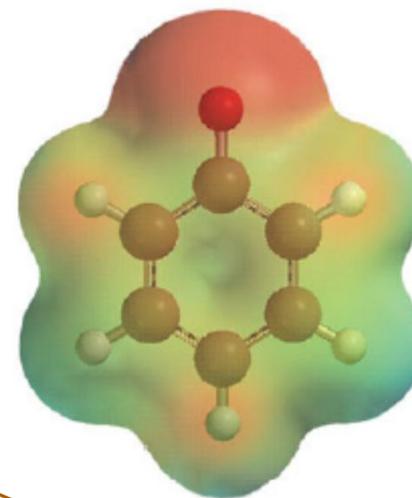


الفينول هو أكثر حامضية من السايكلوهيكسانول بما يقرب 100 مليون مرة..... لماذا؟؟؟؟

يجب أن يكون هناك شيء مميز يجعل الفينول حامضياً بشكل غير عادي. يعتبر أيون الفينوكسيد أكثر ثباتاً من أيون ألكوكسايد النموذجي ، لأن الشحنة السالبة لا تقتصر وجودها على ذرة الأوكسجين فقط بل على ثلاث ذرات كربون في الحلقة ( الاواصر المزدوجة). راجع الحالات الرنينية للفينوكسايد في السلايد القادم



Phenoxide anions are prepared simply by adding the phenol to an aqueous solution of sodium hydroxide or potassium hydroxide. There is no need to use sodium or potassium metal. Phenol was once called *carbolic acid* because of its ability to neutralize common bases.

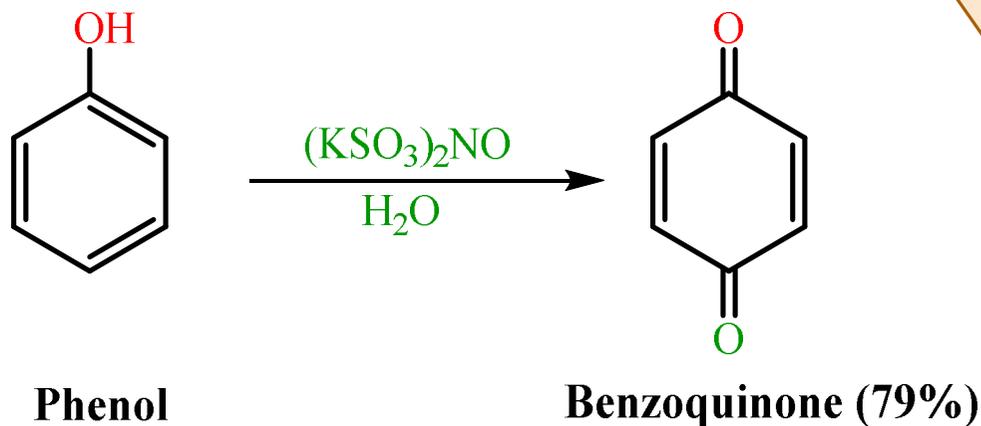


يتم تحضير أنيون الفينوكسايد ببساطة عن طريق إضافة الفينول إلى محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم. ولا حاجة لاستخدام معدن الصوديوم أو البوتاسيوم. كان يطلق على الفينول اسم حمض الكربوليك بسبب قدرته على تعادل القواعد الشائعة.

# Reactions of Phenols

## تفاعلات الفينولات

- ❖ The hydroxyl group is a strongly activating, making phenols substrates for electrophilic halogenation, nitration, sulfonation, and Friedel–Crafts reactions.
- ❖ Reaction of a phenol with strong oxidizing agents yields a quinone.
- ❖ Fremy's salt  $[(\text{KSO}_3)_2\text{NO}]$  works under mild conditions through a radical mechanism.



مجموعة الهيدروكسيل هي نشطة بقوة ، وتجعل من الفينولات كمادة متفاعله مع تفاعلات الهلجنة والنترتة والسلفنة وأيضاً " تفاعلات فريدل-كرافت. تفاعل الفينول مع عامل أكسدة قوي سوف ينتج الكينون أو الكوينون . يعمل ملح فريمي ( أو ملح آدموند فريمي وهذا الملح من العوامل المؤكسدة القوية) تحت ظروف معتدلة من خلال ميكانيكية الجذور الحرة .

الكيمياء العضوية – المرحلة الثانية

امحاضره الثالثه – قسم الكيمياء  
كلية التربية للعلوم الصرفة  
جامعة الانبار

الأستاذ المساعد الدكتور علي سامي أسماعيل

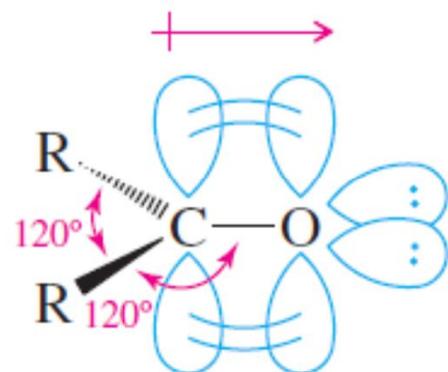
# Ketones and Aldehydes      الكيتونات والالديهيدات

## Carbonyl Compounds      مركبات الكاربونيل

### Common Classes of Carbonyl Compounds

Class	General Formula	Class	General Formula
ketones	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	aldehydes	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
carboxylic acids	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	acid chlorides	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	amides	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

## Carbonyl Structure تركيب الكربونيل

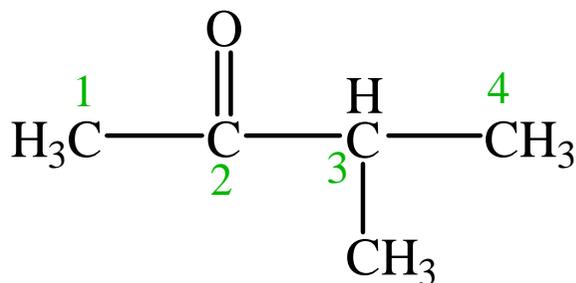


	<i>length</i>	<i>energy</i>
ketone C=O bond	1.23 Å	745 kJ/mol (178 kcal/mol)
alkene C=C bond	1.34 Å	611 kJ/mol (146 kcal/mol)

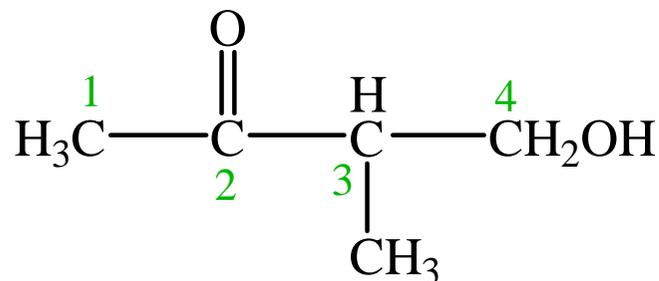
- ❖ Carbon is  $sp^2$  hybridized.
- ❖ C=O bond is shorter, strong, and more polar than C=C bond in alkenes.

الكربون هو تهجين  $sp^2$   
الاصره  $C=O$  هي الاقصر ، الاقوى والاكثر استقطابا" من  
اصرة  $C=C$  في الالكينات

## Ketone Nomenclature تسمية الكيتون



**3-methyl-2-butanone**



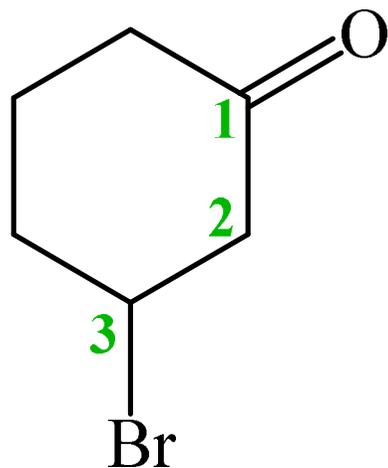
**4-hydroxy-3-methyl-2-butanone**

- ❖ Number the chain so that carbonyl carbon has the lowest number.
- ❖ Replace the alkane *-e* with *-one*.



❖ قم بترقيم السلسلة بحيث يحتوي الكربونيل على أقل عدد.  
❖ أستبدال الالكان *-e* مع *-one*.

## Ketone Nomenclature(Continued) تکملة تسمية الكيتون



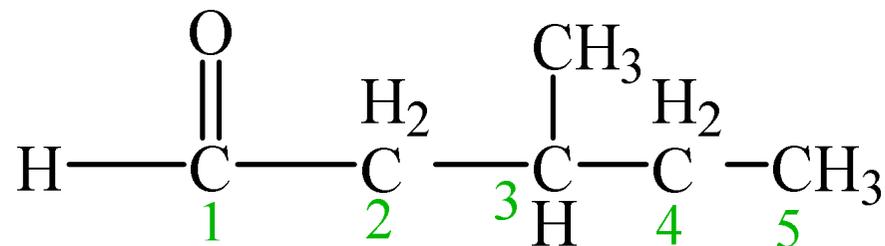
**3-bromocyclohexanone**

□ For cyclic ketones, the carbonyl carbon is assigned the number 1.

□ للكيتونات الحلقية ، ذرة كاربون مجموعة الكربونيل تعلم بالرقم 1.

## Aldehydes Nomenclature

## تسمية الأليهايد



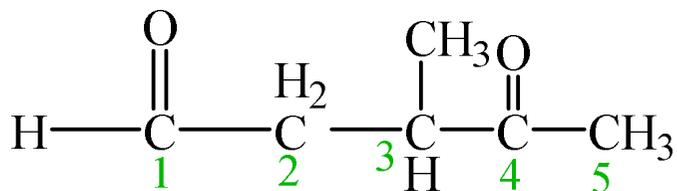
### 3-methylpentanal

- ❖ The aldehyde carbon is number 1.
- ❖ IUPAC: Replace *-e* with *-al*.

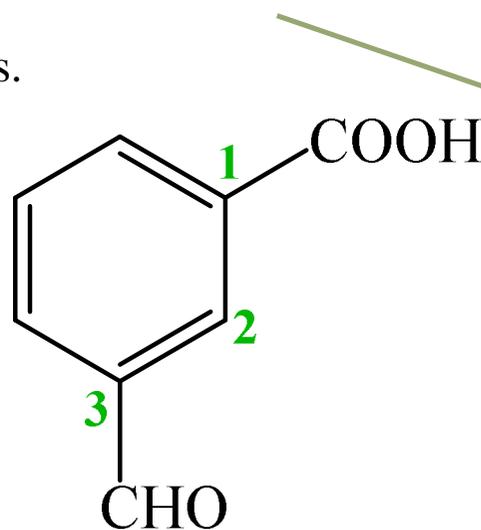
❖ ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل للأليهايد تأخذ رقم 1.  
❖ أستبدال الالكان -e مع -al .

## Carbonyl as Substituent مجموعة الكربونيل كـ مجموعة معوضة

- On a molecule with a higher priority functional group, a ketone is an oxo and an aldehyde is a formyl group.
- Aldehydes have a higher priority than ketones.



**3-methyl-4-oxopentanal**



**3-formylbenzoic acid**

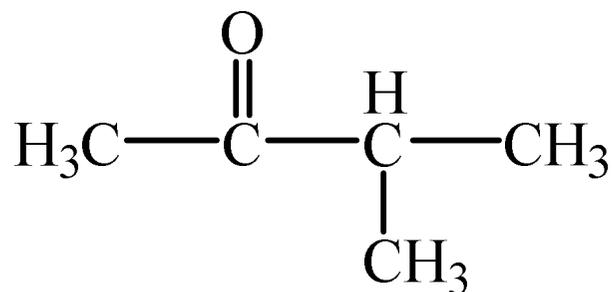
➤ في جزيء ذي مجموعة وظيفية ذات أولوية أعلى ، يكون الكيتون عبارة عن أوكسو والألدهيد عبارة عن مجموعة فورميل.

➤ الألهيدات لها أولوية أعلى من الكيتونات.

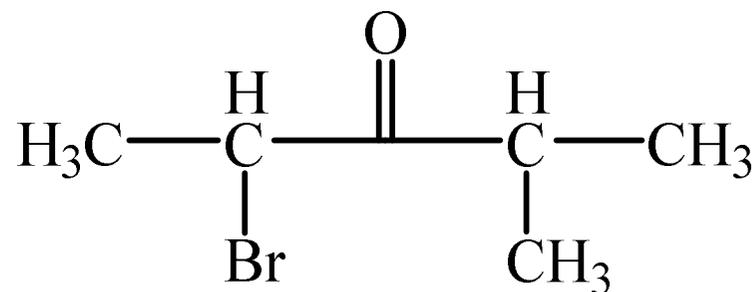
## Common Names for Ketones الأسماء الشائعة للكيتونات

- Named as alkyl attachments to  $-C=O$ .
- Use Greek letters instead of numbers.

○ سميت كما الكيل مندمج مع مجموعة الكربونيل  
○ استخدم الأحرف اليونانية بدلا " من الأرقام .



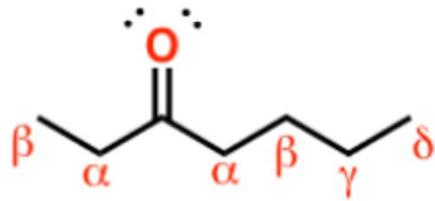
**methyl isopropyl ketone**



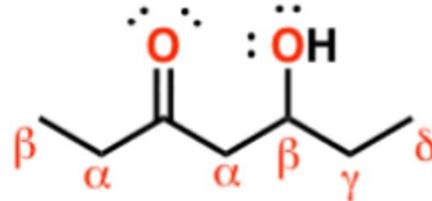
**$\alpha$ - bromoethyl isopropyl ketone**

أمثلة وإيضاح حول الأحرف اليونانية في تسمية الكيتونات

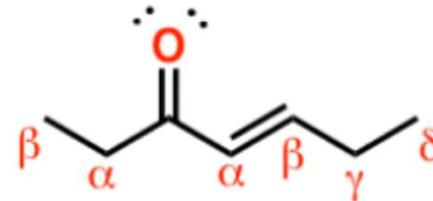
## أمثلة وإيضاح حول الأحرف اليونانية في تسمية الكيتونات



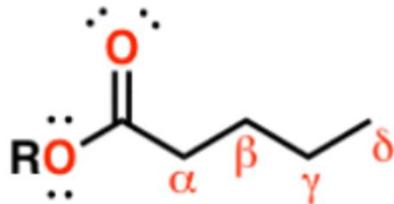
Ketone, with the carbons labelled



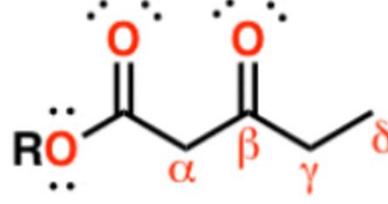
A " $\beta$ -hydroxy ketone"



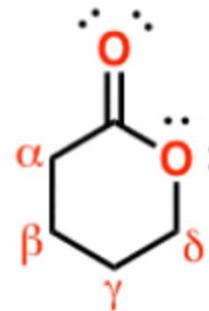
An " $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone"



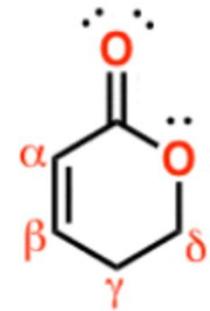
Ester, with the carbons labelled



A " $\beta$ -keto ester"



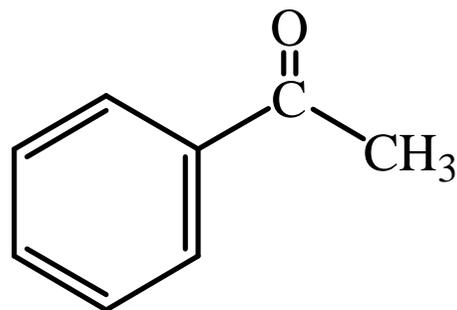
A "lactone"  
(cyclic ester)



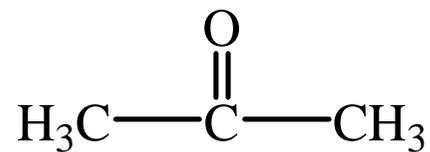
An " $\alpha,\beta$ -unsaturated lactone"

## Historical Common Names

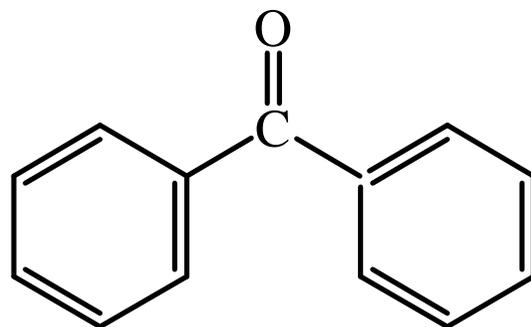
## الأسماء الشائعة التاريخية



**acetophenone**

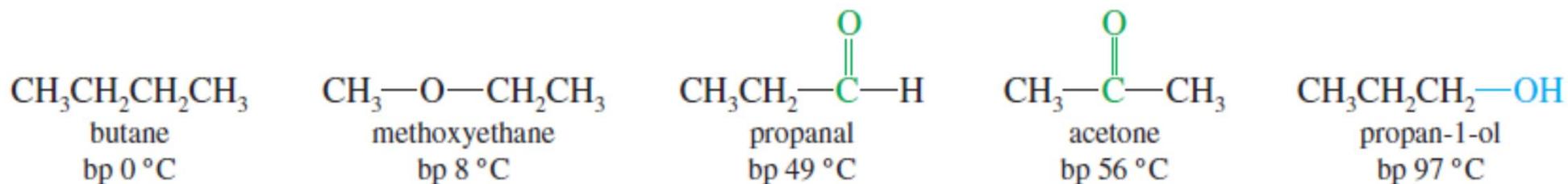


**acetone**



**benzophenone**

## Boiling Points درجات الغليان

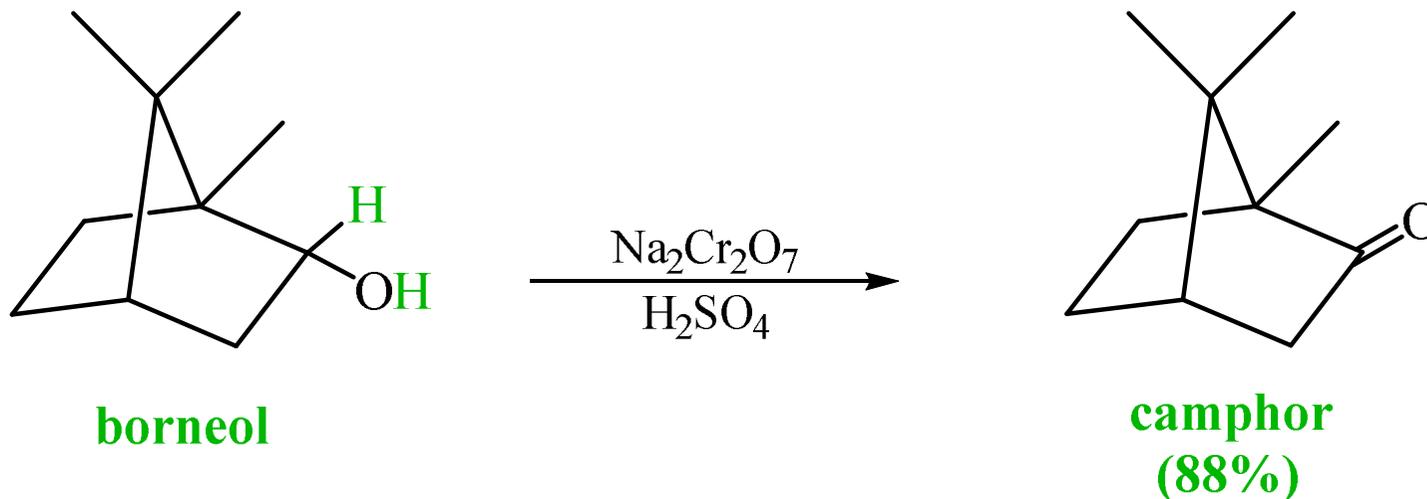


- ✓ Ketone and aldehydes are more polar, so they have a higher boiling point than comparable alkane or ethers.
- ✓ They cannot hydrogen-bond to each other, so their boiling point is lower than comparable alcohol.

- الكيتون والألديهايدات أكثر قطبية ، لذا فإن درجة غليانها أعلى مقارنة ب الألكان أو الإثيرات.
- لذا لا يمكنهم الارتباط ببعضهم البعض بالاصرة الهيدروجينية، لذلك فإن درجة غليانهم أقل مقارنة ب الكحول.

الكتاب الكائنات

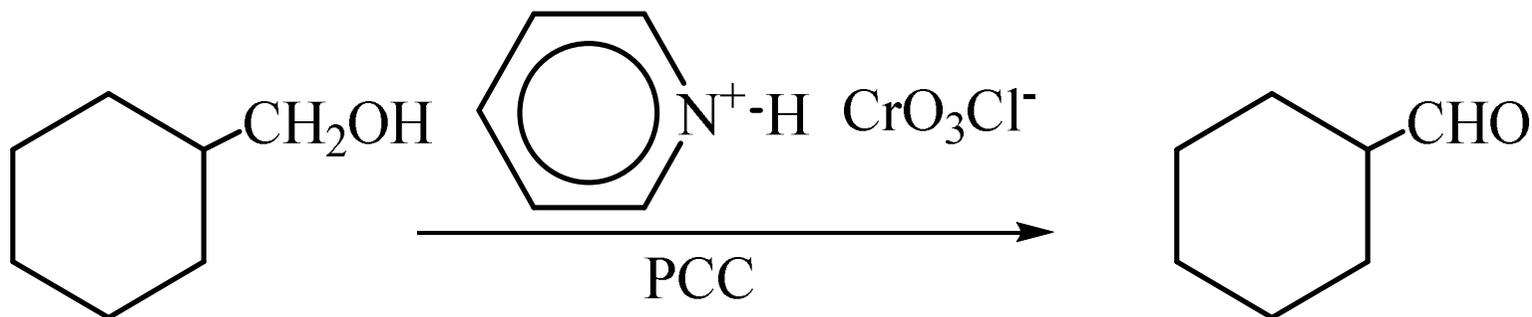
## Oxidation of Secondary Alcohols to Ketone      أكسدة الكحولات الثانوية إلى كيتونات



- Secondary alcohols are readily oxidized to ketones with sodium dichromate ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in sulfuric acid or by potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ).

تتأكسد الكحولات الثانوية بسرعة إلى كيتونات مع ثنائي كرومات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  في حامض الكبريتيك أو برمنكنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$ .

## Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes      أكسدة الكحولات الأولية الى الديهايدات



**cyclohexylmethanol**

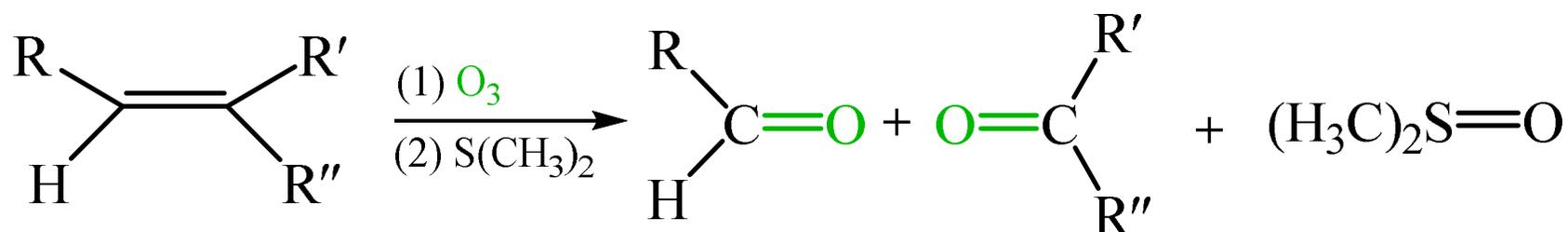
**cyclohexanecarbaldehyde  
(90%)**

❖ Pyridinium chlorochromate (PCC) is selectively used to oxidize primary alcohols to aldehydes.

❖ بيريدينيوم كلورو كرومات (PCC) هو أنقأً يي ويستخدم في اكسدة الكحولات الاولية الى الالديهايدات .

## Ozonolysis of Alkenes

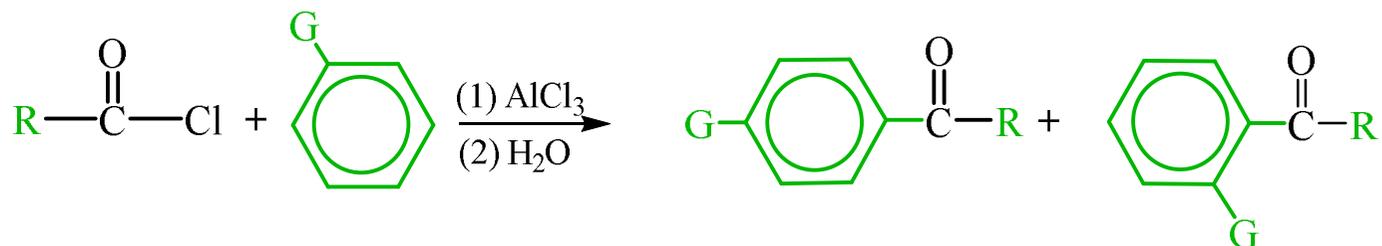
## الأوزنة للألكينات



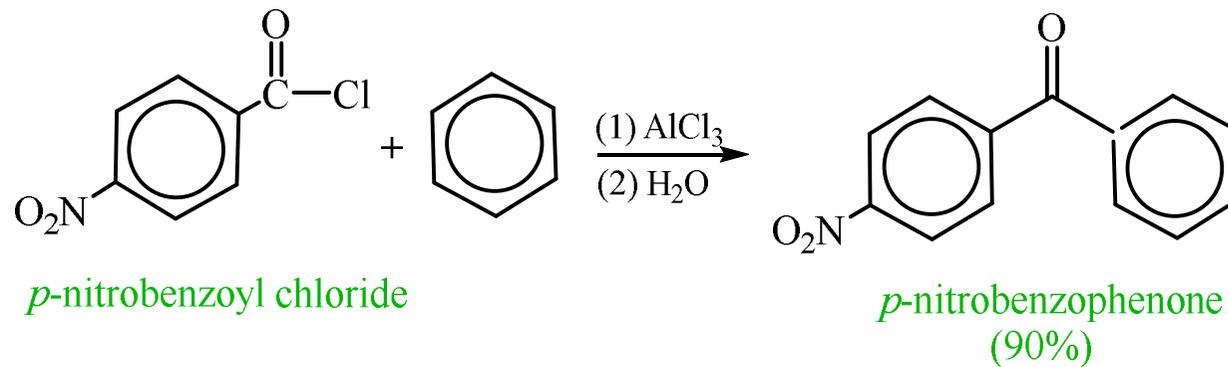
- ❑ The double bond is oxidatively cleaved by ozone followed by reduction.
- ❑ Ketones and aldehydes can be isolated as products.

❖ الأصرة المزوجة يتم انشقاقها بالأكسدة بواسطة الأوزون يتبعها بالاختزال .  
❖ الكيتونات و الألددهيدات بالامكان عزلهما كالكيتونات و الألددهيدات .

## Friedel – Crafts Reaction      تفاعل فريدل – كرافت



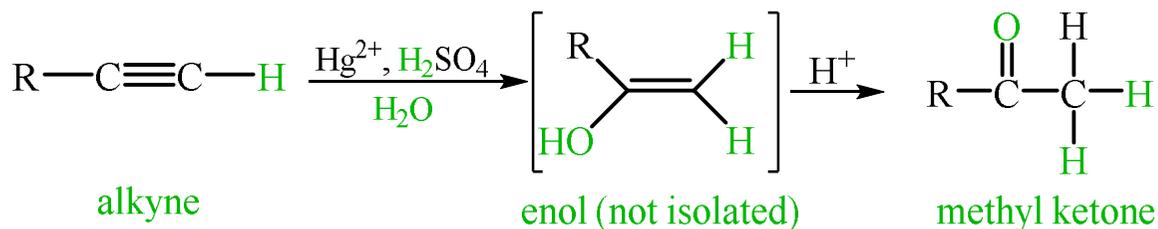
R is alkyl or aryl; G is hydrogen, an activating group, or a halogen



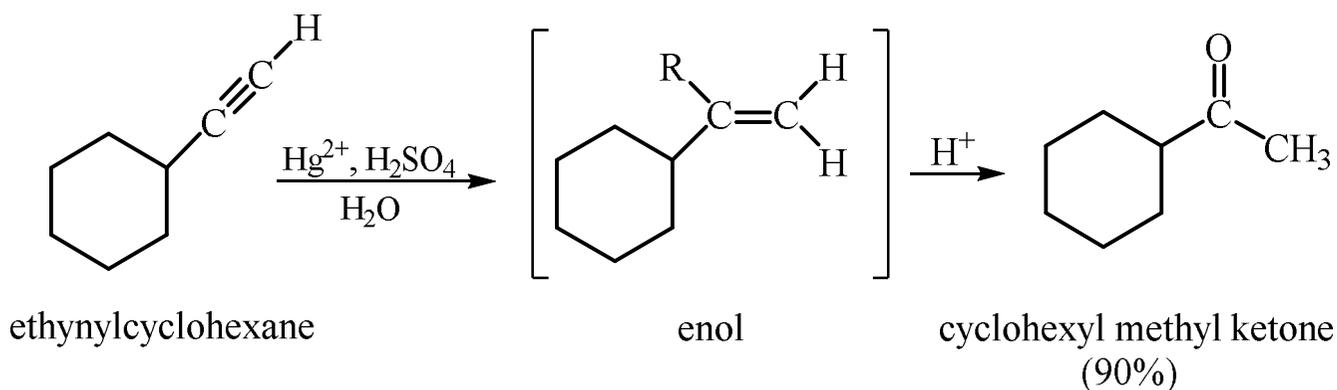
➤ Reaction between an acyl halide and an aromatic ring will produce a ketone.

➤ التفاعل بين هاليد الازيل والحلقة الاروماتية الذي سينتج الكيتون .

# Hydration of Alkyne تميماً الألكاين



*Example*

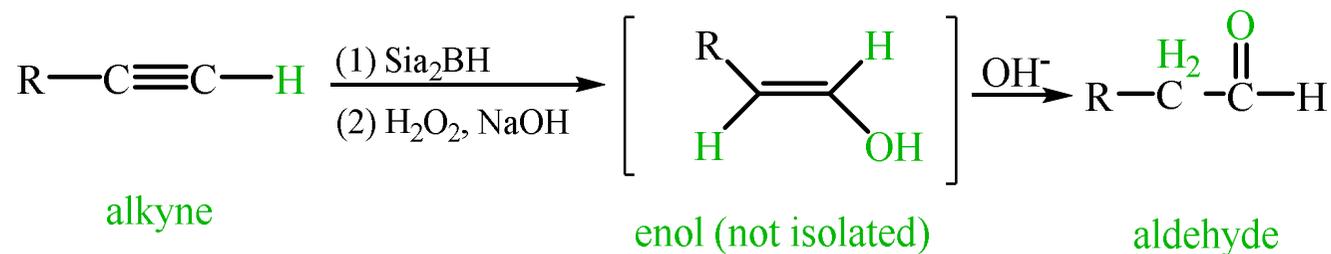


✓ الناتج الابتدائي لتميماً ماركونيكوف هو الاينول، الذي بسرعه يعاني التوتوميرية ويتحول الى صيغة كيتو

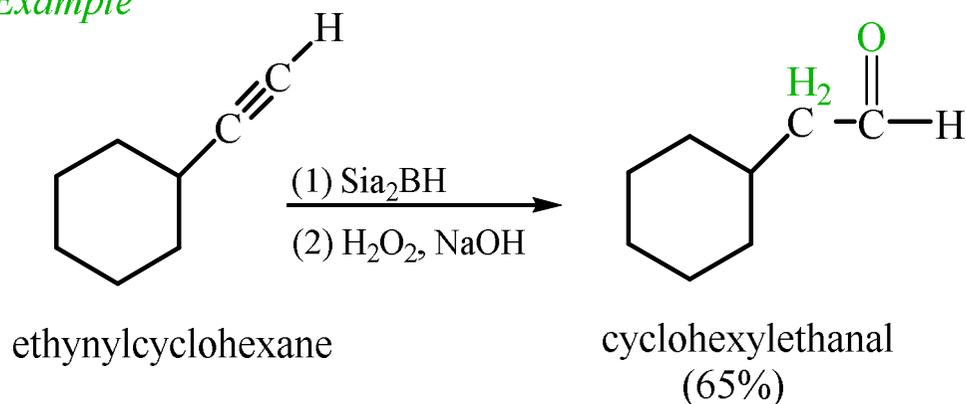
✓ الالكاينات الداخلية بالامكان ان تتميماً، وتكون مخاليط من الكيتونات التي غالباً ما تكون النتيجة.

- ✓ The initial product of Markovnikov hydration is an enol, which quickly tautomerizes to its keto form.
- ✓ Internal alkynes can be hydrated, but mixtures of ketones often result.

# هيدروبورونية - اكسدة الألكاينات Hydroboration - Oxidation of Alkynes



Example



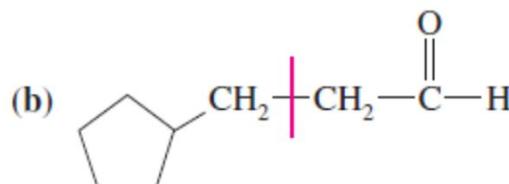
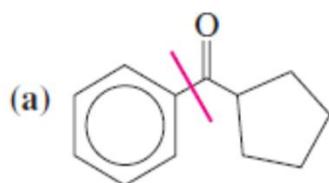
Sia<sub>2</sub>BH  
Di(secondary  
isoamyl)borane,  
called  
*disiamylborane*

- Hydroboration – oxidation of an alkyne gives anti – Markovnikov addition of water across the triple bond.

هيدروبورونية-اكسدة الألكاين يعطي اضافة الماء عكس قاعدة ماركونيكوف عبر الاصرة الثلاثية .

## مثال محلول 1 Solved Problem 1

Show how you would synthesize each compound from starting materials containing no more than six carbon atoms.

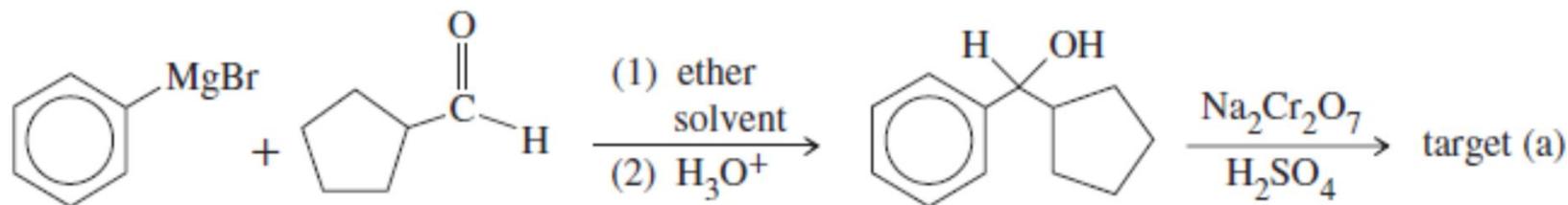


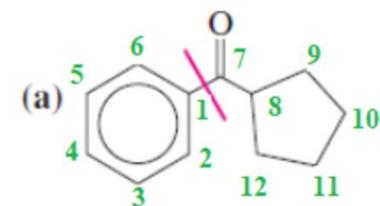
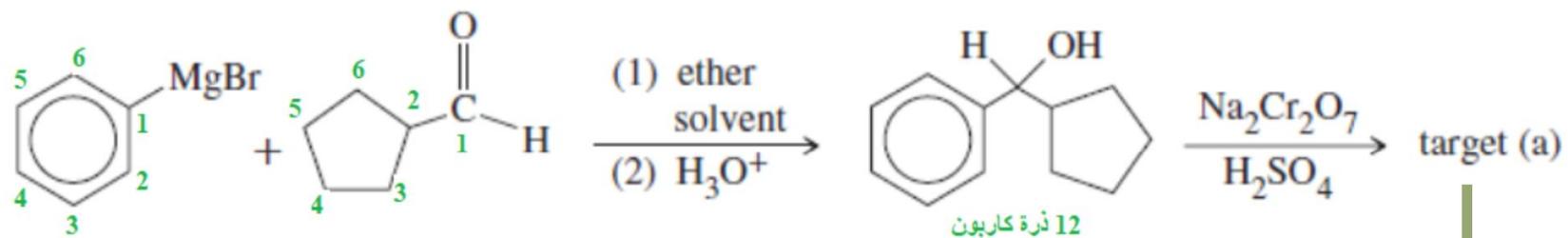
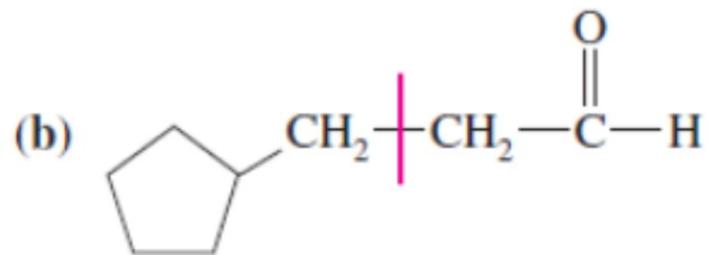
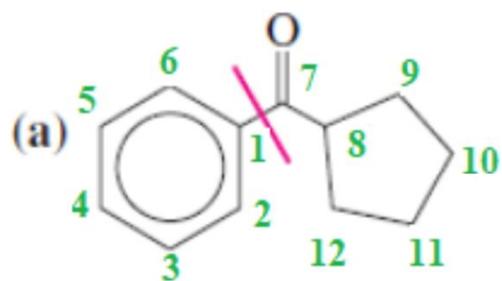
وضح كيف يمكنك تحضير كل مركب من مواد أولية لا تحتوي على أكثر من ست ذرات كربون.

### Solution

(a) This compound is a ketone with 12 carbon atoms. The carbon skeleton might be assembled from two six-carbon fragments using a Grignard reaction, which gives an alcohol that is easily oxidized to the target compound.

(أ) هذا المركب عبارة عن كيتون فيه 12 ذرة كربون. يمكن تجميع الهيكل الكربوني من جزئيتين من ستة كربون باستخدام تفاعل كرينيارد، والذي يعطي كحول يتأكسد بسهولة للمركب المطلوب.

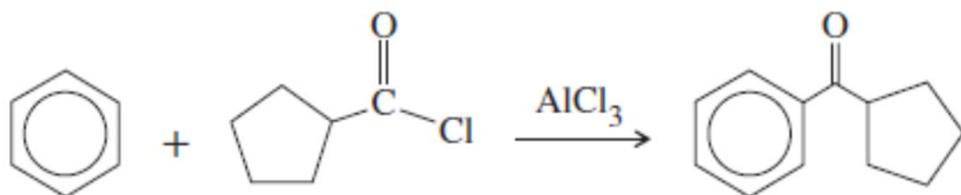




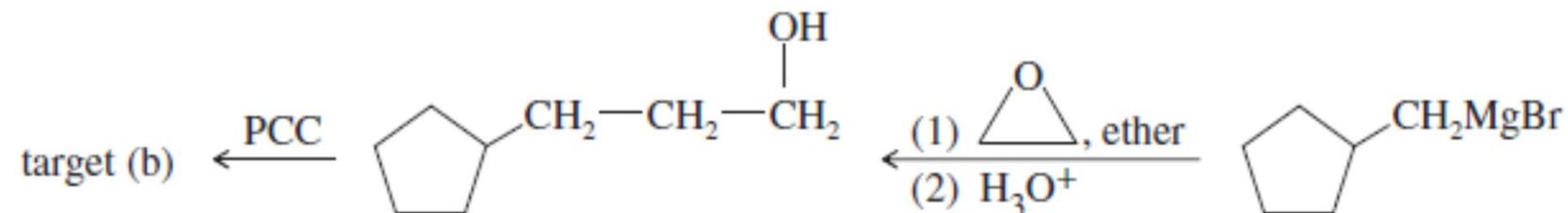
وهناك مسار بديل للمركب المطلوب يتضمن أسيلة فريدل كرافت

An alternative route to the target compound involves Friedel–Crafts acylation.

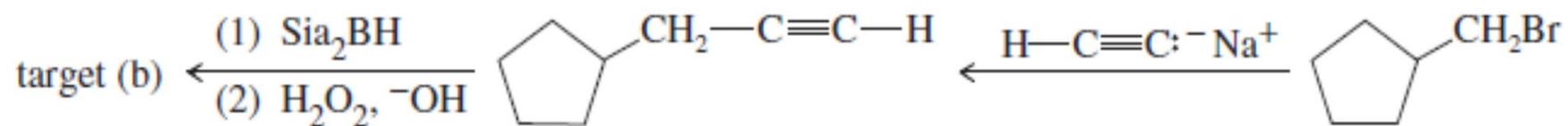
المسار البديل للمركب المطلوب يتضمن أسيلة فريدل كرافت



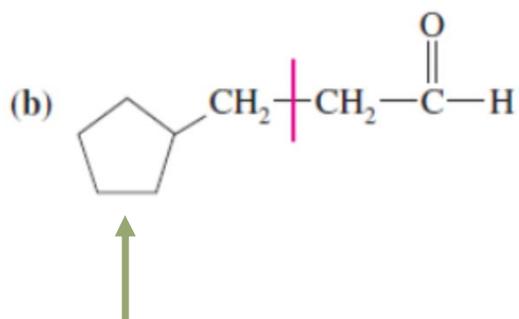
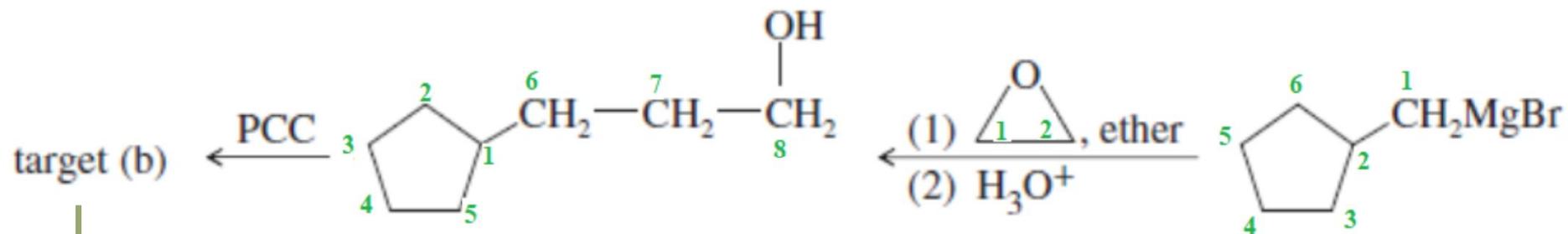
(ب) هذا المركب عبارة عن ألدهايد بثمانتي ذرات كربون. قد يأتي ألدهايد من أكسدة الكحول (ربما ينتج من كاشق كرينيارد) أو الهيدروبورن للألكاين. إذا نحن استخدمنا كاشق كرينيارد، التقييد إلى ستة ذرات كربون يعني أننا بحاجة إلى إضافة ذرتين من الكربون إلى جزء الميثيل سايكلو بينتل، وينتهي بكحول أولي. إضافة كاشق كرينيارد إلى الإيبوكسيد ممكن أن يؤدي إلى ذلك.



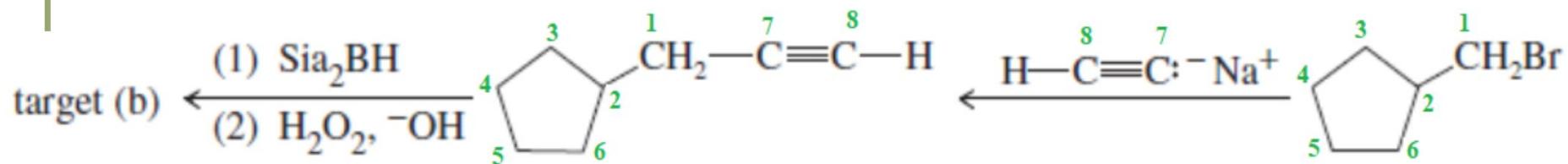
Alternatively, we could construct the carbon skeleton using acetylene as the two-carbon fragment. The resulting terminal alkyne undergoes hydroboration to the correct aldehyde.



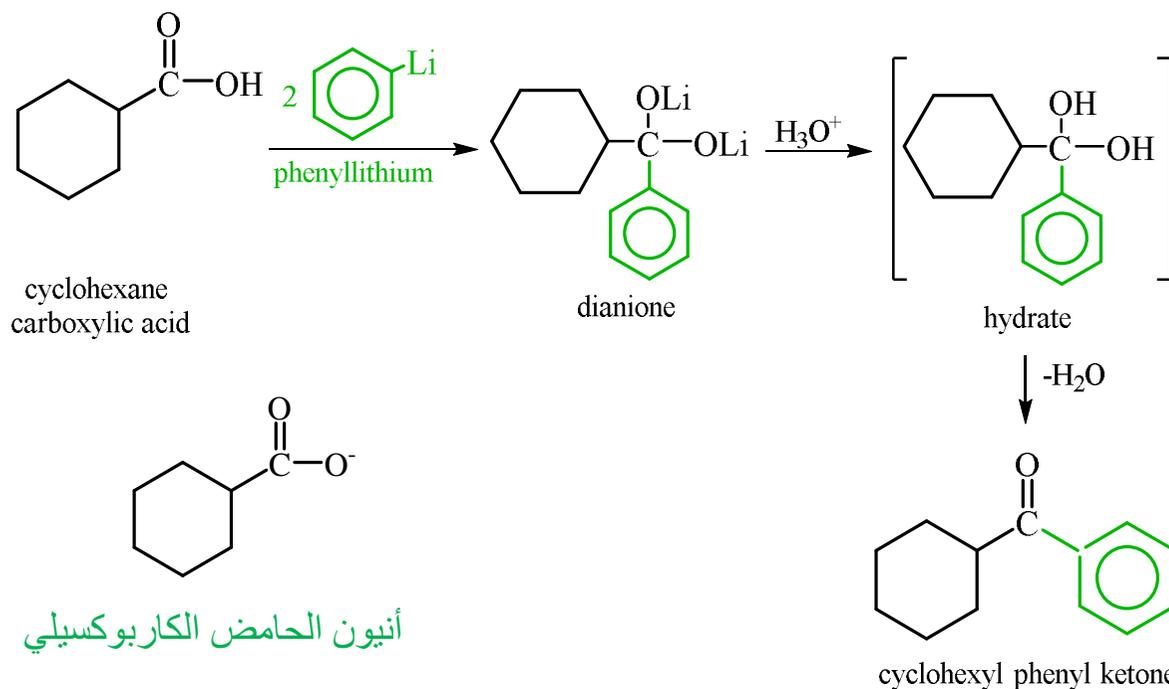
بدلاً من ذلك ، يمكننا بناء الهيكل الكربوني باستخدام الأسيتيلين كشظية ثنائية الكربون. وفيها يعاني الألكاين النهائي الهيدروبورنية ويتحول إلى الأليدهايد الصحيح.



أو



## Synthesis of Ketones from Carboxylic Acids تحضير الكيتونات من الحوامض الكربوكسيلية

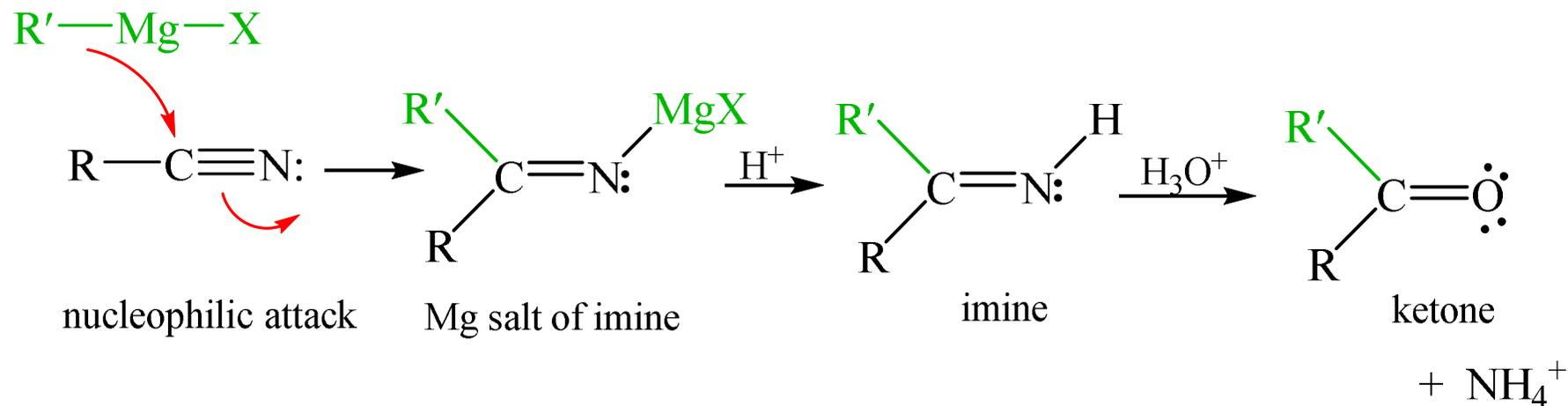


- سيهاجم الليثيوم العضوي الليثيوم على شكل أملاح الليثيوم على الأنيونات الكربوكسيلية لتعطي الأنيونات الثنائية
- برتنة صيغ الأنيونات الثنائية إلى الهيدريدات ومن ثم إلى الكيتونات، حيث تفقد الماء بسرعة لإعطاء الكيتون.

- Organolithiums will attack the lithium salts of carboxylate anions to give dianions.
- Protonation of the dianion forms the hydrate of a ketone, which quickly loses water to give the ketone.

## Synthesis of Ketones from Nitriles

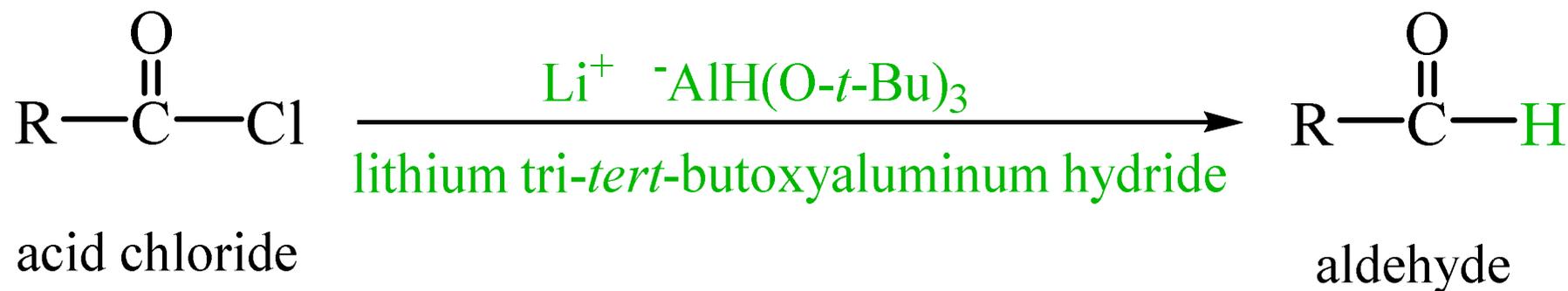
## تحضير الكيتونات من النيتريئات



- ❖ A Grignard or organolithium reagent can attack the carbon of the nitrile.
- ❖ The imine is then hydrolyzed to form a ketone.

❖ كاشف كرينيارد أو الليثيوم العضوي بإمكانه مهاجمة ذرة كربون النيتريل .  
❖ الأيمين عندئذ يتحلل مائياً ويتحول إلى صيغة كيتون.

## Synthesis of Aldehydes from Acid Chlorides    تحضير الالديهيدات من كلوريدات الحامض



- Lithium aluminum tri(*t*-butoxy) hydride is a milder reducing agent that reacts faster with acid chlorides than with aldehydes.

➤ هيدريد الليثيوم tri(*t*-butoxy) hydride هو عامل اختزال معتدل يتفاعل بشكل سريع مع كلوريد الحامض ليكون الالديهيدات.

## Lithium Dialkyl Cuprate Reagents كواشف ثنائي الألكيل النحاس الليثيوم

كواشف الكوبرايت وهو النحاس الانبوني ... كما في المثال التالي  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  والذي يسمى كاشف جيلمان



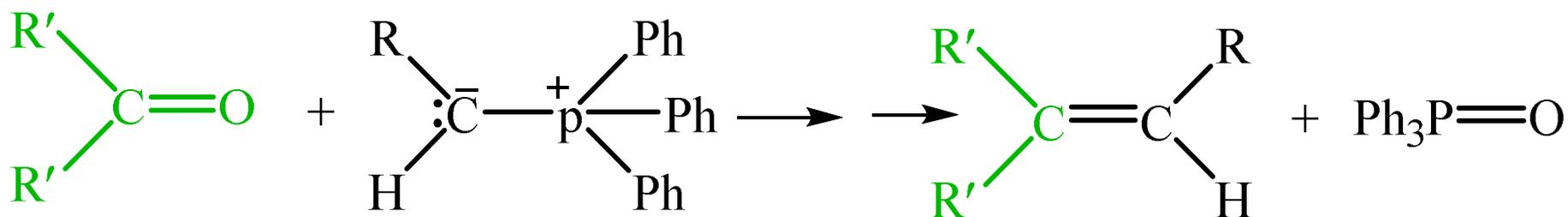
a lithium dialkylcuprate  
(Gilman reagent)

- A lithium dialkylcuprate ( Gilman reagent) will transfer one of its alkyl groups to the acid chloride.

➤ كاشف جيلمان سوف ينقل مجاميع الكيل الى كلوريد الحامض .

تفانيات الكيمياء  
والإحياءيات

## The Wittig Reaction تفاعل فيتيك



ketone or aldehyde

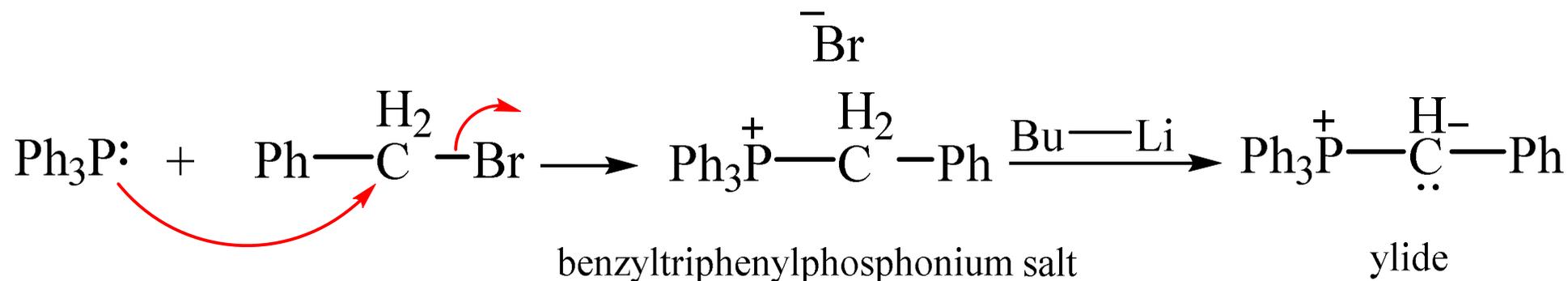
phosphorus ylide

alkene

- ✓ The Wittig reaction converts the carbonyl group into a new C=C double bond where no bond existed before.
- ✓ A phosphorus ylide is used as the nucleophile in the reaction.

✓ تفاعل فيتيك يحول مجموعة الكربونيل الى اصره مزدوجة C=C جديده. حيث لم يكن هناك اصره من قبل .  
✓ ناتج الفسفوروز يستخدم كا نيكليوفيل في التفاعل .

## Preparation of Phosphorus Ylides تحضير نواتج الفسفوروز



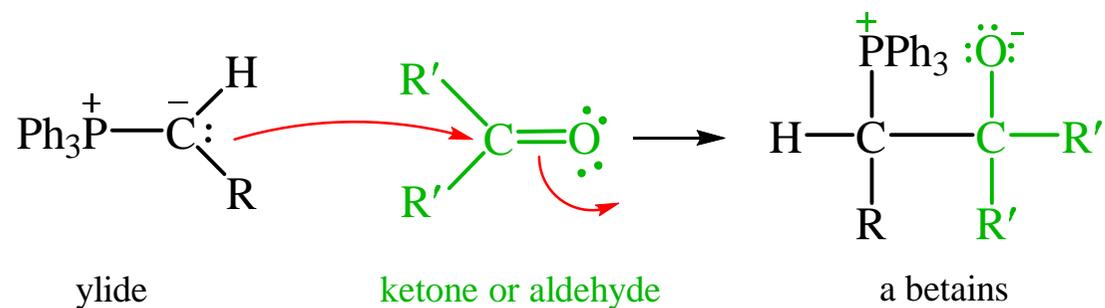
- ❑ Prepared from triphenylphosphine and an unhindered alkyl halide.
- ❑ Butyllithium then abstracts a hydrogen from the carbon attached to phosphorus.

✓ تحضير من triphenylphosphine وهاليد الالكيل غير المعاق .  
 ✓ بيوتيل الليثيوم عندئذ يستخلص الهيدروجين من ذرة الكربون التي هوجمت من قبل الفسفوروز.

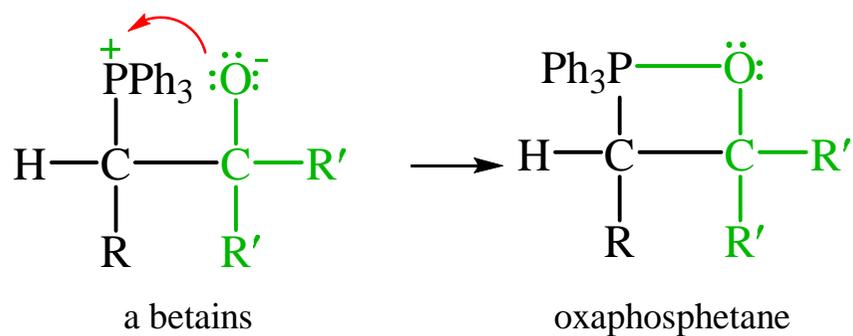
# Mechanism of the Wittig Reaction

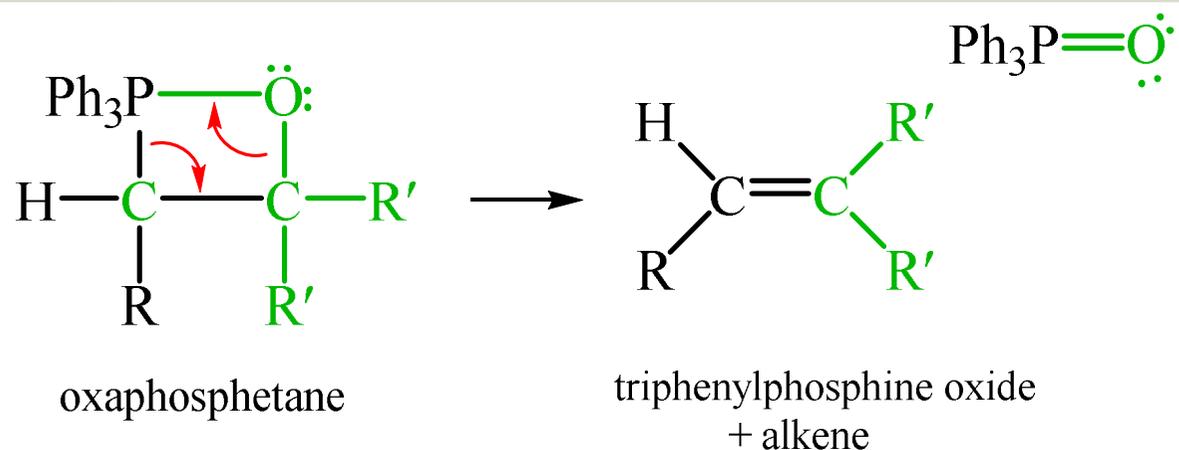
ميكانيكية تفاعل فيتك

## Betaine formation



## Oxaphosphetane formation

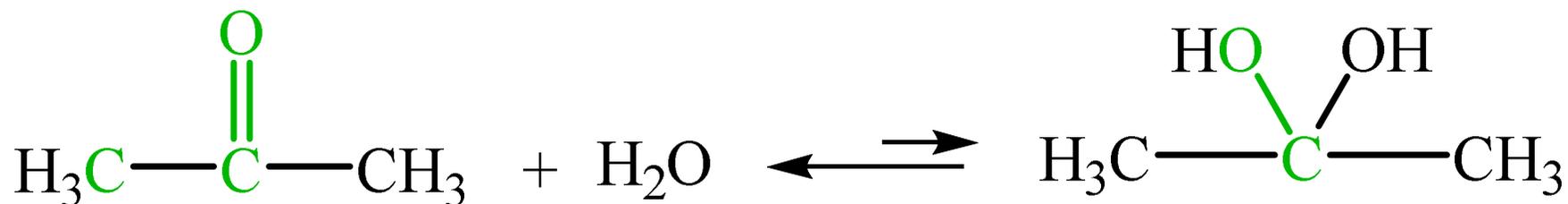




❖ The oxaphosphetane will collapse, forming carbonyl (ketone or aldehyde) and a molecule of triphenyl phosphine oxide.

❖ الاوكسافوسفيتان سوف ينهار ، وتتكون مجموعة الكربونيل ( كيتون أو الديهايد ) و جزيئة مــــن  
 triphenyl phosphine oxide

## Hydration of Ketone and Aldehydes      تمياً الكيتونات والألدهيدات



acetone

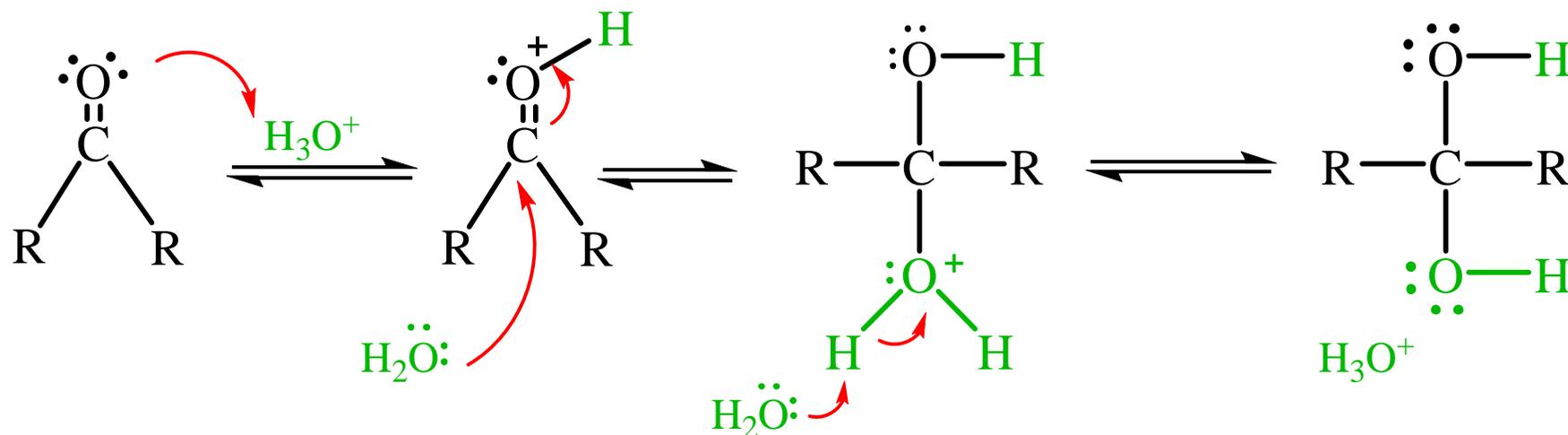
acetone hydrate

- ❖ In an aqueous solution, a ketone or an aldehyde is in equilibrium with its hydrate, a geminal diol.
- ❖ With ketones, the equilibrium favors the unhydrated keto form (carbonyl).

❖ في المحلول المائي ، الكيتون او الالديهيد هو في توازن مع التميأ ، الجيمينال ثنائي OH . وهي المجاميع العضوية الوظيفية التي تحمل ذرة الكربون فيها اثنان من المجاميع OH .

❖ مع الكيتونات، التوازن المفضل هو صيغة الكيتو غير التميأ ( الكاربونيل).

## ميكانيكية تميأ الكيتونات والالديهيدات Mechanism of Hydration of Ketone and Aldehydes



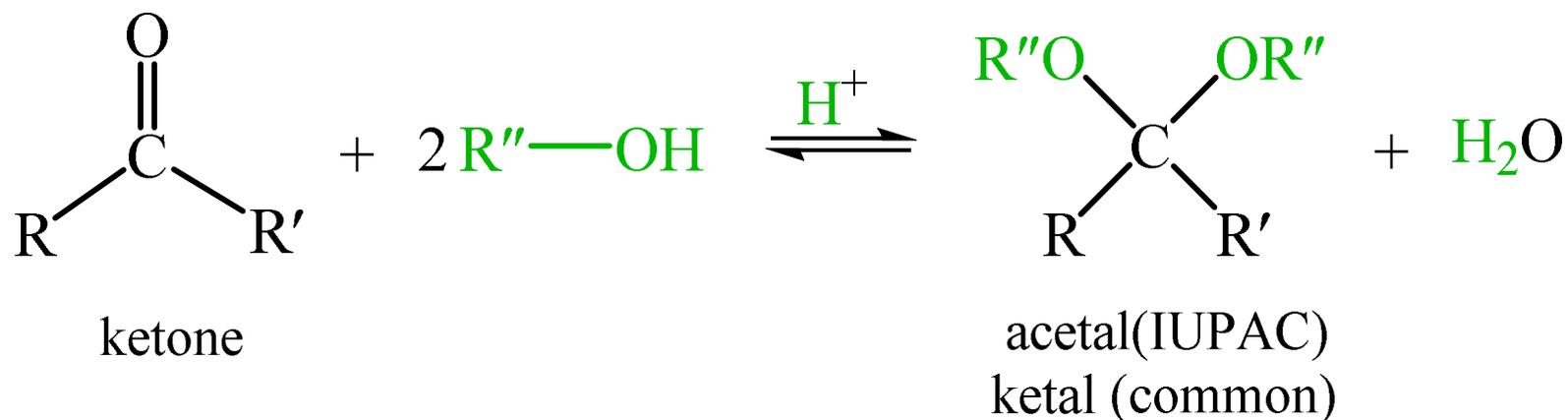
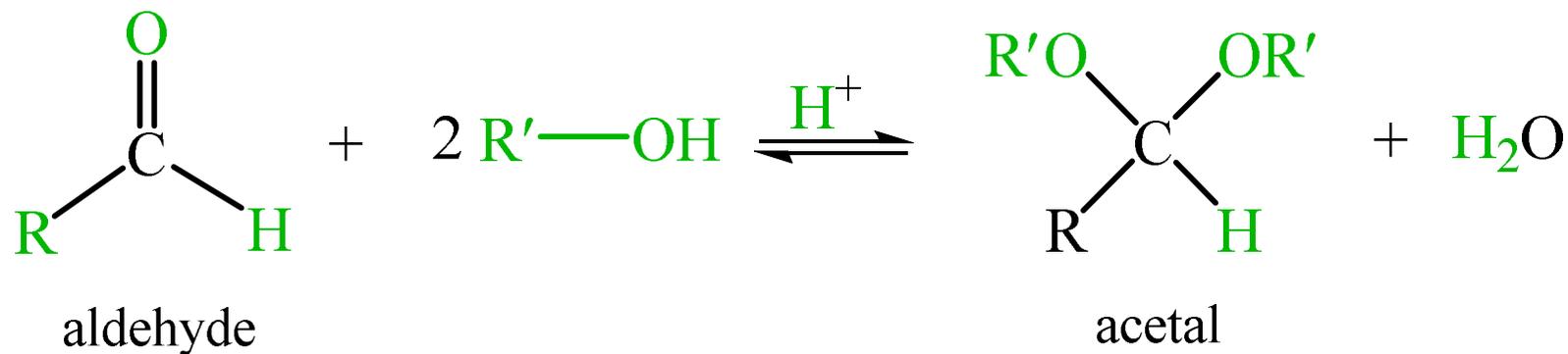
- Hydration occurs through the nucleophilic addition mechanism, with water (in acid) or hydroxide (in base) serving as the nucleophile.

التمياً يحصل من خلال ميكانيكية الاضافة النيوكليوفيلية ، مع الماء (في الحامض) او الهيدروكسيد (في القاعدة) ويكون واجبه بمثابة نيوكليوفيل.



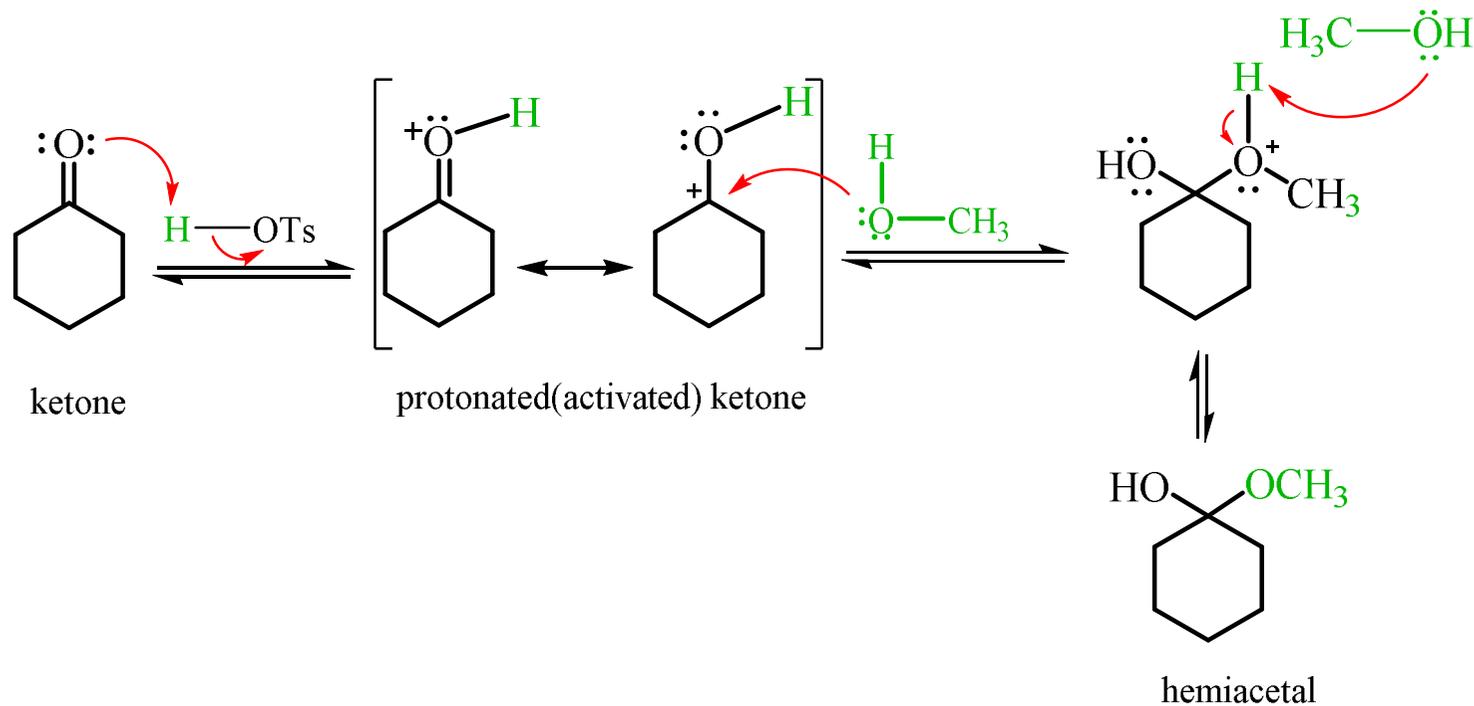
## Formation of Acetals

## تكوين الأسيطات



## Mechanism for Hemiacetal Formation

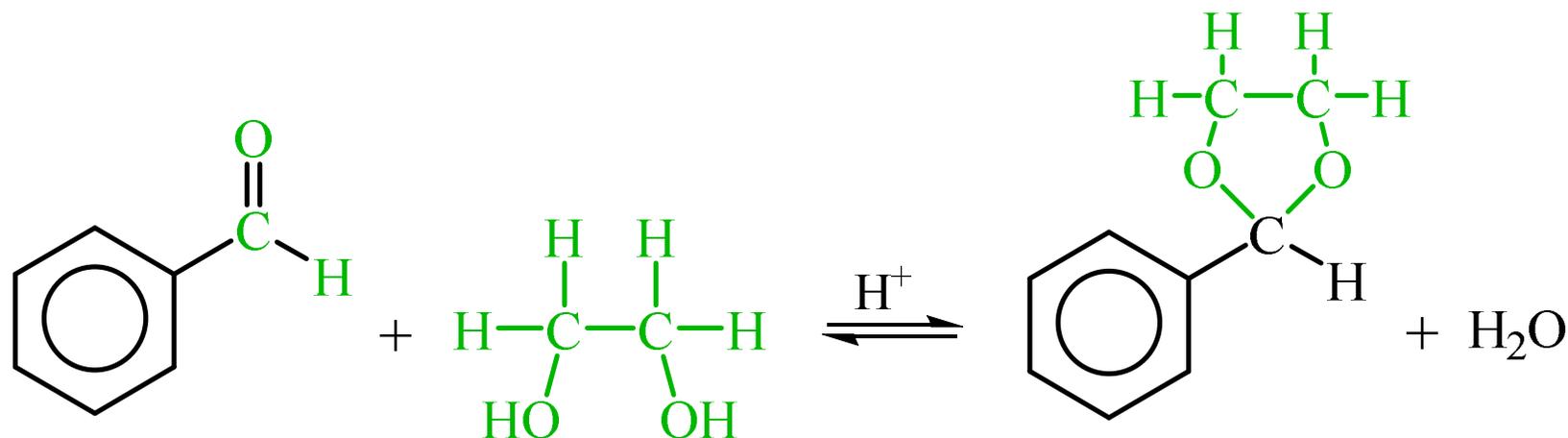
## ميكانيكية تكوين الهيمي اسيٲال



○ يجب ان يكون المحفز حامضي.  
○ إضافة البروتون الى الكربونيل يجعله اكثر فعالية مع نيوكليوفيل ضعيف ، ROH

- Must be acid – catalyzed.
- Adding H<sup>+</sup> to carbonyl makes it more reactive with weak nucleophile, ROH.

## Cyclic Acetals الأسيئات الحلقية



benzaldehyde

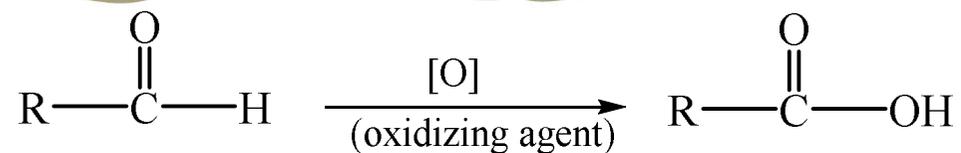
ethylene glycol

benzaldehyde  
ethylene acetal

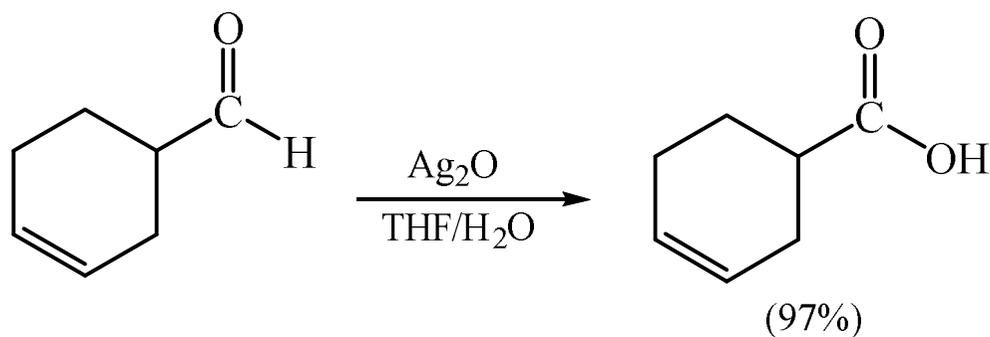
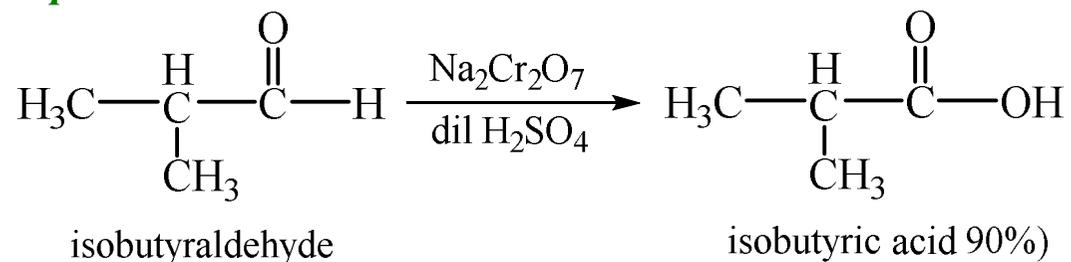
- Addition of a produces a cyclic acetal.
- The reaction is reversible.
- This reaction is used in synthesis to protect carbonyls from reaction.

- الاضافة سوف تنتج اسيتال حلقي
- التفاعل هو عكسي .
- هذا التفاعل يستخدم في تحضير مركب يحمي مجاميع الكربونيل من التفاعل.

## Oxidation of Aldehydes أكسدة الألددهيدات



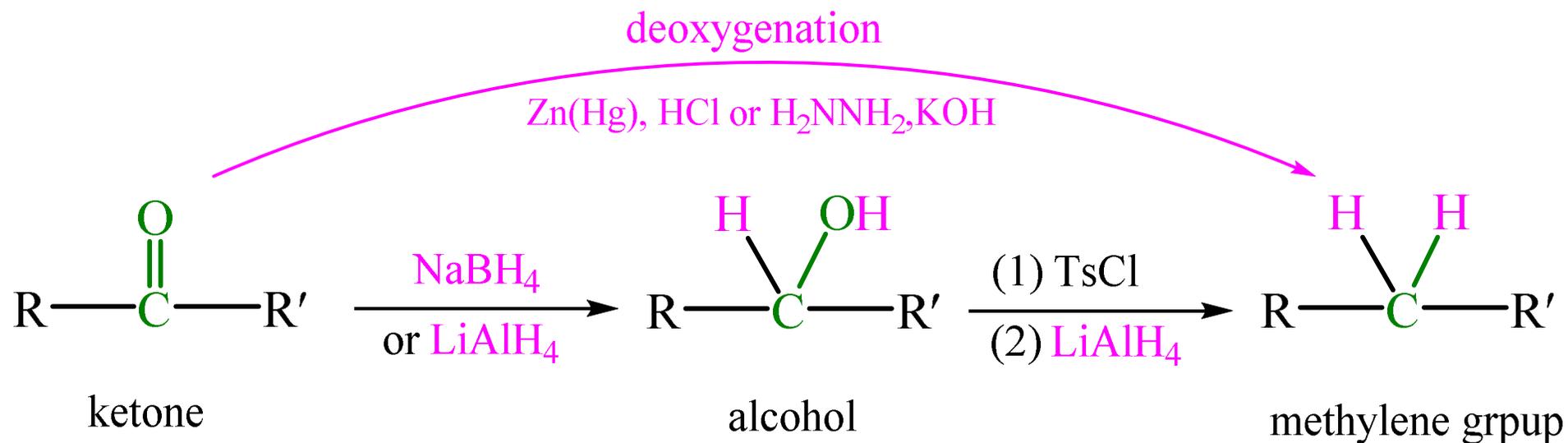
### Examples



الألددهيدات من  
السهولة أكسدتها  
إلى الحوامض  
الكاربوكسيلية

Aldehydes are easily oxidized to carboxylic acids.

## Deoxygenation of ketone and Aldehydes      نزع الأوكسجين من الكيتونات والالديهيدات

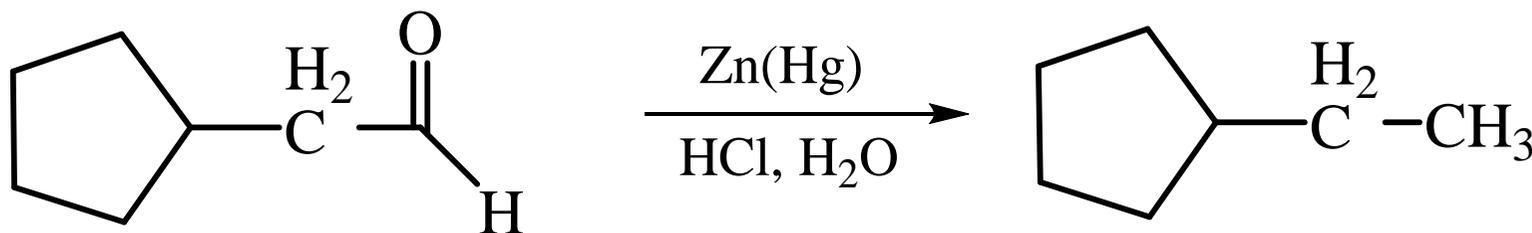
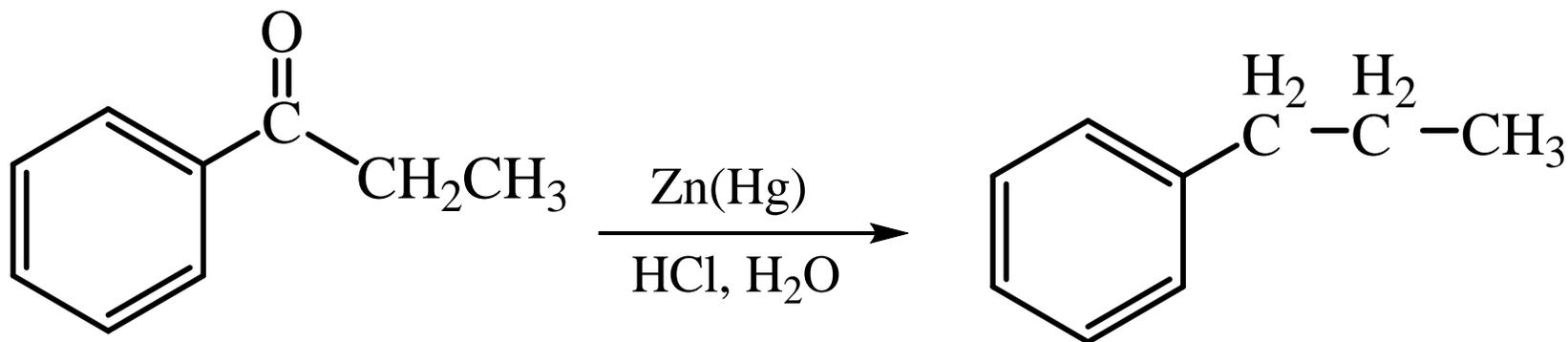


- The Clemmensen reduction or the Wolff- Kishner reduction can be used to deoxygenate ketone and aldehydes.

اختزال كليمينسن أو أختزال وولف كيشنر بالامكان استخدامة لنزع الأوكسجين من الكيتون والالديهيدات

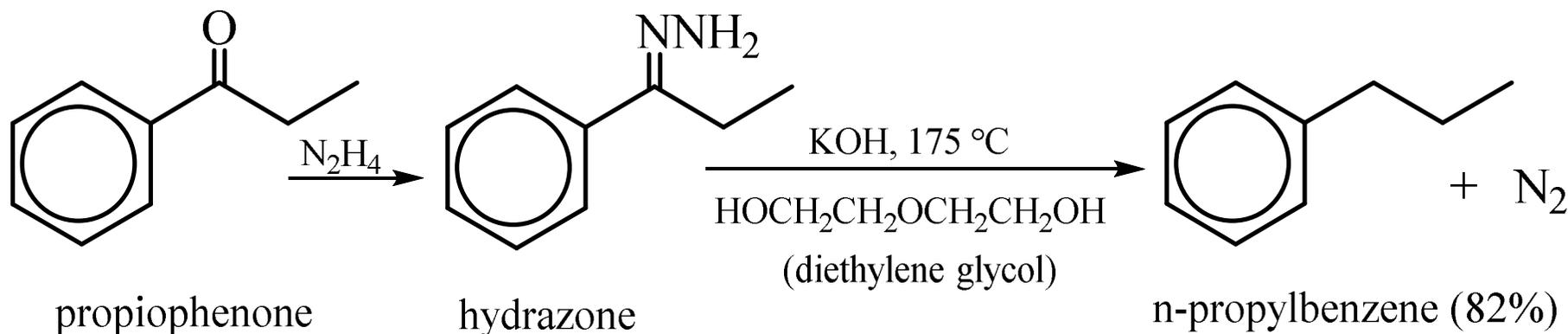
# Clemmensen Reduction

# أختزال كليمنسن



# Wolff - Kishner Reduction

# أختزال وولف كيشنر



- Forms hydrazone, then heat with strong base like KOH or potassium *tert*-butoxide.
- Use a high – boiling solvent: ethylene glycol, diethylene glycol, or DMSO.
- A molecule of nitrogen is lost in the last steps of the reaction.

- صيغ الهيدرازون ، بعد ذلك يتم تسخينها مع قاعدة قوية مثل KOH أو ثلاثي بوتوكسايد البوتاسيوم.
- استخدم مذيب ذي درجة غليان عالية: كلايكول الإيثيلين ، أو ثنائي إيثيلين كلايكول ، أو DMSO.
- يُفقد جزيء النيتروجين في الخطوات الأخيرة من التفاعل.