

VEIN BATCH 2027



Sub: Organic المادة:

Lecture: *Chapter 7* المحاضرة:

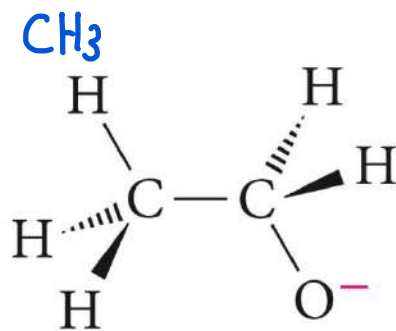
By: Johainah Taha إعداد:

Edited: تعديل:

Record 15
Part 2
8:45

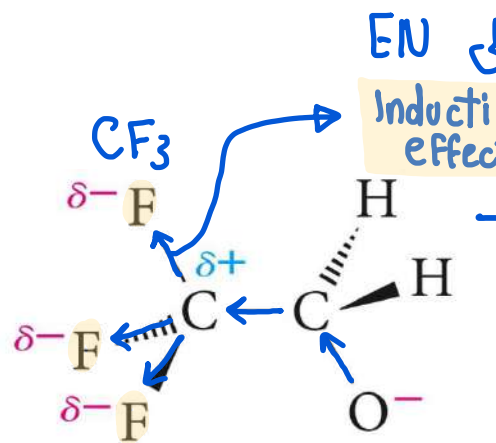
Acidity of Alcohols and Phenols

The acidity can be increased by electron withdrawing groups at the α -carbon on an alcohol, or on the aromatic ring at the o,p-positions, i.e.



ethoxide ion

$pK_a \sim 16$



2,2,2-trifluoroethoxide ion

$pK_a \sim 12.4$

بدلنا H بـ F \rightarrow $pK_a \sim 12.4 \rightarrow \downarrow pK_a \rightarrow \uparrow \text{acidity}$

ار F عم تسحب e^- لانزوا على EN
وهذا ما أسعيناها سابقاً
فبالناتي Stability لعالمركب
زعلى وار acidity كمان

Acidity of Alcohols and Phenols

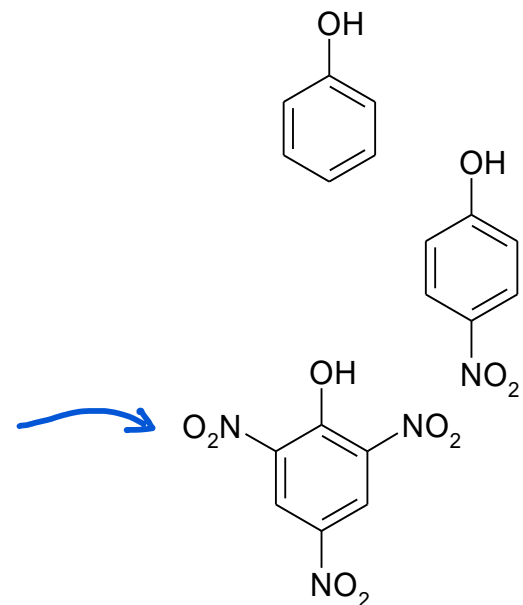
And for phenols: (pK_a)

phenol 10.0

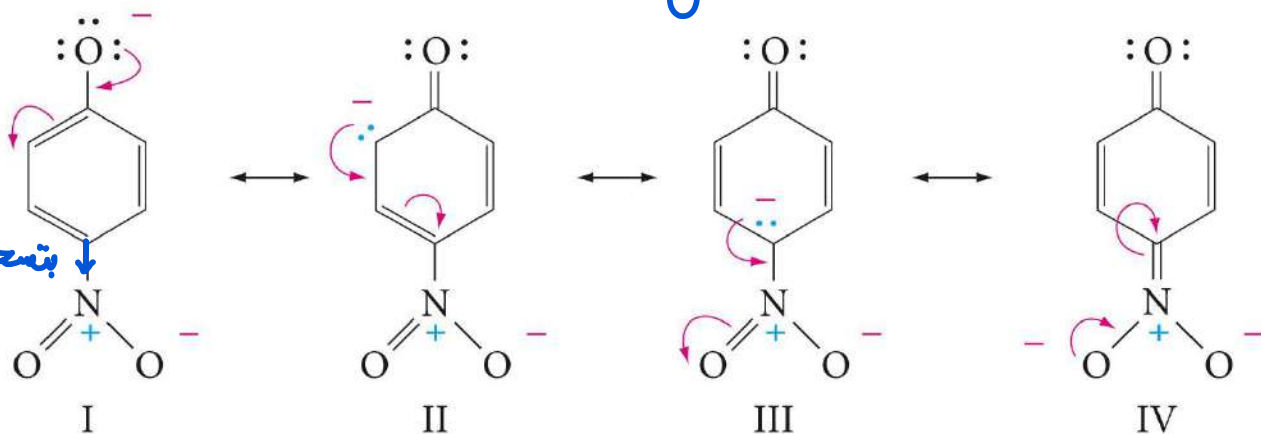
^{NO₂}
p-nitrophenol 7.2

احتفظوا باسمه → picric acid 0.25

↑ Acidity ← نقل



* Resonance → ↓ Pka → ↑ Acidity



بتسحب e⁻، اخذناه بـ
CH₅

p-nitrophenoxide ion resonance contributors

- المجموعات الساحبة للإلكترونات بتزيد ال Acidity عبر 2 Effects :-

(1) Inductive effect

(2) Resonance

- أما المجموعات التي بتعطي إلكترونات فهي بتأثر بشكل عكسي وتقلل ال Acidity .

والسبب هو إنه بار Phenol ال Electron density بتعته أصلاً عالية ومع هيك

عم تزيد إعطاء الإلكترونات.

Record 15
Part 2
14:00

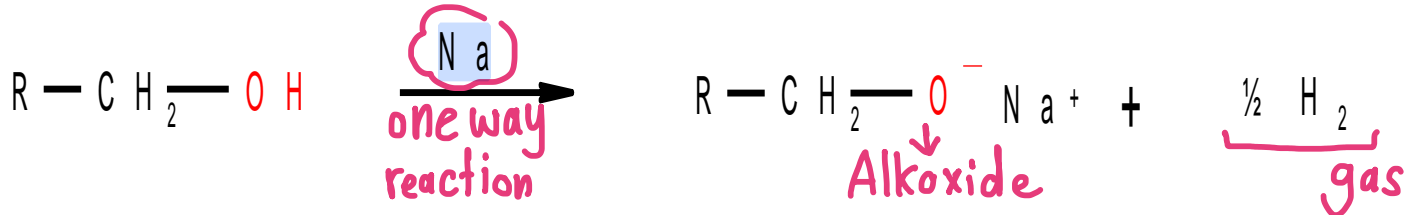
Acidity of Alcohols and Phenols

الكحول عبارة عن weak acid ولكن بنقدر نفاعهم مع strong base لنجبرهم على التفاعل

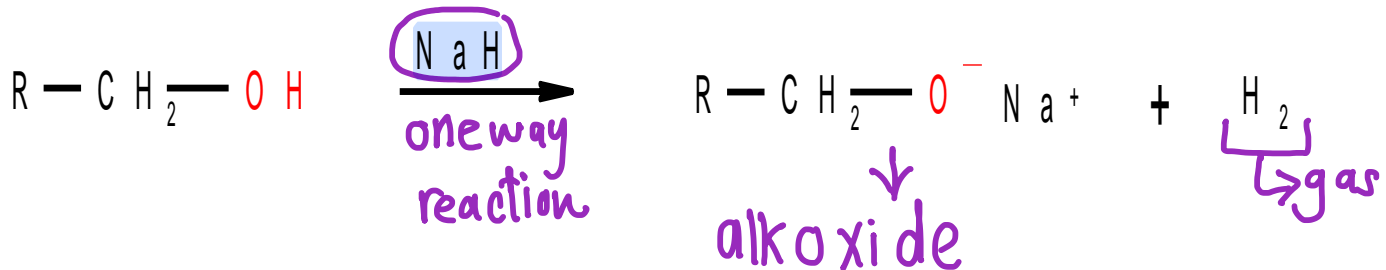
Alkoxides are commonly used as strong bases.

They are prepared by:

1) treating an alcohol with Na or K: ↗ Reactive metal

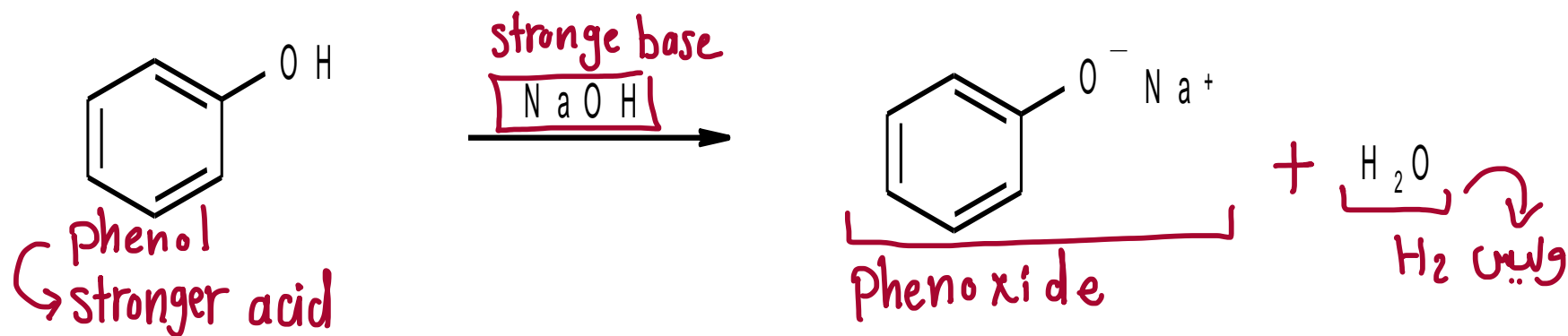


2) treating with NaH or KH (metal hydride) ↗ very powerful base



Acidity of Alcohols and Phenols

Phenoxide can be produced by treating with NaOH since it is a stronger acid than an alcohol (which will not react with NaOH).



Dehydration of Alcohols

This is an ^{حذف} elimination reaction and produces an alkene. It requires an ^① acid catalyst (usually sulfuric acid) and ^② heat, especially for less reactive 1° and 2° alcohols.

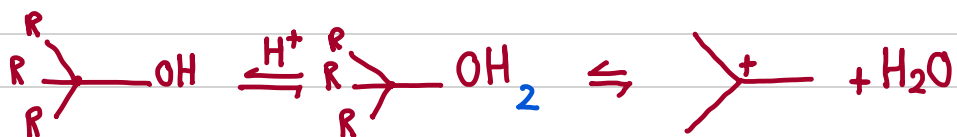
- $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ for reaction rate.
- Product: follows *Zaitsev's rule*: more highly substituted alkene is the major product. **
- 1st step is a ^{*} rapid acid-base reaction.

بدنا نتحدث عن تفاعل dehydration أو سحب الماء من الكحول .

وفي عنا شرطين لحدوث هذا التفاعل وتكوين ألكين ← الأول : وجود acid ← لأنه لو بدى أعمل حذف لـ OH⁻ حيلع مبي والي تغيب سيئة وغير مقبولة نظائياً .
 ← الثاني : وجود Heat

تفاعلات ال Elimination تقسم إلى قسمين

E1 بحالة tertiary alcohol



بالخطوة الأولى : Protonation ، واري من خلال تحول OH من

poor LG إلى strong LG واري هي H₂O .

يتكون عنا طبعاً tertiary carbocation



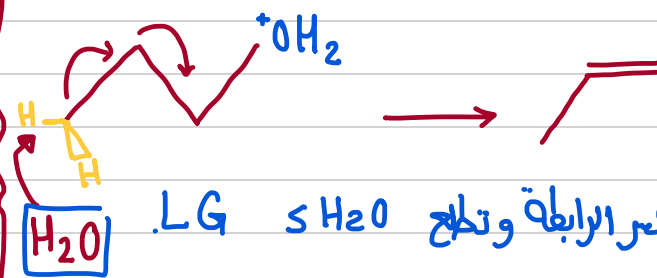
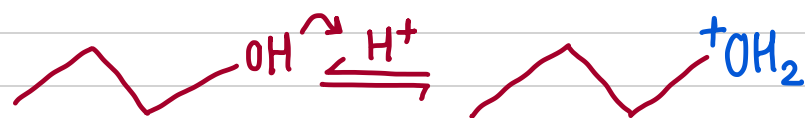
بالخطوة الثانية بيمس عندي يا SN1 أو E1 وهذا غالباً E1

وبالتغاية يحصل على ألكين .

E2 بحالة primary alcohol

هنا لا يتكون Primary carbocation .

ولرذا ال Mechanisim تكون E2 بـ 1 step .



H₂O يحتاج H وتكسر الرابطة وتطرح LG s H₂O .

ملحوظات

* تفاعل Primary dehydration والسبب هو انه E2 Mechanisim حكيما سابقاً إنظر بتمشي مع Stronge base

ولكن الوسط هون أو ار Condition ← Acidic

ولمذا التفاعل يكون أصعب من Tertiary

* تفاعل E2 يحتاج لطاقة و heat أكثر لحد أقدر أجبر التفاعل انه يعطيني أليكن، لانه الأصل E2 يتفاعل مع Stronge base

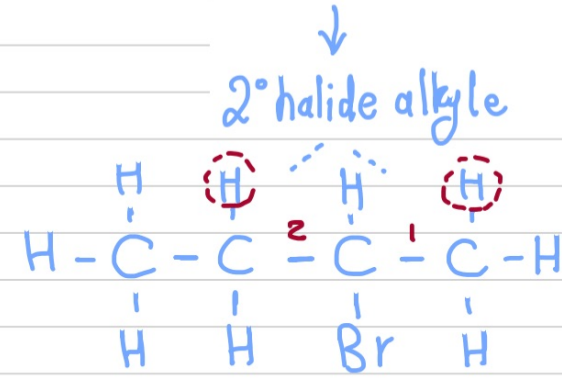
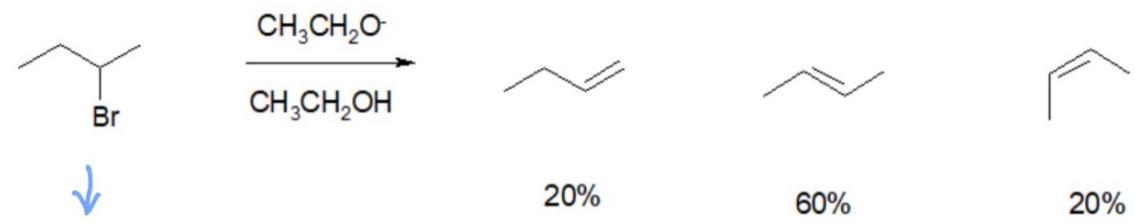
* ار Secondary alcohol يشتغل على ار 2 mechanisims $\frac{E1}{E2} >$ ولكن المفضل أكثر هو E1 .

* تفاعل Elimination عند وجود أكثر β Hydrogen لازم نلتزم بـ Zaitsev's rule .

الأكثر Stable هو الي حوله أكثر R .

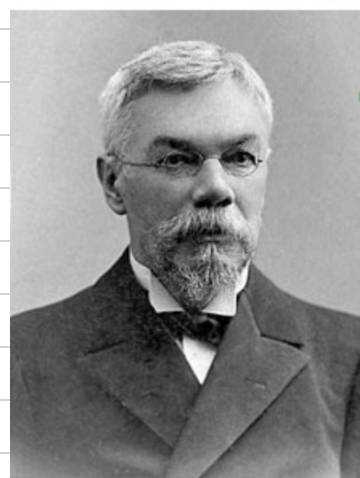
تذکیر من Chapter 6

Record 14
25:00



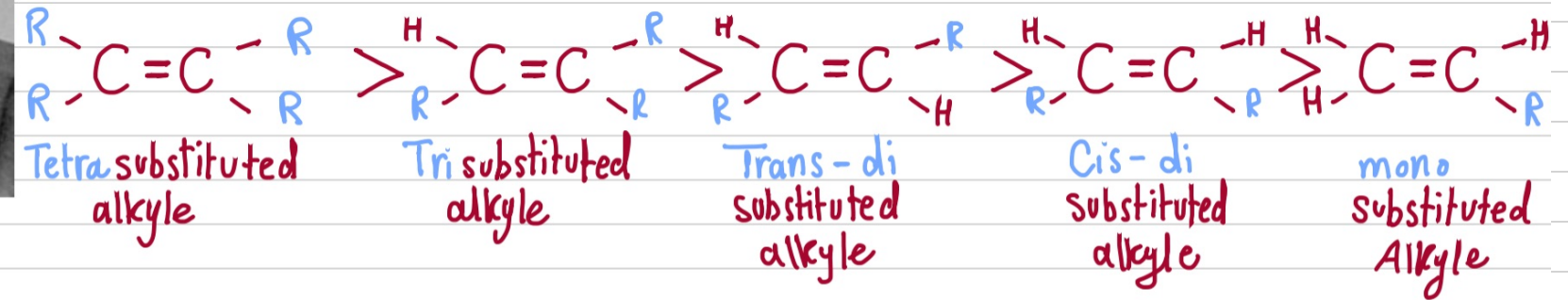
* لو بدي اكون double bond فانا بقدر اكونزا ب 1 او 2 ، طيب مين زختر ؟

هنا ما جاوبنا عليه عمو زت سيف ب (Zaitsev rule) ، (اسمه متعوب عليه)

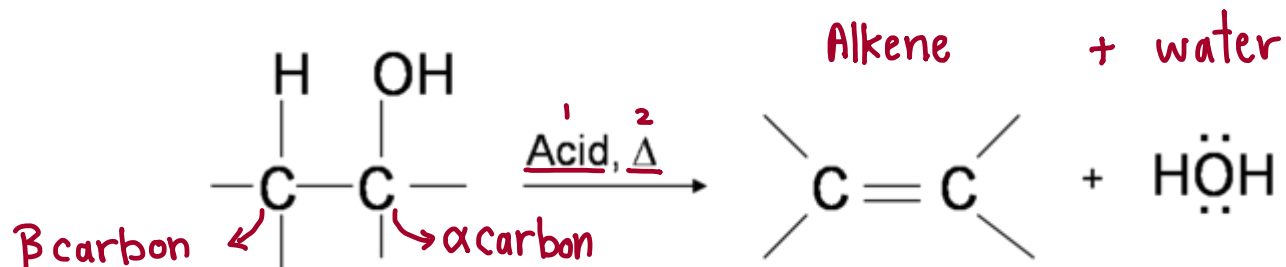


* عمو زيت سيف حكايتنا انه حنختار C=C اي حولها R اكتر ، ليش ؟
لانظا بتكون اكتر استقراراً .

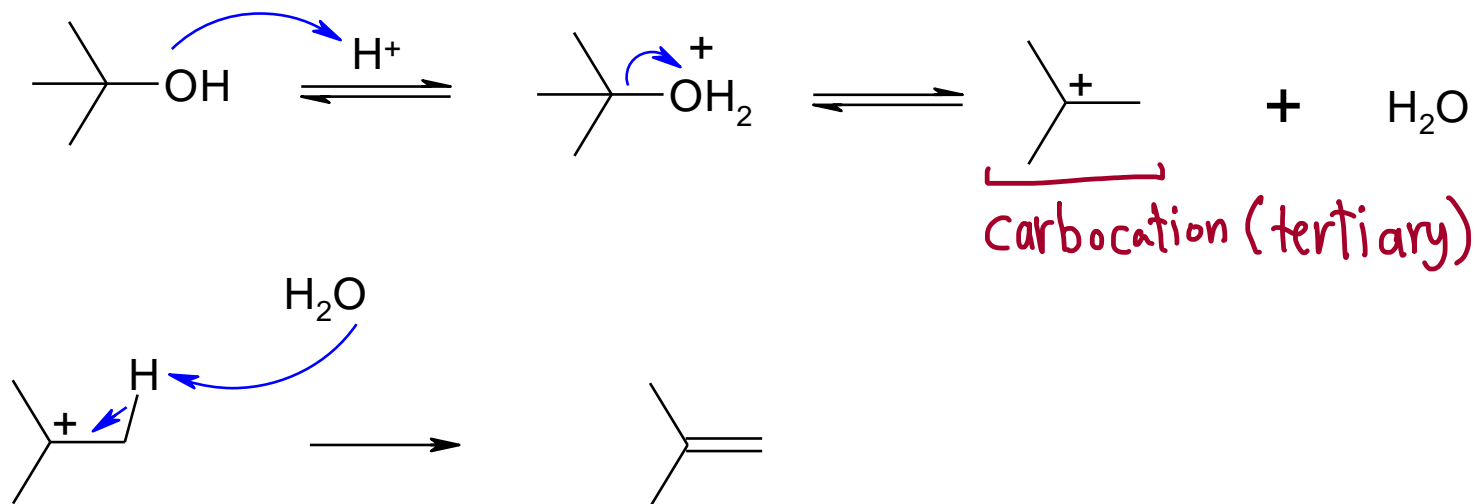
* مقوم هدا *



Dehydration of Alcohols



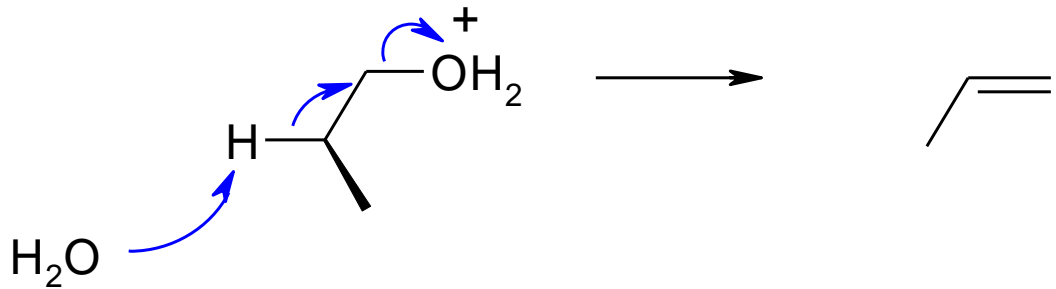
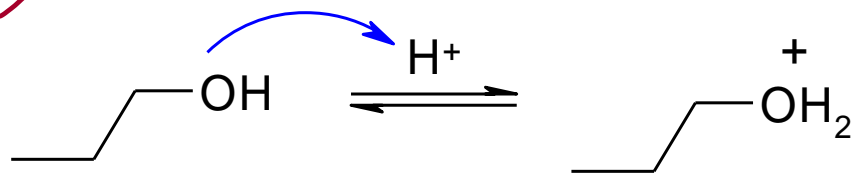
E1 mechanism: 3° alcohols, intermediate carbocation



Dehydration of Alcohols

E2 mechanism: 1° alcohols, no intermediate carbocation, anti-periplanar

ب انجاه الرجوع الى Hydrogen



Dehydration of Alcohols

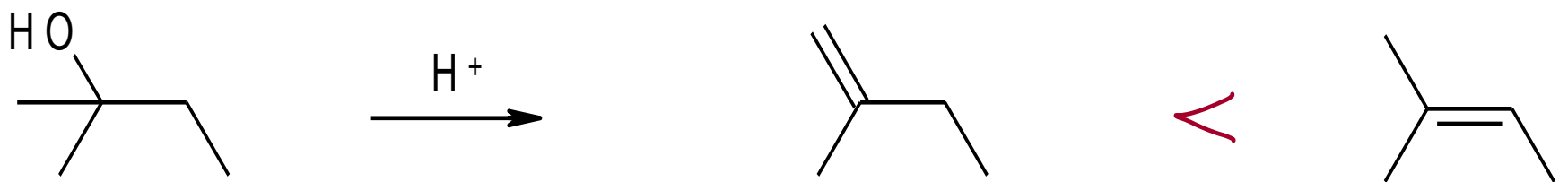
2° alcohols can react by either mechanism

E1 or E2 for dehydration usually produce the same products, but for E2 need an anti-periplanar H atom. Alkene

Dehydration of Alcohols

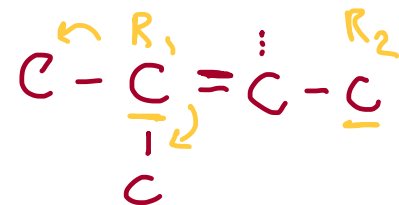
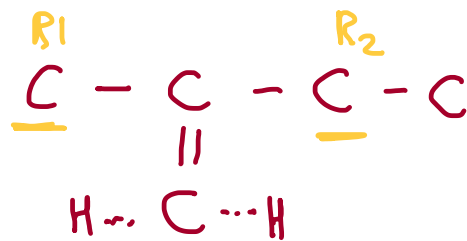
عند وجود أكثر من β Hydrogen

Zaitsev's rule:



minor
product

major
product



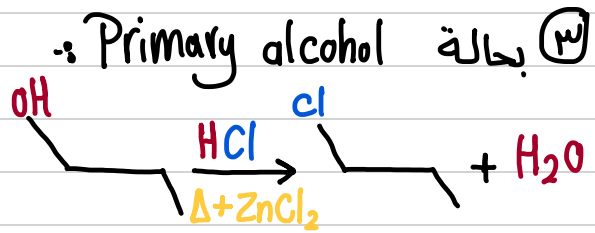
زي ملاحظنا، في تفاعلات ال Elimination استخدمنا H_2SO_4 أو H_3PO_4 كـ Catalyst

ولكن ما استخدمنا HCl أو HBr مع أنهم Strong acid، هيب ليش؟؟

* هسار HCl و HBr هيعملوا Protonation ابي بعده هيعطوني Br^- أو Cl^- : و ابي هيعتبروا good nucleophile

لذلك ما هيعملوا elimination بل هيعملوا استبدال Nucleophilic substitution.

* هيب تعالوا نشوف شو ابي بهين بالتفاعل:

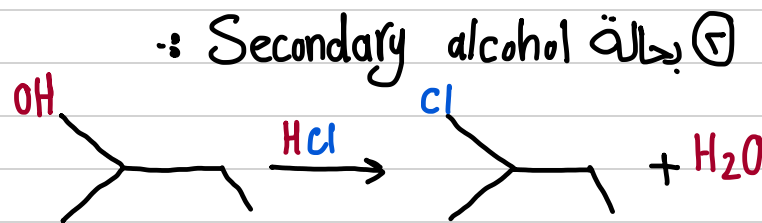


Primary alcohol \rightarrow SN_2

* حسب، ولخذا هو بحاجة لـ:

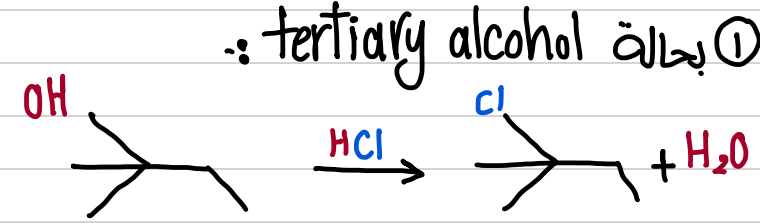
$ZnCl_2$ ← Catalyst ①

Heat ②



Secondary alcohol \rightarrow $SN_1 + SN_2$

* بحاجة لـ intermediate temperature



Tertiary alcohol \rightarrow SN_1

* أسرع وأسهل واحد

* بيشبع مع Room temperature

Record 15 → 10:50
Part 3

Reactions with Hydrogen Halides

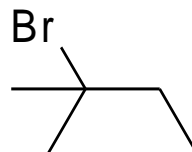
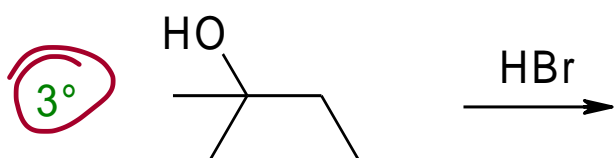
→ HX

The hydrogen halides are acids so they will protonate the OH group to generate water, an excellent leaving group.

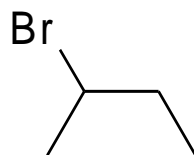
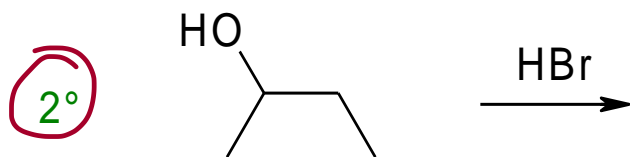
However the halide atom is nucleophilic so we get an *nucleophilic substitution* rather than an elimination.

Reactions with Hydrogen Halides

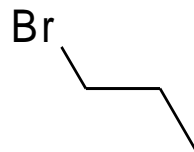
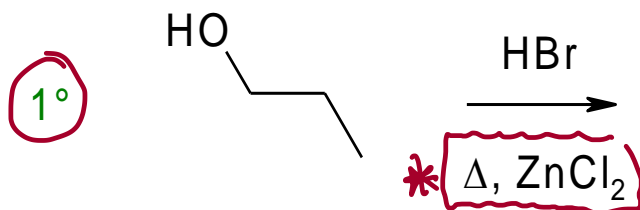
By type of alcohol:



S_N1 fast at RT
Room Temperature



Both S_N1 & S_N2
intermediate temps



S_N2 slow requires heat^①
and a ZnCl₂ catalyst^②

في بعض الأحيان ما يكون عنا غير كحول ، و أنا بحاجة ر الكيل هاليد (HX) بأسرع وقت و أسهل طريقة .

ال Tertiary ما معنا أي مشكلة فيه ، هو أهدأ سريع ، هيب نش بدي أعمل لو الكحول المتوفر دعوبس Primary؟؟
بطاي الحالة حنلجاً لبعض ال Reagents الي بتحول ال OH (Hydroxyl group) الى X .

①

Thionyl chloride (SOCl₂)

Chapter 10 ر ١٢

②

Phosphorus halids (PX₃)

مهمته تمثّل بتحويل OH الى Cl و يتمشي مع كل أنواع الكحول سواء أكان primary أو Secondary أو Tertiary وبتحول ال Alcohol الى Alkyl chloride بوقت قصير.

مهمته تحويل OH الى X Cl Br و تحويل Alcohol الى Alkyl halid .
 $R-OH + PX_3 \rightarrow \underline{RX}$

