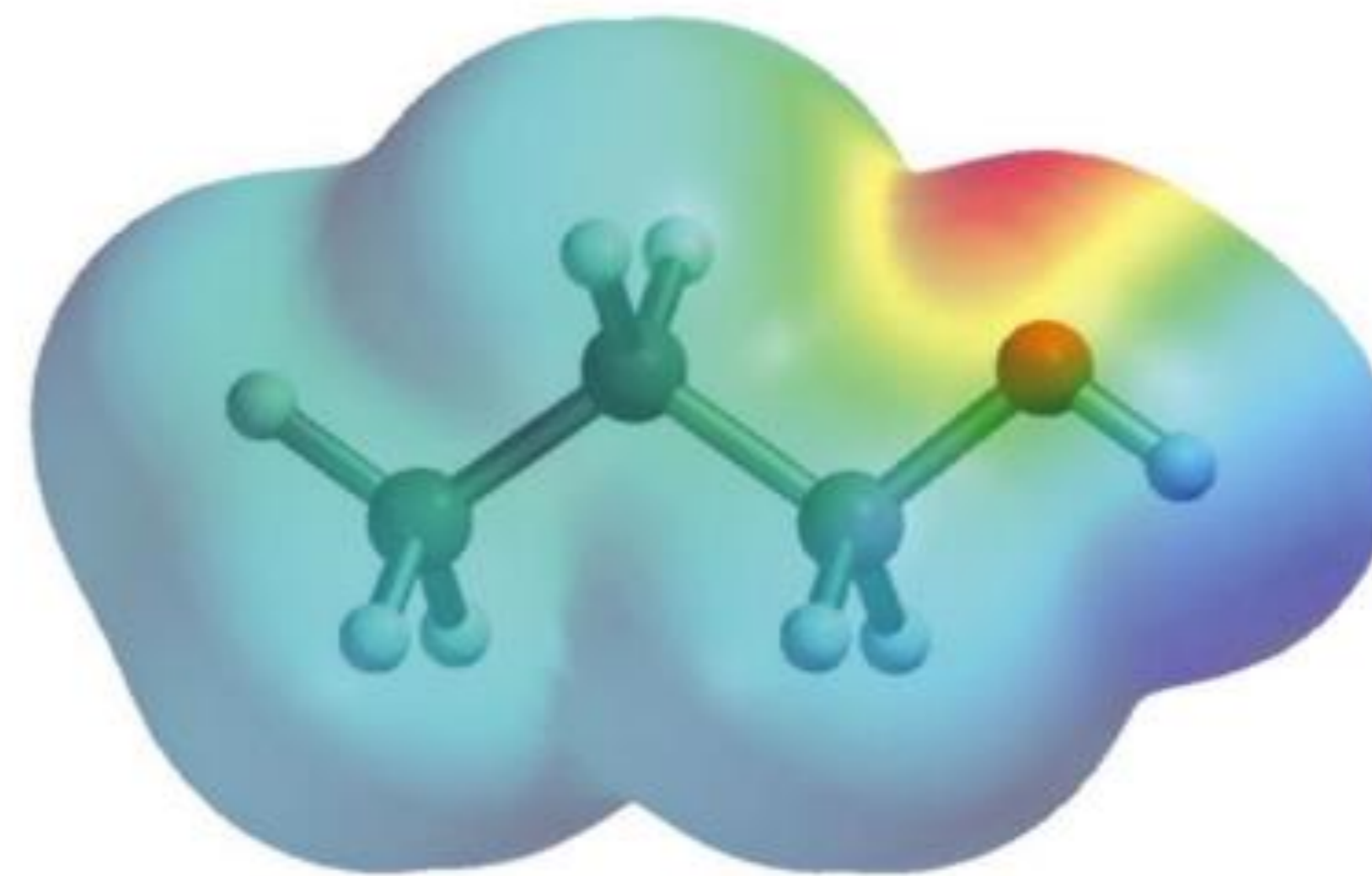
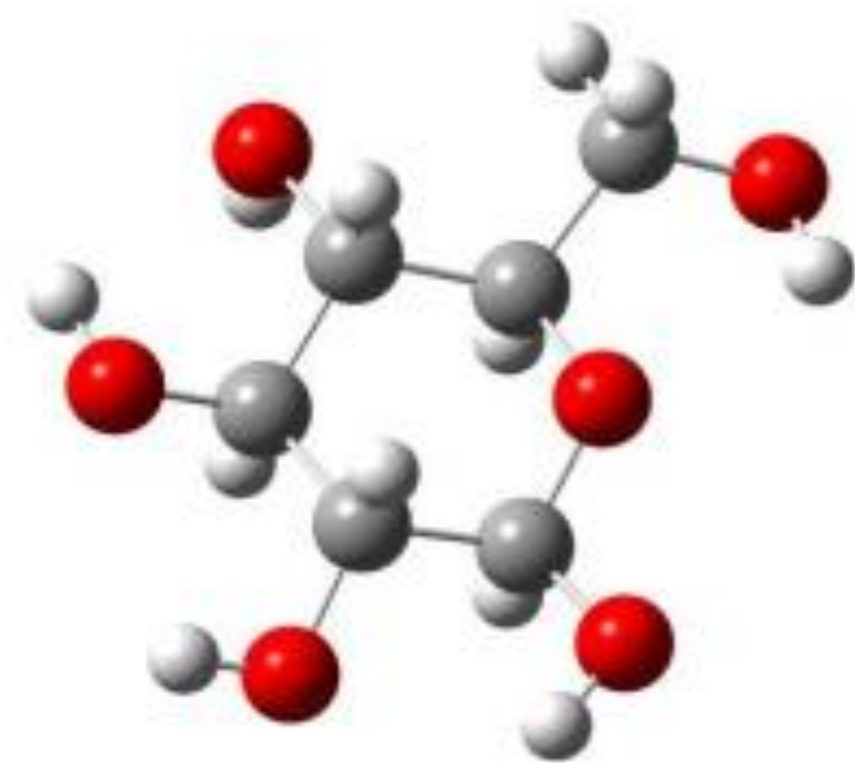




# Organic chemistry

Lec: Chapter 7

Done by: Shahed Zaytoon

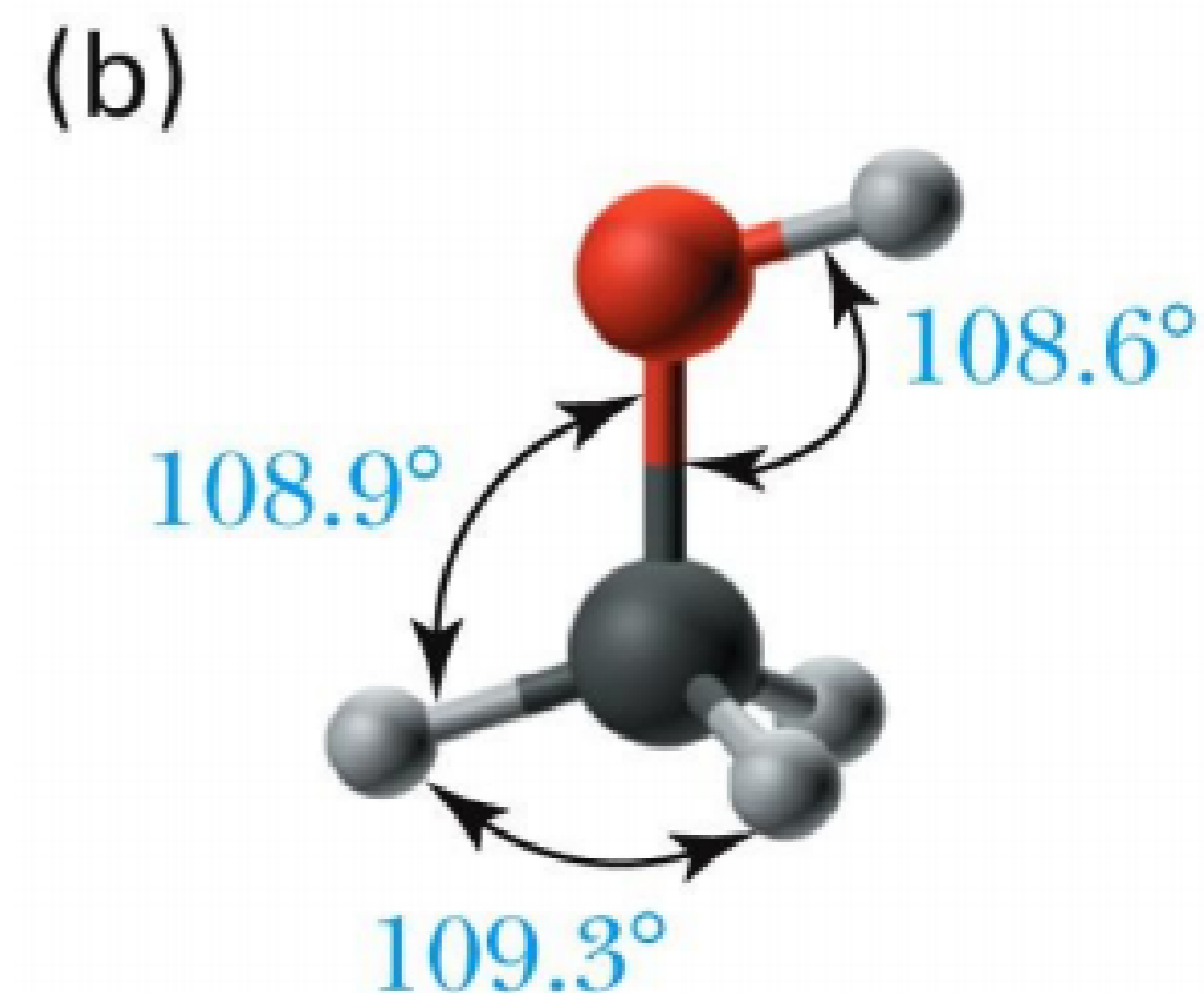
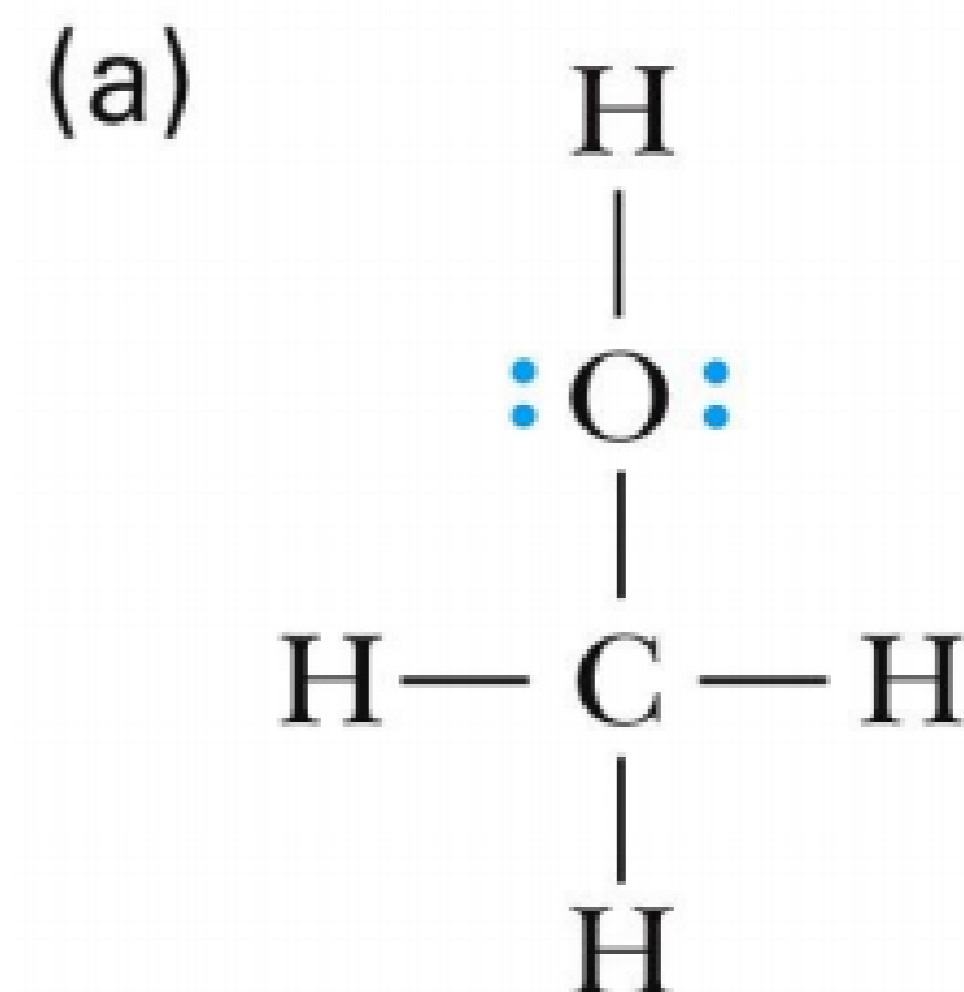


# *Chapter 7: Alcohols, Phenols and Thiols*



# Alcohols - Structure

- The functional group of an alcohol is an -OH (hydroxyl) group bonded to an  $sp^3$  hybridized carbon.
  - Bond angles about the hydroxyl oxygen atom are approximately  $109.5^\circ$ .
- Oxygen is also  $sp^3$  hybridized.
  - Two  $sp^3$  hybrid orbitals form sigma bonds to carbon and hydrogen.
  - The remaining two  $sp^3$  hybrid orbitals each contain an unshared pair of electrons.



# Alcohols - Nomenclature

بيدنا بتقلم  
كيف  
نستصيهم

- **IUPAC names** → 3 parts: 1) parent 2) Suffix 3) prefix

– The parent chain is the longest chain that contains the -OH group.

– Number the parent chain in the direction that gives the -OH group the lower number.

– Change the suffix **-e to -ol.**

\* الفرق هون هو انه نكتب  
الأولية بالتزقيم لا C اللى  
معها OH

- **Common names**

اي شيء ينتهي بـ ol  
لنعرف انه جتوي  
هاد المركب على OH

– Name the alkyl group bonded to oxygen followed by the word **alcohol.**

→ as Alkyl alcohol

# Alcohols - Nomenclature

• Examples:

methanol  
+ ethanol  
دائماً الـ OH على رقم واحد



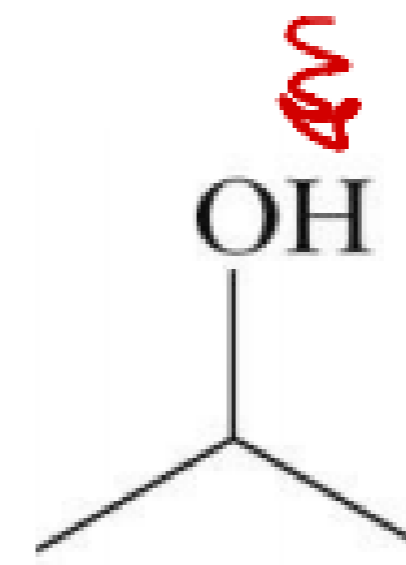
Ethanol  
(Ethyl alcohol)

كلمة الـ C3 واكثر  
لازم نرقم مكان وجود الـ OH

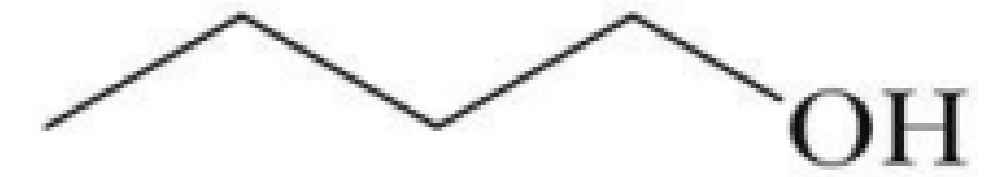


1-Propanol  
(Propyl alcohol)

لما تكون الـ OH على رقم 2 يتغير الـ Common name

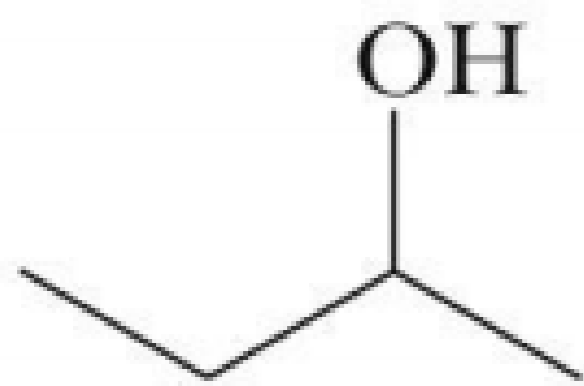


2-Propanol  
(Isopropyl alcohol)

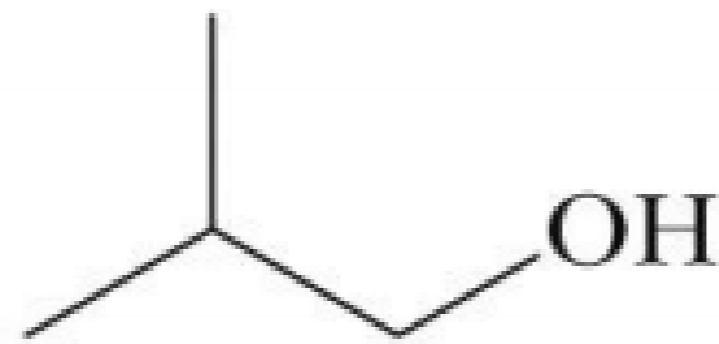


1-Butanol  
(Butyl alcohol)

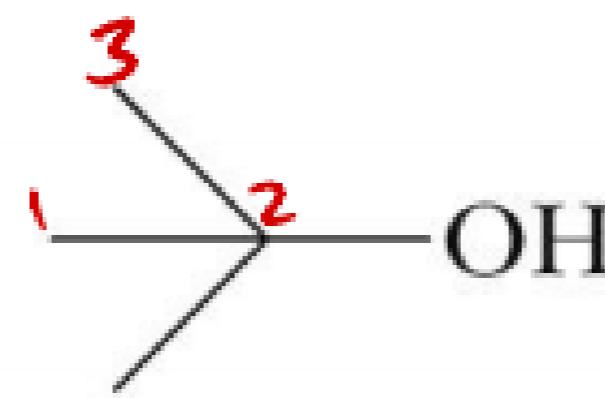
Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



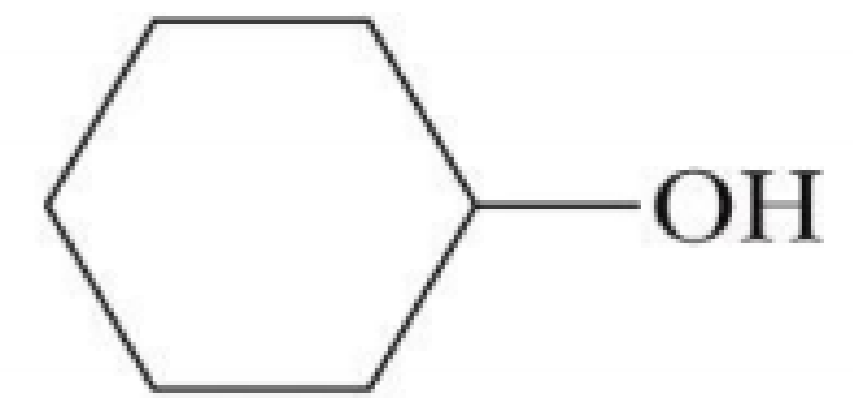
2-Butanol  
(*sec*-Butyl alcohol)



2-Methyl-1-propanol  
(Isobutyl alcohol)



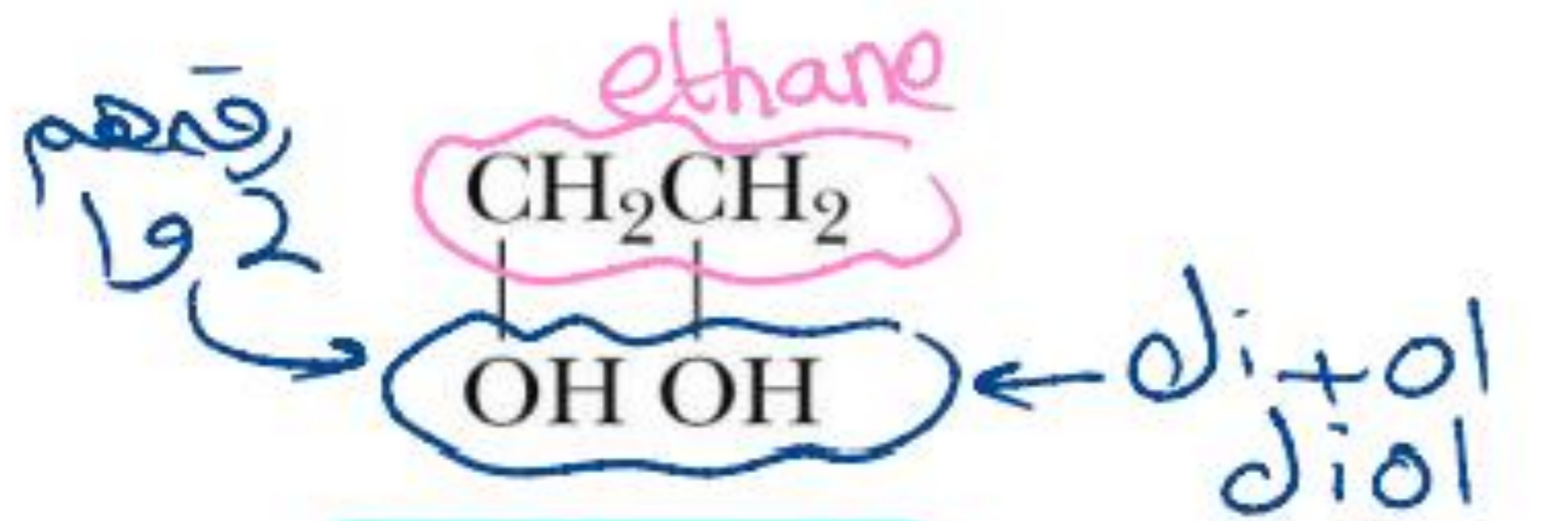
2-Methyl-2-propanol  
(*tert*-Butyl alcohol)



Cyclohexanol  
(Cyclohexyl alcohol)

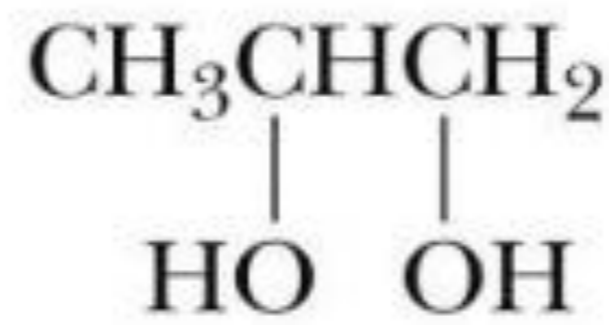
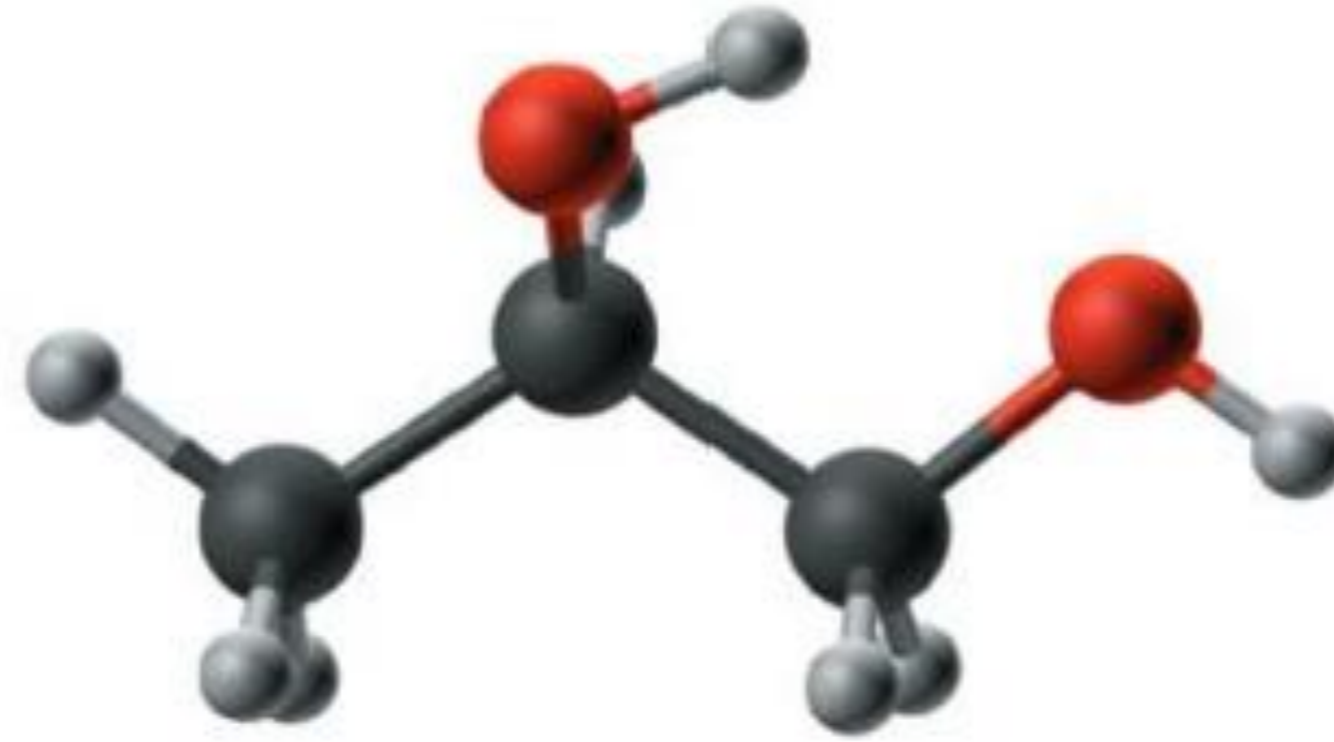
Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

# Alcohols - Nomenclature

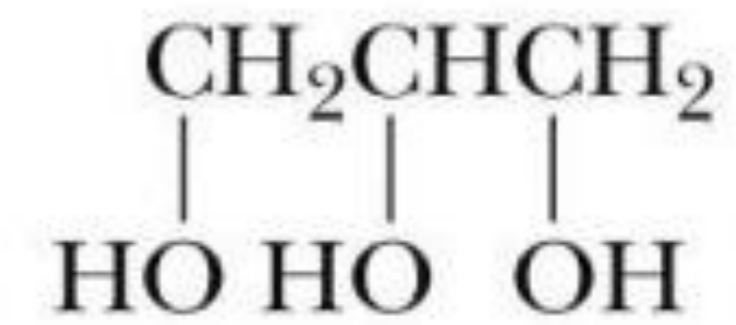
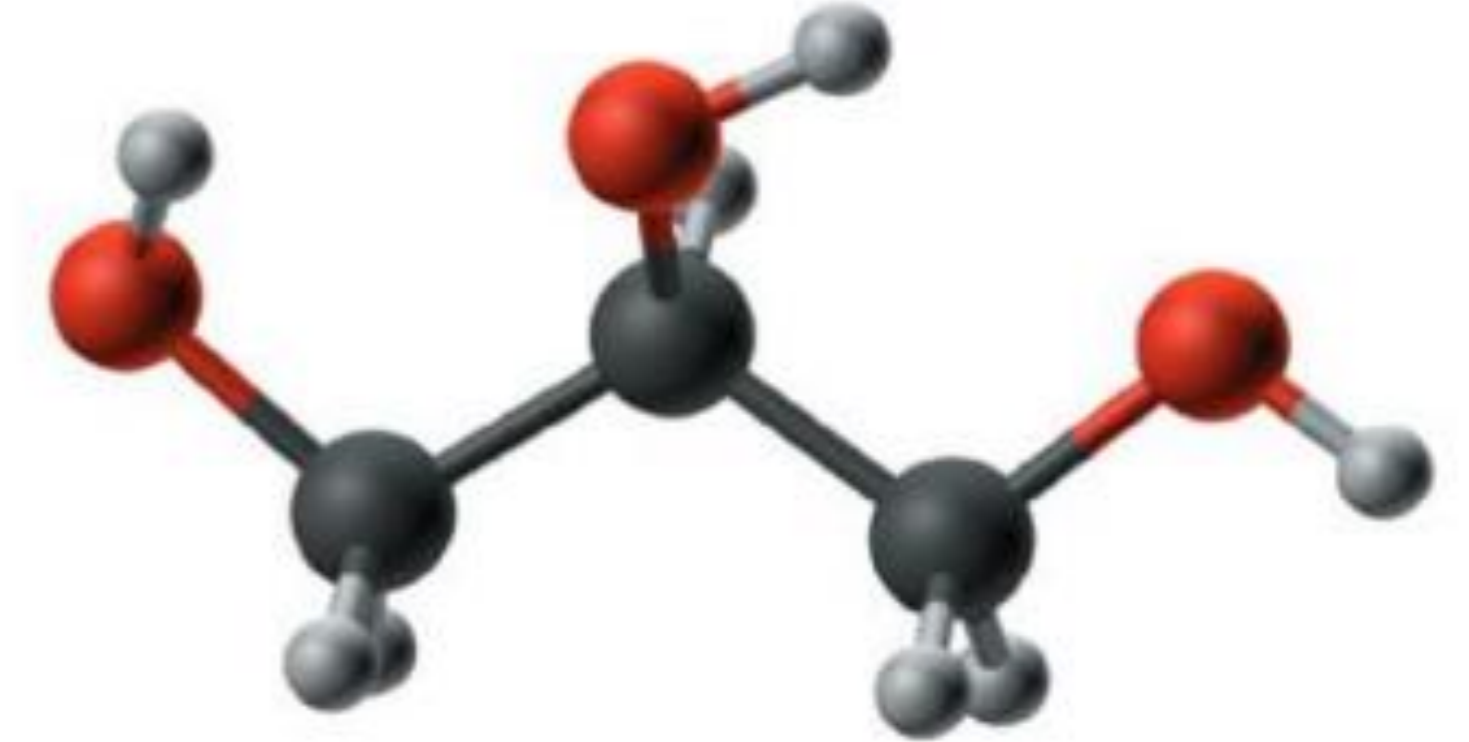


1,2-Ethanediol  
(Ethylene glycol) ← Common name

Copyright © John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.



1,2-Propanediol  
(Propylene glycol)



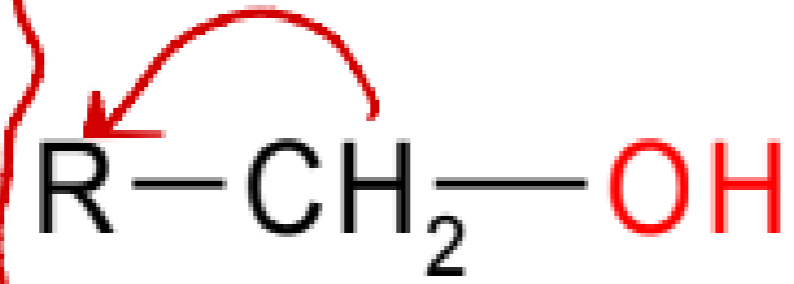
1,2,3-Propanetriol  
(Glycerol, Glycerin)

بعض المركبات يكون فيها اكثر من وحدة OH  
وطريقة تسميتهم ما يتخلف عن الطريقة  
العادية ← لكن هون كان امك انه عندي  
2OH ← يستعمل di  
3OH ← tri وهكذا  
مع الالف رجيب الاعتبار اني ابي ارقم  
اما كنهم

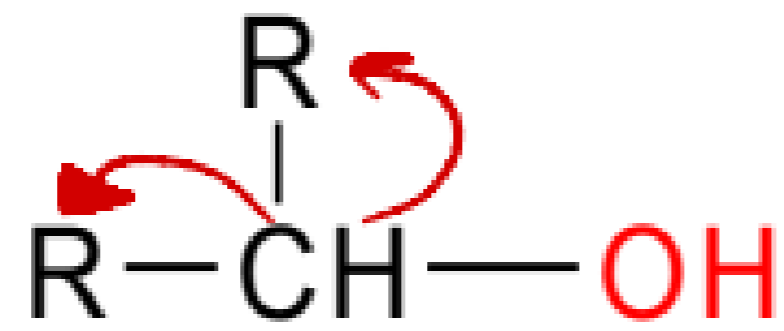
# Classification of Alcohols

انواع الكحولات

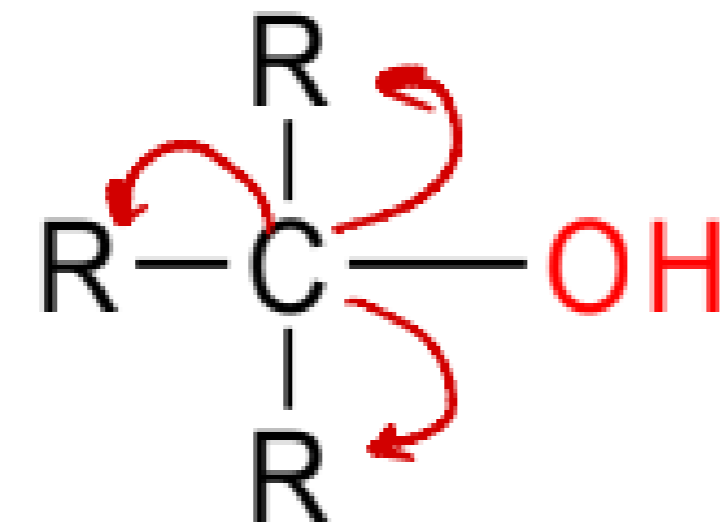
وتصنفوا حسب  
تصنيف الكربون  
التي شاركنا  
معها



primary (1°) alcohol



secondary (2°) alcohol



tertiary (3°) alcohol

تصنيفاً آخر  
Alkyl halide  
 $\text{R}-\text{X}$

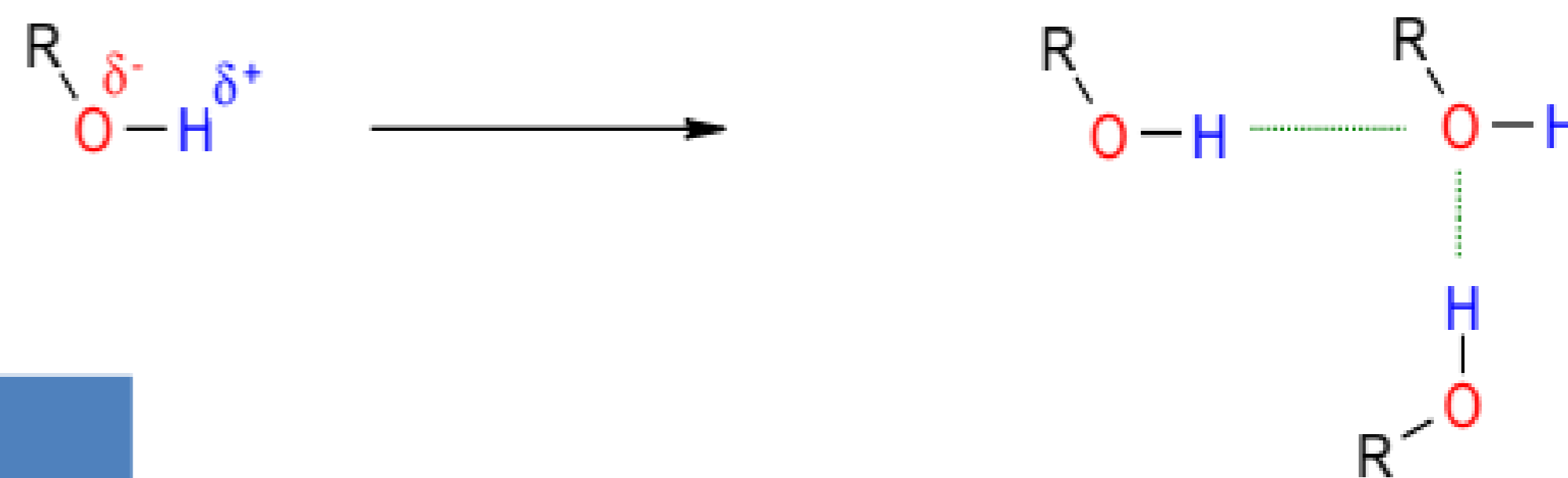
يشكل عام مركبات الكحول فيها hydroxyl group (OH)

# Hydrogen Bonding in Alcohols

وهي ال (OH) لويدنا تدرس ال intermolecular forces بين ال molecules منكم انها قادره تعمل bond من نوع intermolecular forces بين ال OH

The presence of the OH group allows for H-bonding between alcohol molecules. This effects BP/MP and solubility, i.e.

وهذا النوع كان اسهل hydrogen-hydrogen bonding



Alcohol	BP (°C)	Solubility (g/100 g H <sup>2</sup> O)
Methanol	65	Completely soluble
Ethanol	78.5	Completely soluble
Propanol	97	Completely soluble
Butanol	117.7	7.9
Pentanol	137.9	2.7
Hexanol	155.8	0.59

لهيئك لتتوفى انه مركبات الكحول higher BP اذا قارناهم مثلا مع الالكين

hydrogen-hydrogen bonding رابطة قوية

كلها زابت عدالت زابت ال BP بسبب انه الكربونات عم تعمل برفه London forces



والسبب هو (like dissolves like)

لأنهم يوصلوا H bonding مع water molecules  
فيحصلوا Solvation

لكن لو رجعنا على Hexanol و Heptanol وأي آخر

بغير عدد ال non polar side كبير ← لذلك هاي المركبات بتفسر ال solubility قليلة ← فتفسر تبع عن المي لهيك هون (insoluble)  
← ركن من ال Heptanol وأقل  
هون يفترو Soluble

الحوكيت بيته قادرة انها تفعل  
H bonding مع مركبات  
أخرى مثل ال (water)  
لذلك متلاقي ال Low  
molecular weight

← يعني اللي فيهم عدد الكربونات  
أقل من 6C

← وهون مركبات ال Low  
molecular weight

يكونوا زيبين بالماء  
(are soluble in)  
water

# Acidity

يعني انا يعطيه HA  
فيعطيني هيدروجين  $H^+$



عنا حالة اتزان، يعني ممكن التفاعل  
يكون رايح باتجاه ال products  
او ال reactants

الان اللي بيده عدد سير التفاعل  
هو ال stability تبع ال  
reactants او ال products

وفكرة انه ال HA يعطينا  $H^+$

تعود الى ال  $A^-$

له يطلق على ال  $A^-$  (conjugated base)

هنا الفكرة ان انا اعطيتك  $H^+$  وحوطت

ال  $A^-$  ← هل هذا ال conjugated  
stable ولا هو weak base?

ان كان stable معناته فوق انه  
يعطيتك ال  $H^+$  واريد ال امر سهل  
ويروح التفاعل باتجاه ال product

هذا التفاعل  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$   
في حالة اتزان وحالة الاتزان منتملها  
تير (K) وهي عبارة عن ثابت والها قانون

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

ال C  
ال ترجيز

$$K = \frac{[product]}{[reactant]}$$

كلما كان تركيز الـ  $A^-$  أكثر معناته هو  
تتفكك أكثر ويعطيك  $H^+$  أكثر

معناها  $HA \leftarrow$  more stable

يعني قيمة  $K_a$  ح تكون أكثر

معناها الـ Acidity عالية

لكن المشكلة في التعامل مع قيمة الـ  $K_a$

(صعبة التعامل مع الأرقام تتجوزها في المقارنة)

فحكوا ممكن ناف علاقة ثانية

ممكن  
يكون  
سالبي  
عائدي

$$-\log K_a = pK_a \rightarrow \text{مثل ما في pH في } pK_a$$

الآن رح يطالع معك رقم صحيح (1/2/3)

لكن الـ  $pK_a$  الآن اصبحت عكسة مع الـ  $K_a$

So:  $K_a \uparrow \rightarrow \text{acidity} \uparrow \rightarrow pK_a \downarrow$

$$K_e = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

لكن الـ equilibrium تبع

كا ثابت وبتكينا انه تركيز

اللي ما يتغير  $\leftarrow$  فلو نهرينهم

ببعضها  $(K * H_2O)$

(ثابتين ببعضها)  $\leftarrow$  الناتج رح يكون

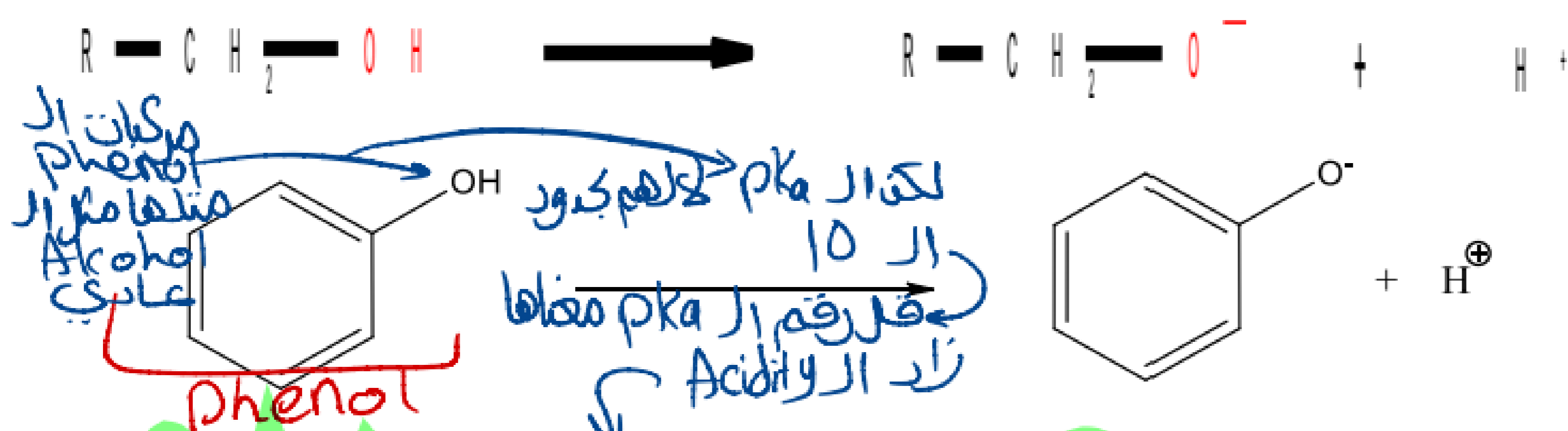
ثابت جديد  $\leftarrow$  الـ  $K_a$  هو

(Acid constant)

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

# Acidity of Alcohols and Phenols

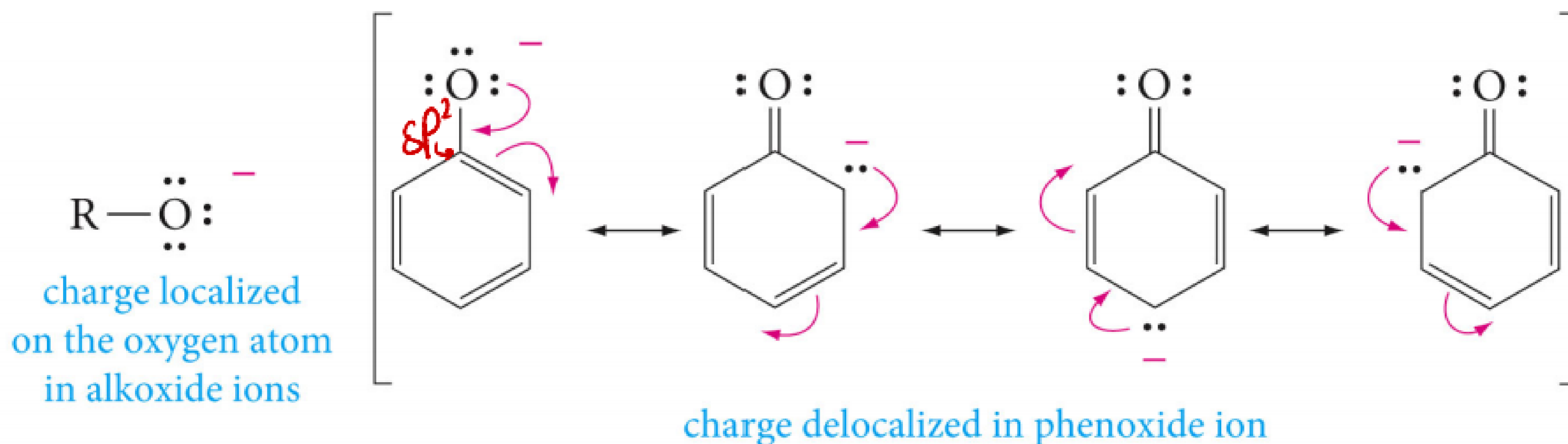
Alcohols are weak acids similar to water, i.e.



$pK_a \sim 16 - 18$

Handwritten notes in Persian:  
- "ببقل و بتزید حسب" (According to the increase)  
- "ظروف معین صرح خانی" (Under specific conditions)  
- "عندهم که ان شوی" (When it is so)

Phenols are more acidic as the conjugate base (a phenoxide ion) can be stabilized by resonance, i.e.



لهيئة مركبات الكحول تكون  
 ال Acidity لهم قليلة وروح تكون  
 قريبة جدًا من ال water

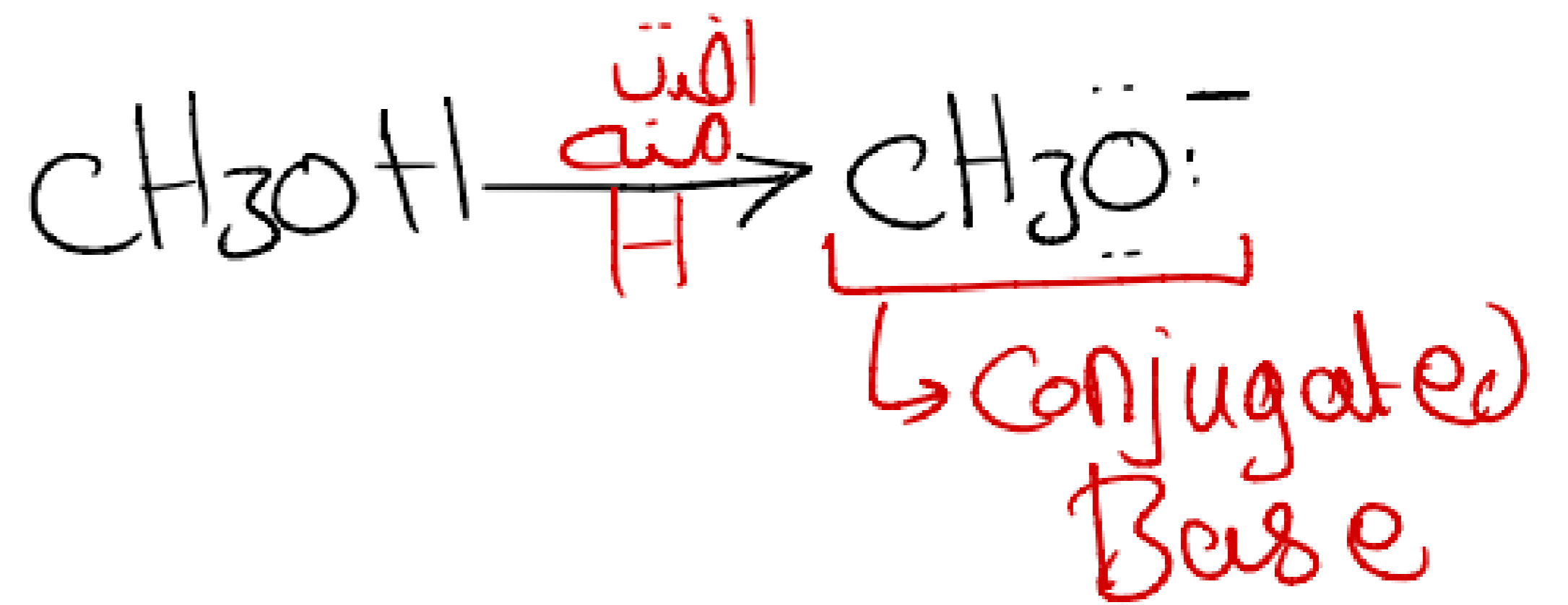
$pK_a \approx 16$  ←  
 تقريبًا

\* ال water هو weak acid

ليس ال phenol يُعتبروا  
 More acidic من ال Alcohol  
 رغم انه التين عندهم  $O^-$  و  
 التين من بجها و ال  $OH$  شابة  
 مع C؟؟

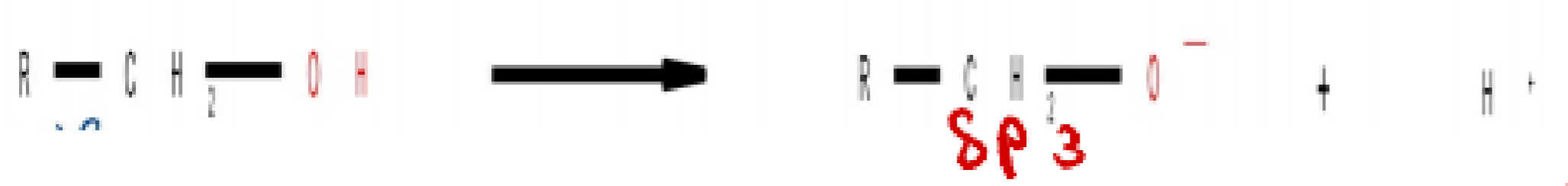
الفكرة انه دائمًا لازم نتطلع على ال stability  
 ال Conjugated base

Follows



سؤالنا هو هل هاد ال Conjugated  
 base هو stable؟ او هل هو  
 weak or strong base؟  
 لأنه بناءً على الجواب روح اتوقع ال  
 Reactants ال Acidity

التساير الالفهمنا انه ال  $RO^-$  همن  
 Strong base ← يعني همن مو stable  
 لذلك العلاقة عكسية بين ال stability  
 ال Products و ال Acidity ال Reactants



لكن هون الكحول تهجينها

$sp^3$  ← فممنوع ال O تنقل

$e^-$  باقيا ال  $sp^3$  لهياك

مكالتا ← Charge localized on the O atom

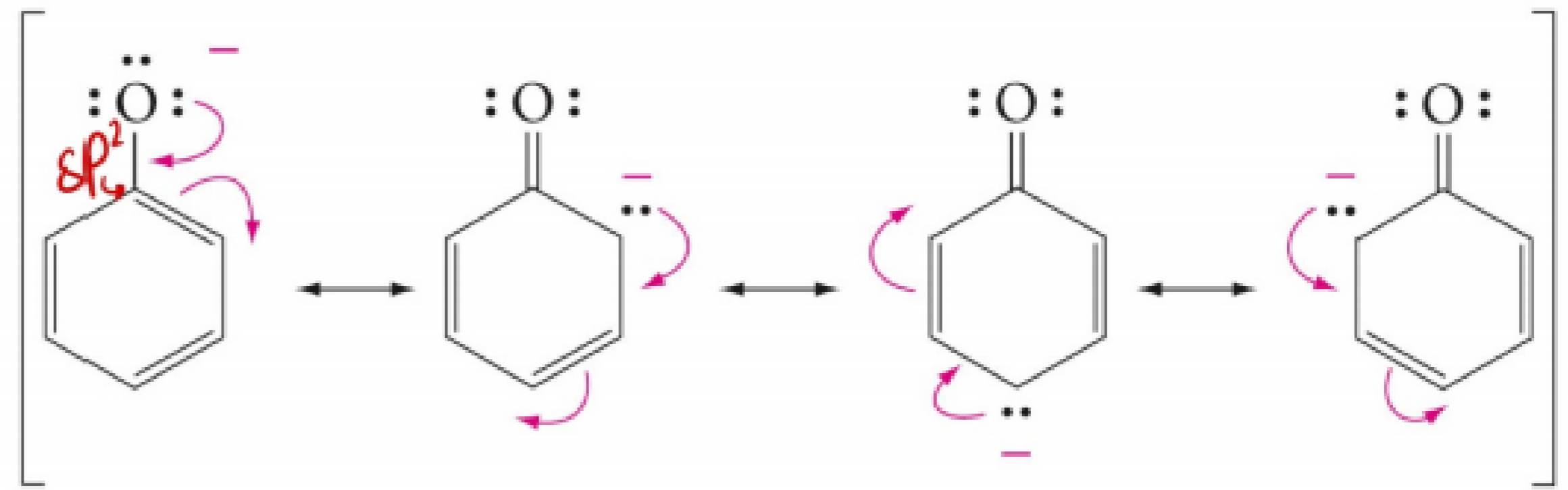
فوجود ال resonance يا Phenol

زاد ال stability of conjugate

base ، فصار اضعف فالتالي

ال Acidity of reactants

صارت اقل وال pKa قل



charge delocalized in phenoxide ion

الفكرة انه الكربونية تهجينها  $sp^2$

وبما انه  $sp^2$  ازا ممكن يهيب

resonance delocalization يعني

وهكنا وبين ما عنا resonance

يح يكون عنا stability لانه ال

(- Charge) عم تتوزع عا اماكن

مختلفة ، لذك هون ال conjugated

← phenols ال base

are stabilized by resonance



Acidity  $\propto$  Basicity

Acidity  $\propto$  pKa

Weak Base  $\propto$  Stability  $\propto$  Acidity

pKa  $\propto$  Ka  $\propto$  Acidity

\* ال Acidity للسجود قليلة  
ال Phenol قليلة ولكن بنيتها  
ال conjugated ال يوجد ال  
ال all base ال يوجد ال

الآن هلم كده مركبات ال Alcohol الهم بنظر ال كيمياء

# Acidity of Alcohols and Phenols

الجواب هلا

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

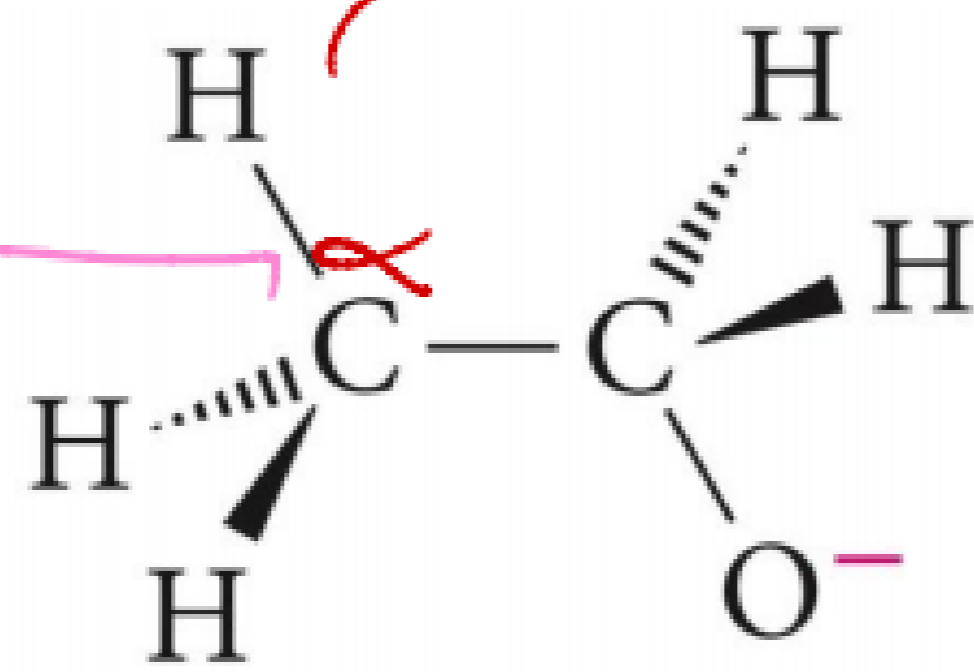
مثلاً ال

ethanol

CH3CH2OH

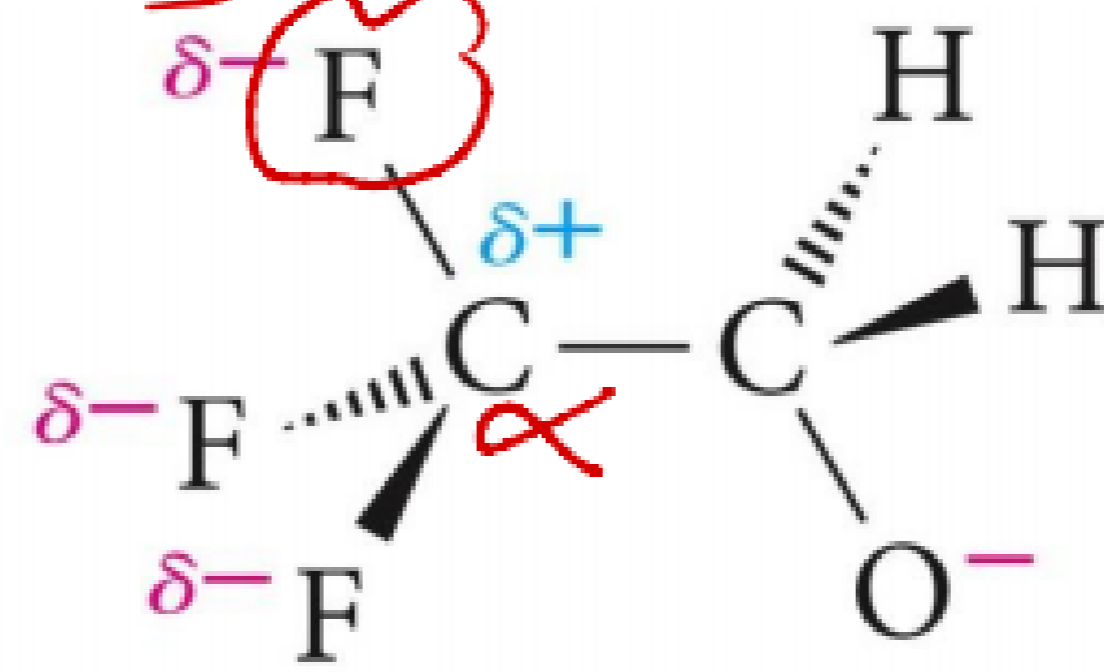
$pK_a \approx 16$

ممكن ال  $F \leftarrow H$



ethoxide ion

$pK_a \sim 16$



2,2,2-trifluoroethoxide ion

زادت Acidity

$pK_a \sim 12.4$

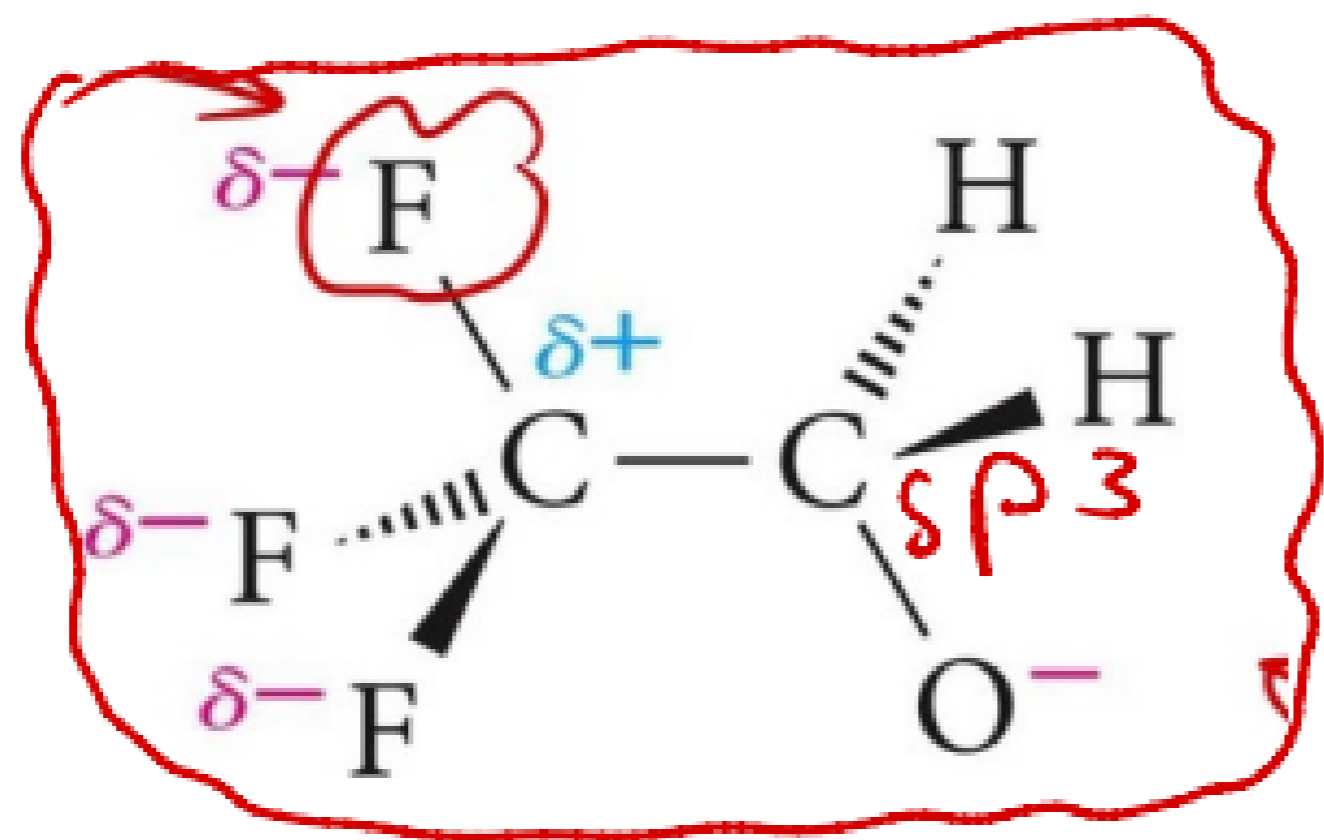
CF3CH2OH

بعضها هو كحول عادي

لكن قلت ال  $pK_a$

ال C (alpha) هي اللي عليها مجموعان يتسحبون اليه يكون اقرب ل C اللي هيا ال OH ولو كان في ال  $\beta$  اللي هي جنب ال  $\alpha$  ح تأثير برهنة به موزي  $\alpha$

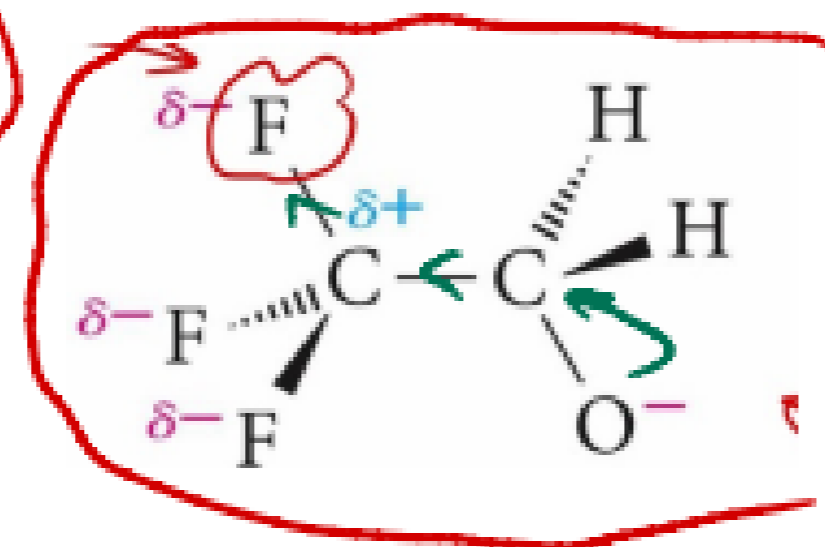




لكن ال  $F$  ال  $EN$  لاهم عالية  
(more EN than H)

فوجود ال  $F$  يساهم في سحب  
electron عند طريق ال inductive effect

فأنا بقل ال  $e^-$  density  
على ال  $O$



فبزيادة ال stability تتجتها ويقل  
ال basicity لذلك in general  
يكون زاد ال Acidity ال Alcohol  
تبعها

لما قارنا ال  $CH_3CH_2OH$  مع

$CF_3CH_2OH$  متباني انه

ال  $CF_3CH_2OH$  ال

Acidity اقل يعني

اعلى .

اللي فضل ال Acidity تزيد

هي ال conjugate base  
Stability of

الفكرة انه عندي  $e^-$  على ال  $O$

وهو قادر انقلهم by resonance

ممتوع لانه ال  $C$  ال  $sp^3$

# Acidity of Alcohols and Phenols

نفس العتبة لـ phenol و فمبها  
 وجود مجموعات على ال ortho و para

And for phenols: *بسبب ال direct resonance ← هاد كله بنريد ال Acidity*  
 phenol

(pK<sub>a</sub>)

10.0

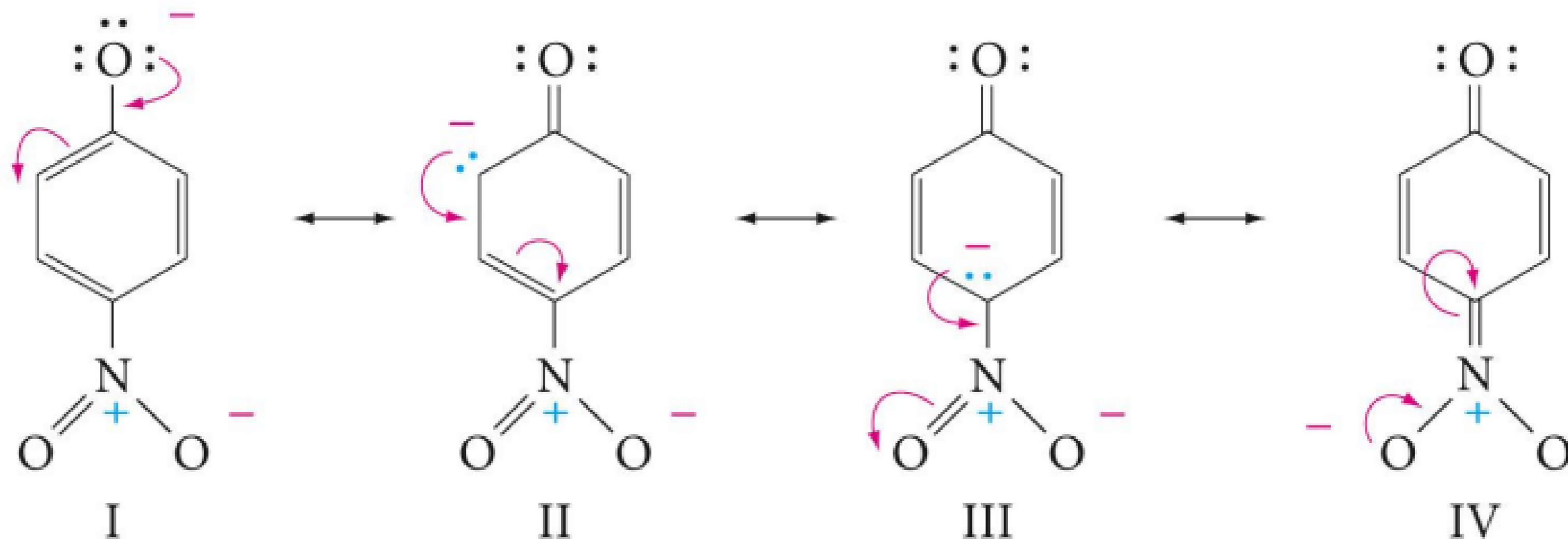
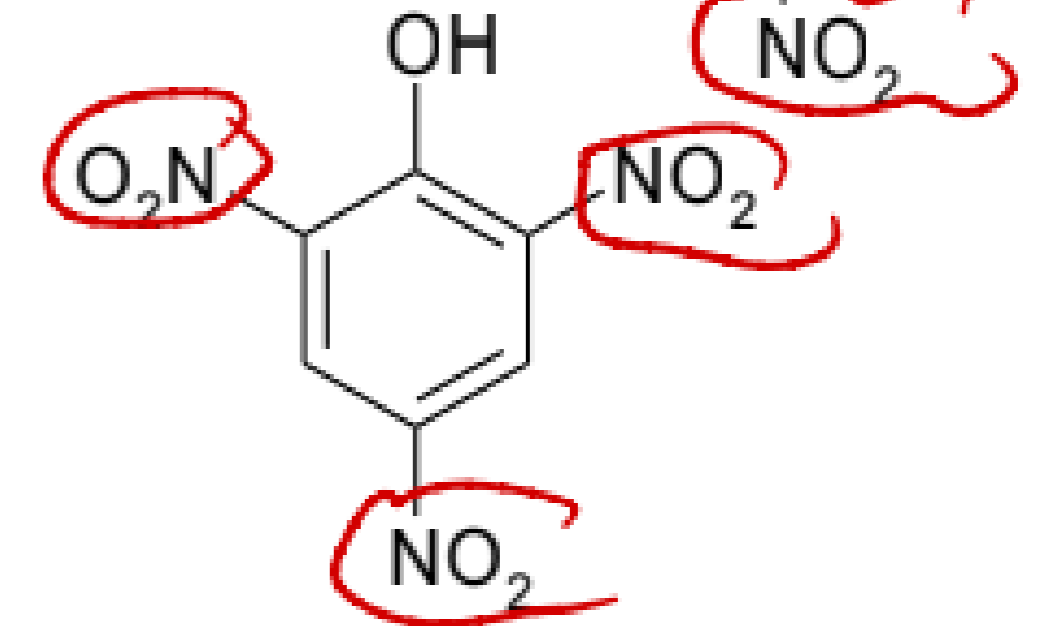
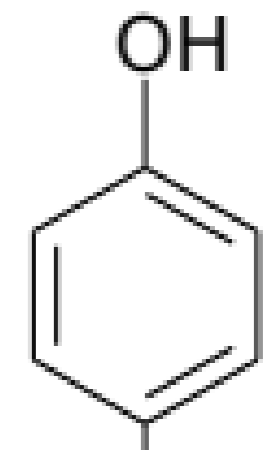
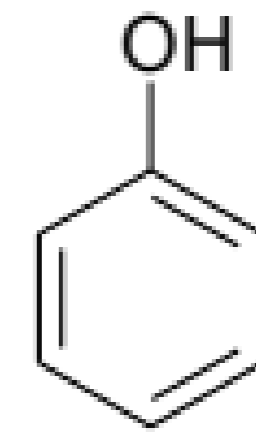
p-nitrophenol

7.2

Strong Acid →

picric acid

0.25



p-nitrophenoxide ion resonance contributors

الوجود ال Stability of Conjugated base

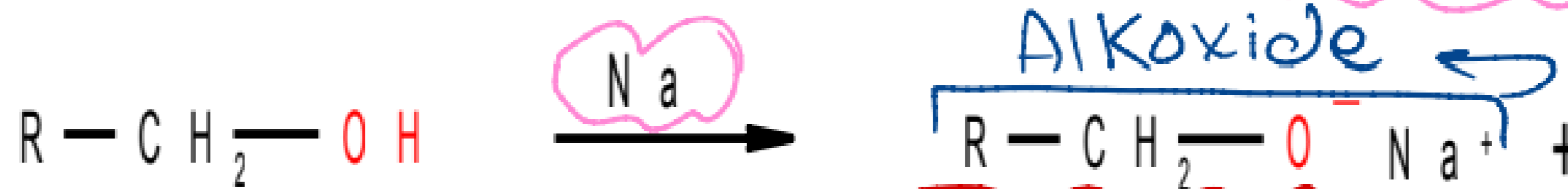
هون بدنا نشوف طرق تحضير Alkoxides

# Acidity of Alcohols and Phenols

Alkoxides are commonly used as strong bases.

They are prepared by:

1) treating an alcohol with Na or K:



بالرغم من انه ال RO<sup>-</sup> هوند إلا انه يقدر اجيبهم  
 Stable وفي equilibrium ليكل سهولت

الفكرة فيهم انهم كين reactive  
 بتفاعلوا وخرج  
 من التفاعل غاز  
 H<sub>2</sub> وهون الميزة  
 لانه اذا هاد الغاز  
 طلع التفاعل  
 مارح يرجع  
 بالعبارة المعاكس \*

2) treating with NaH or KH (metal hydride)



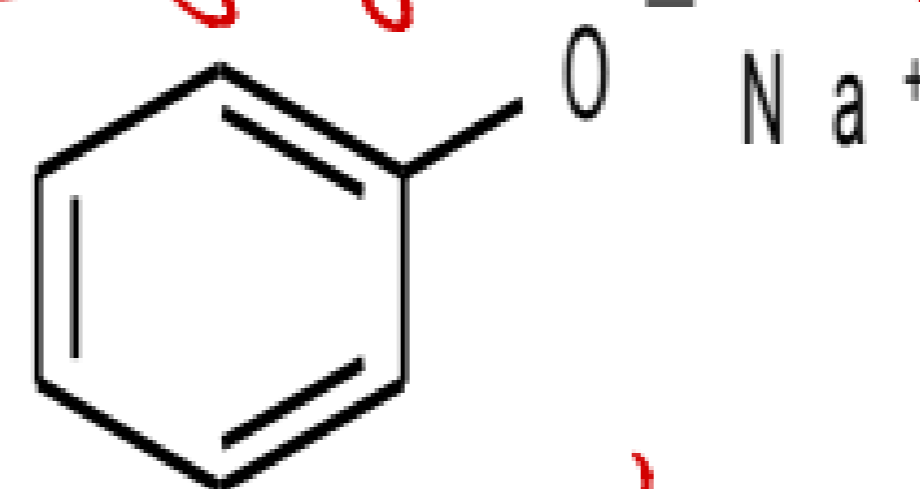
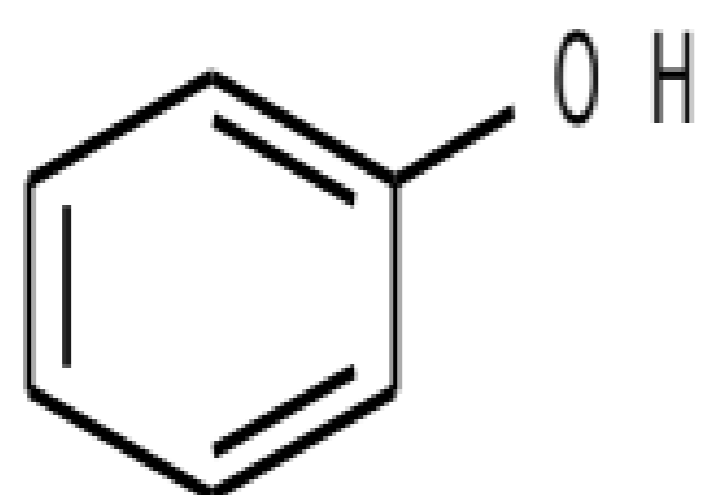
عليها (- charge)  
 فيها hydride  
 H<sup>-</sup> تهاجم ال H ونطلع ك gas

نفس الفكرة لكن هون اللي بيشتغل  
 ك base هو ال (NaH) +

# 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)

هو strong base ولكن غير قادر ان يتفاعل مع الكحولات عن ان يعطينا ال conjugated base  
ولكن ممكن يتفاعل مع ال stronger acid phenol ←



phenoxide

NaOH ما بي تفاعل مع الكحول  
phenols بتفاعل مع ال

# Dehydration of Alcohols

تفصل اللي افدناه سابقاً ولكن  
يح تطبقه على مركبات الكحول

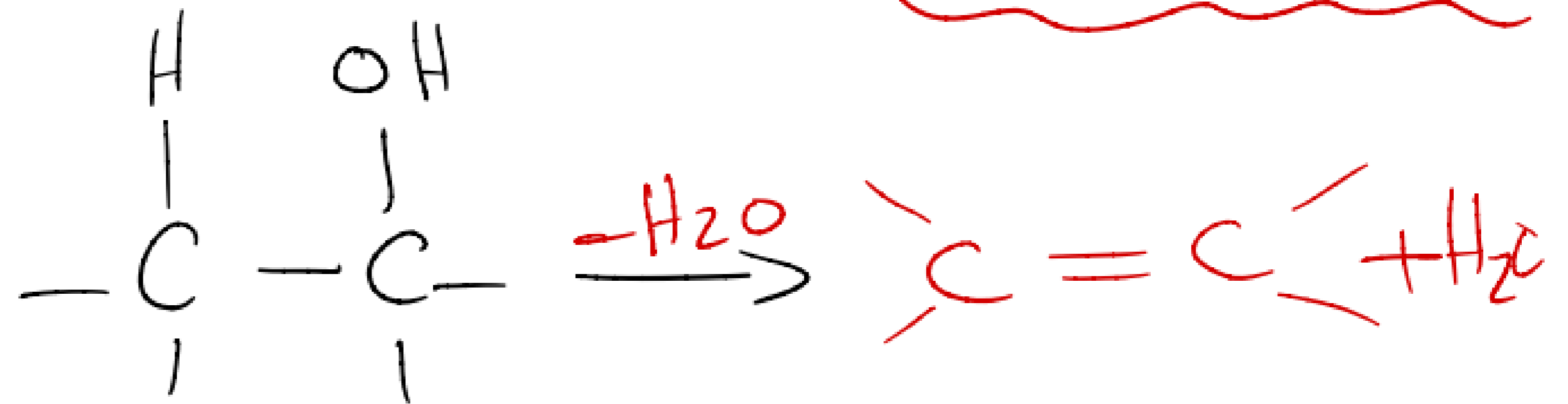
This is an **elimination reaction** and produces an alkene. It requires an acid catalyst (usually sulfuric acid) and heat, especially for less reactive 1° and 2° alcohols.

وهذا يعني عكس على الحرارة  
لميت انه تفاعل 8°  
اسهل من 80 وال heat اقل

•  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  for reaction rate.

- Product: follows **Zaitsev's rule**: more highly substituted alkene is the major product.
- 1<sup>st</sup> step is a rapid acid-base reaction.

# Elimination



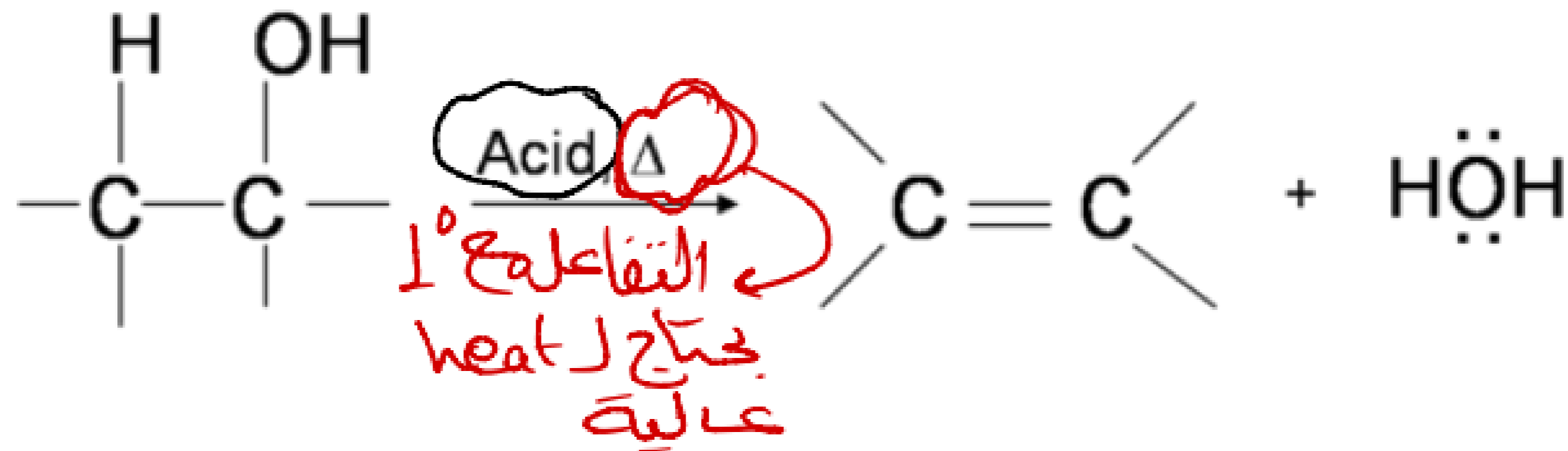
بهدول التفاعلات انا بدي اسحب H و OH  
من الكربونة المجاورة (d) هيكون سحبت

H<sub>2</sub>O فالمركب يتحول إلى Alkene

(سحبت منها ماء)  
(dehydration)

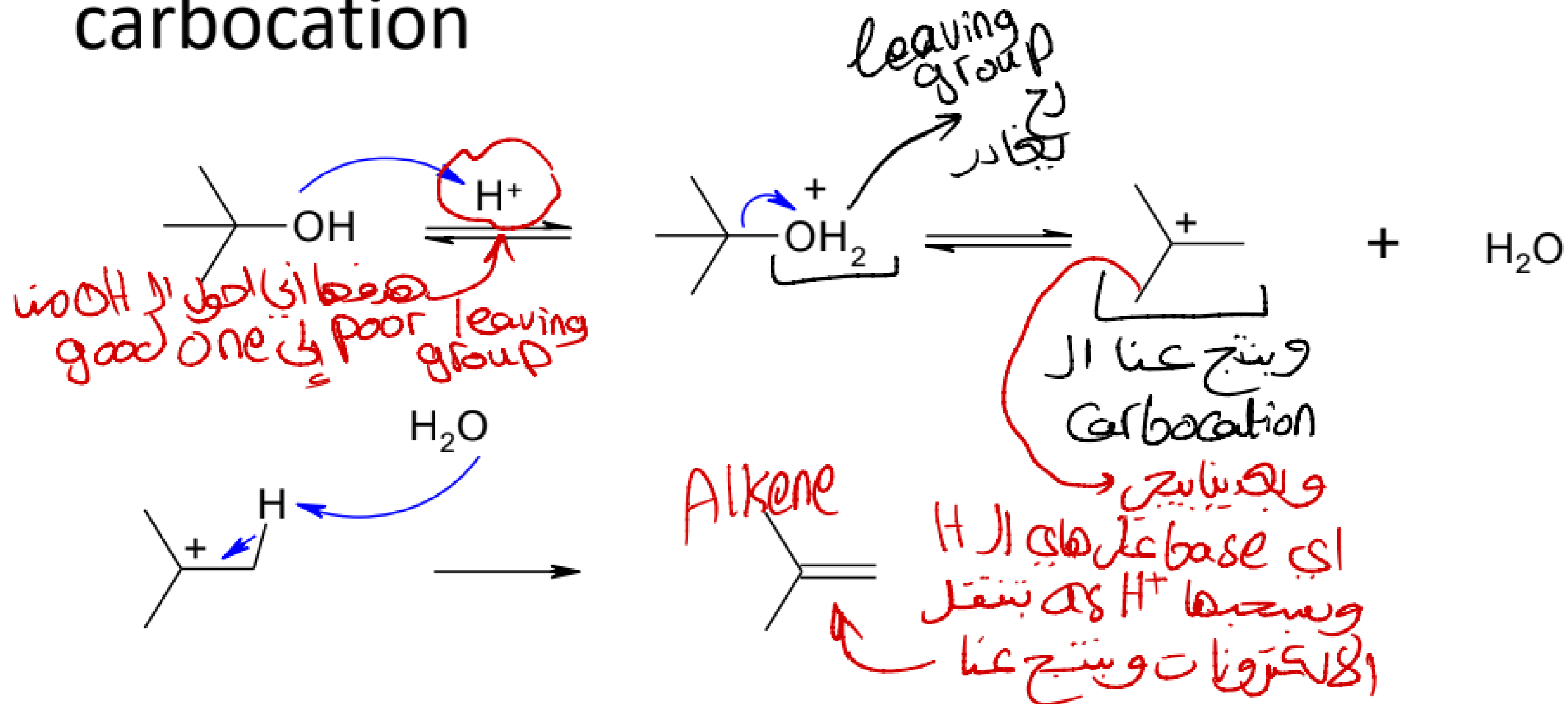
# Dehydration of Alcohols

التفاعل هو  
elimination  
يصير سواء  
بـ E<sub>1</sub> or E<sub>2</sub>  
لكن الفرق  
هي OH



E<sub>2</sub> or E<sub>1</sub>  
Structure of Alcohol  
3° → E<sub>1</sub>  
2° → E<sub>1</sub>/E<sub>2</sub>  
better  
1° → E<sub>2</sub>

E1 mechanism: 3° alcohols, intermediate carbocation

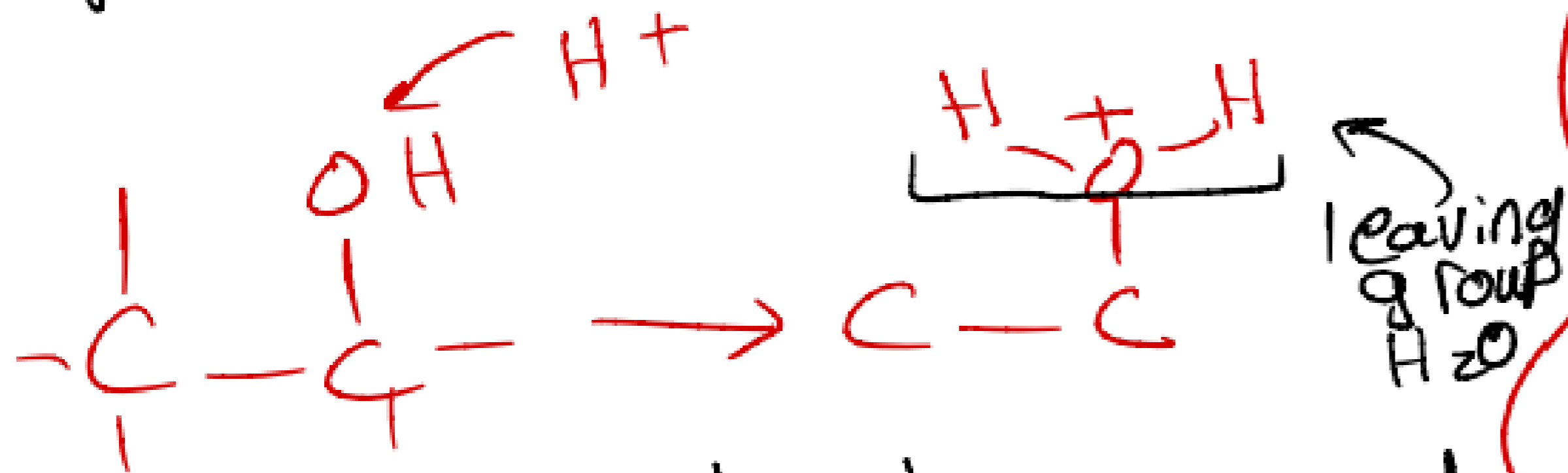


لهيك هاد التفاعل بهيس في

Acid condition

سواء  $E_2$  or  $E_1$  الفكرة

فيه هو عملياً protonation

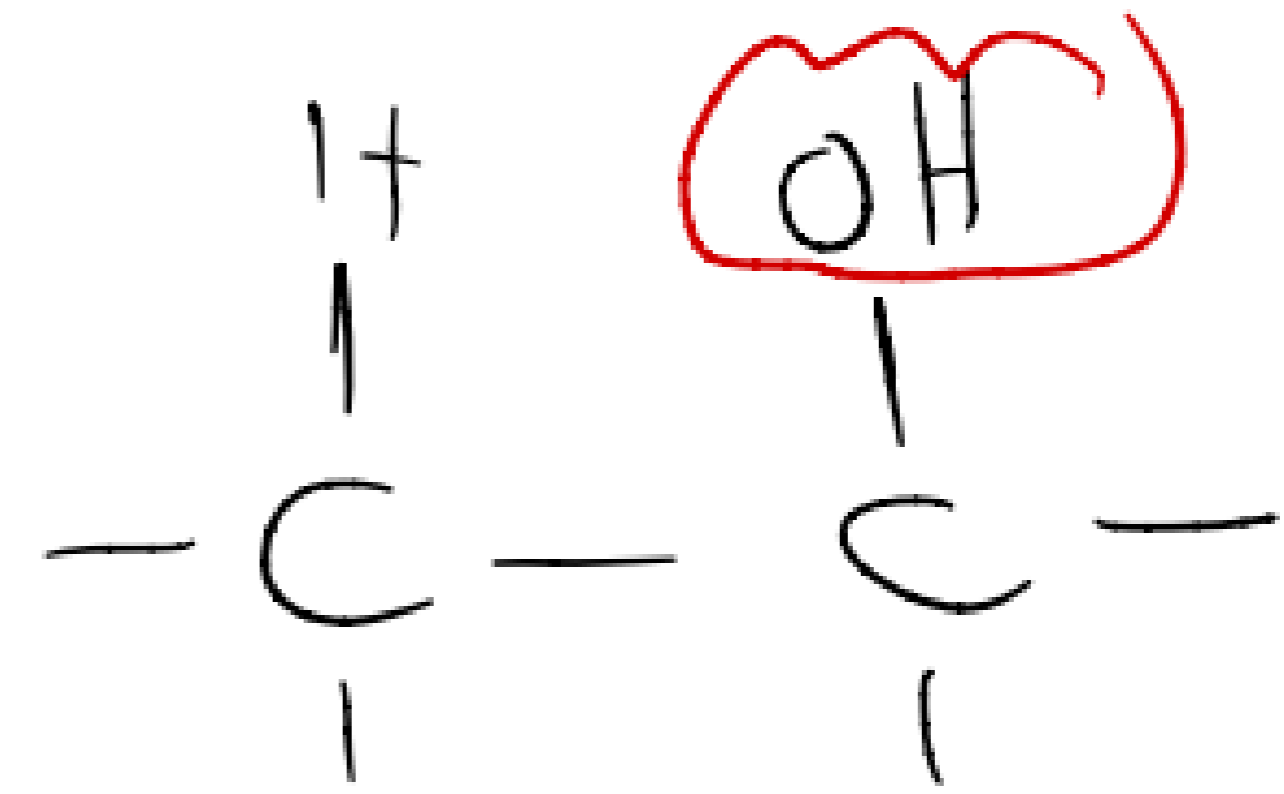


لما عملت protonation نتج عندي ال protonated Alcohol فها عندي

leaving group هي  $H_2O$  فيتطوع بالبراهة weak base و Stable و neutral

بتطوع بكل بساطة ← لهيك لو كان التفاعل  $E_1$  or  $E_2$  ← الخطوة الاولى هي ال

(protonation of Alcohol)



هنا ال OH لما بتطوع

ح تطوع ال  $OH^-$  وال  $OH^-$

ما بتقبل تكون leaving

group لونها strong

base و هي very

reactive لهيك لما تطوع

بهيس بيها ترجع ← لذلك المشالة

هي افراج ال leaving group



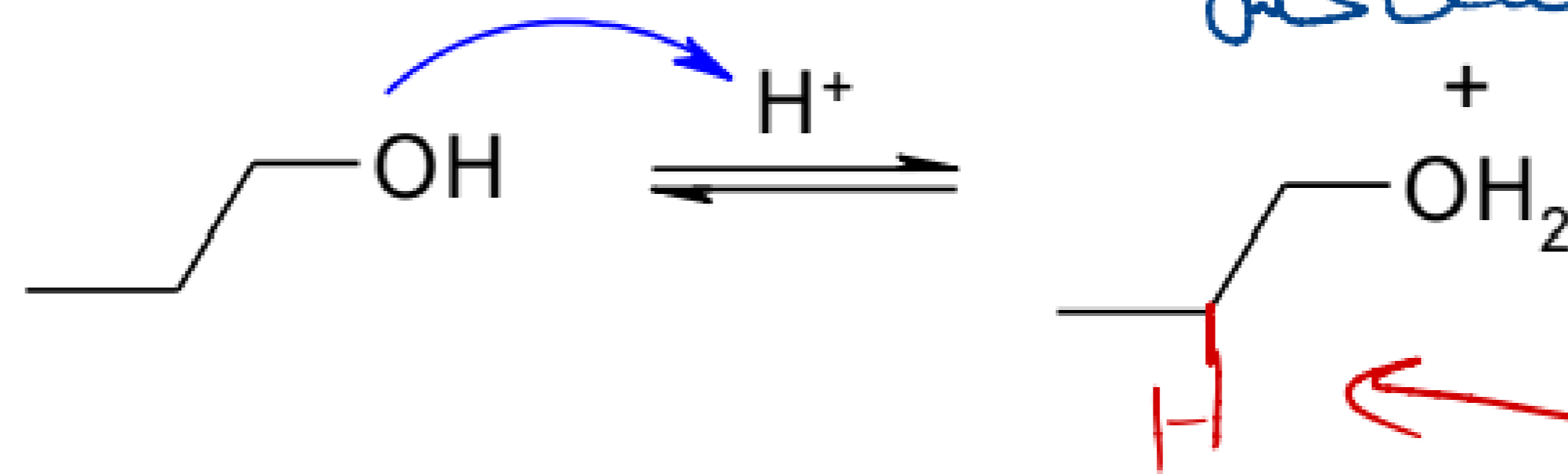
# Dehydration of Alcohols

Carbocation ما يساو  $\leftarrow$

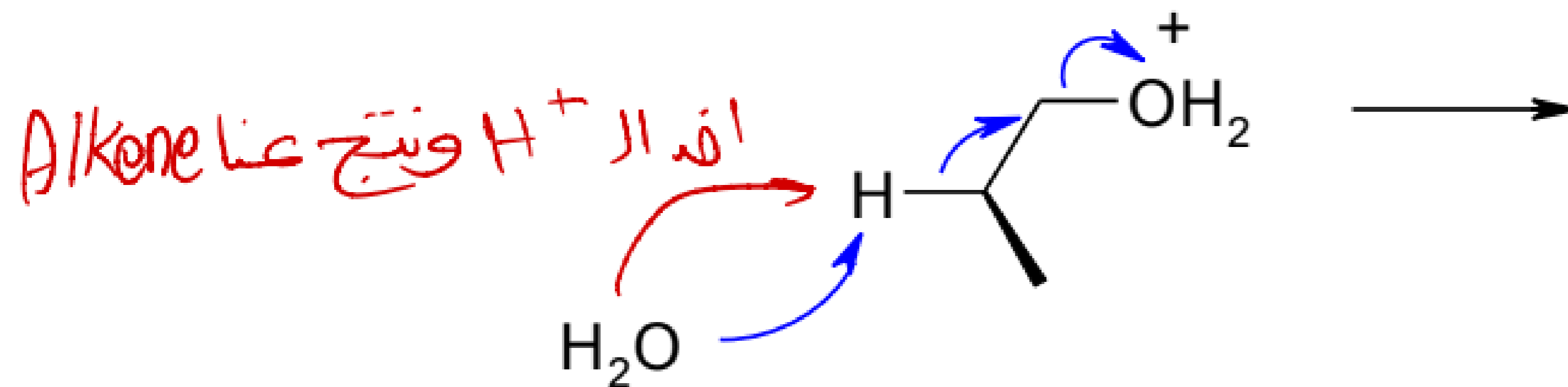
E2 mechanism:  $1^\circ$  alcohols, no intermediate carbocation, anti-periplanar

حبات ال H من الموقع المعاكس

لما انقوا في Carbocation  
لهذا رجع ال Protonation  
يجي ال base  
الموجود عندي اللي هو ال water



ال water  
لينكيف هون لانها ال  
Acidic condition هو  
لذلك ال 10% هسب  
بده حرارة عالية  
ليه ال التفاعل  
بينها ال 10% سهل



# Dehydration of Alcohols

2° alcohols can react by either mechanism

← لیکن منطقیًّا انہ یہ ہے، E1 آسان

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

← ولا تملو بدہ

یہ ہے، E2 کے لیے لازمہ ہونا ہمارے

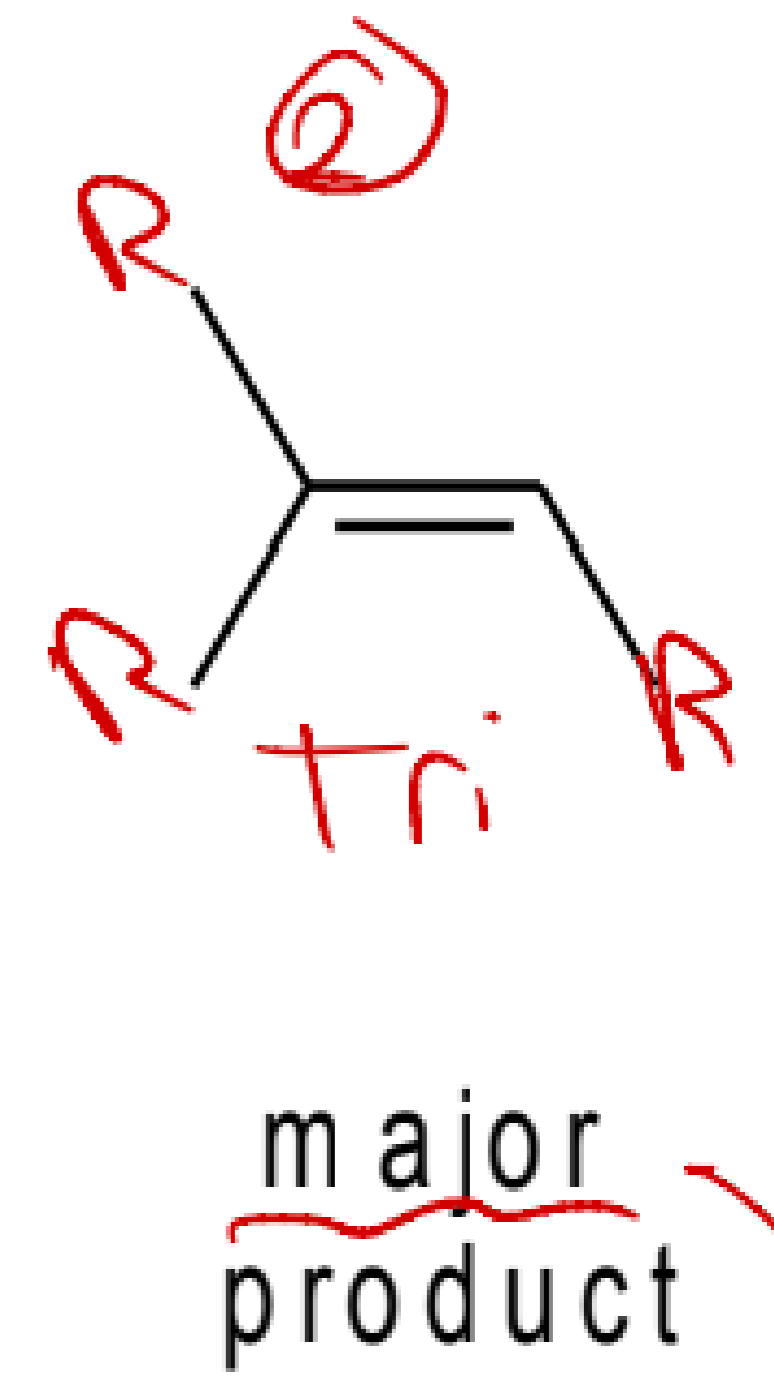
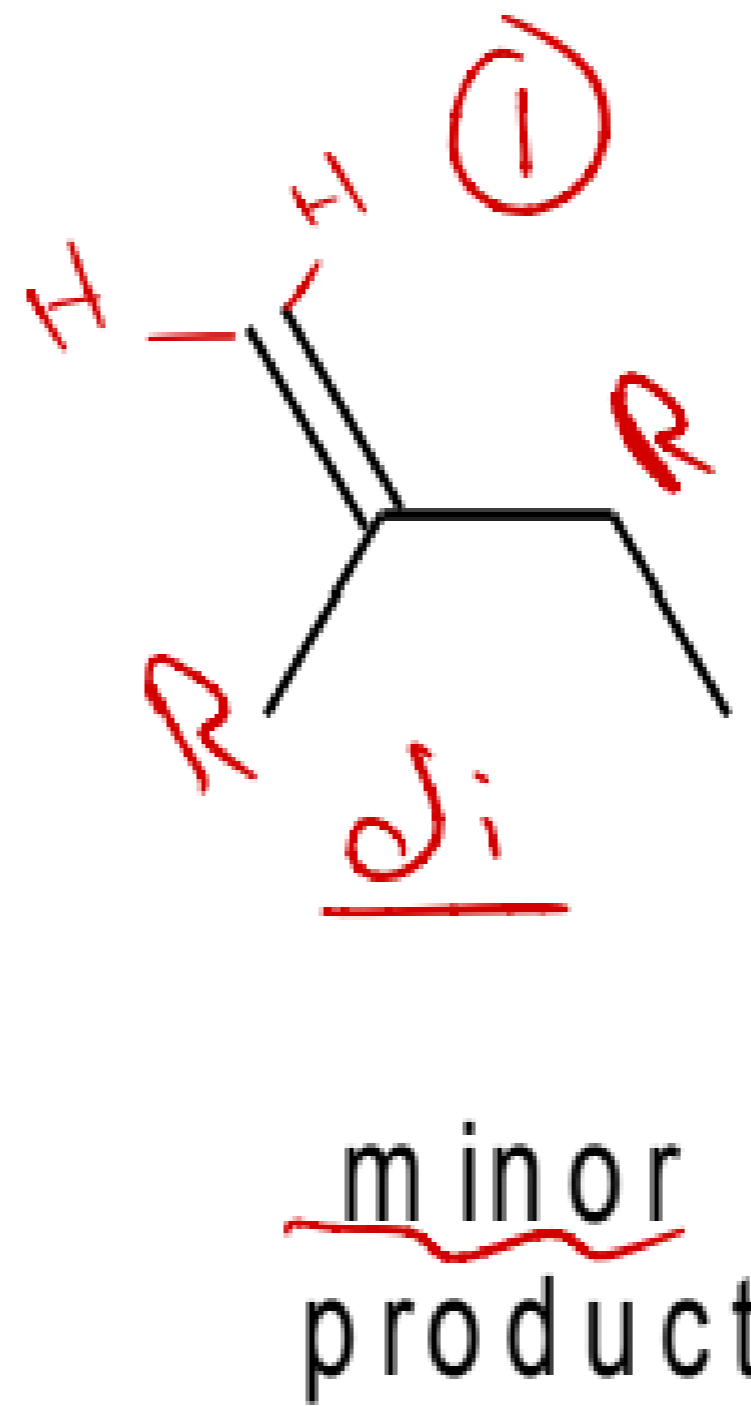
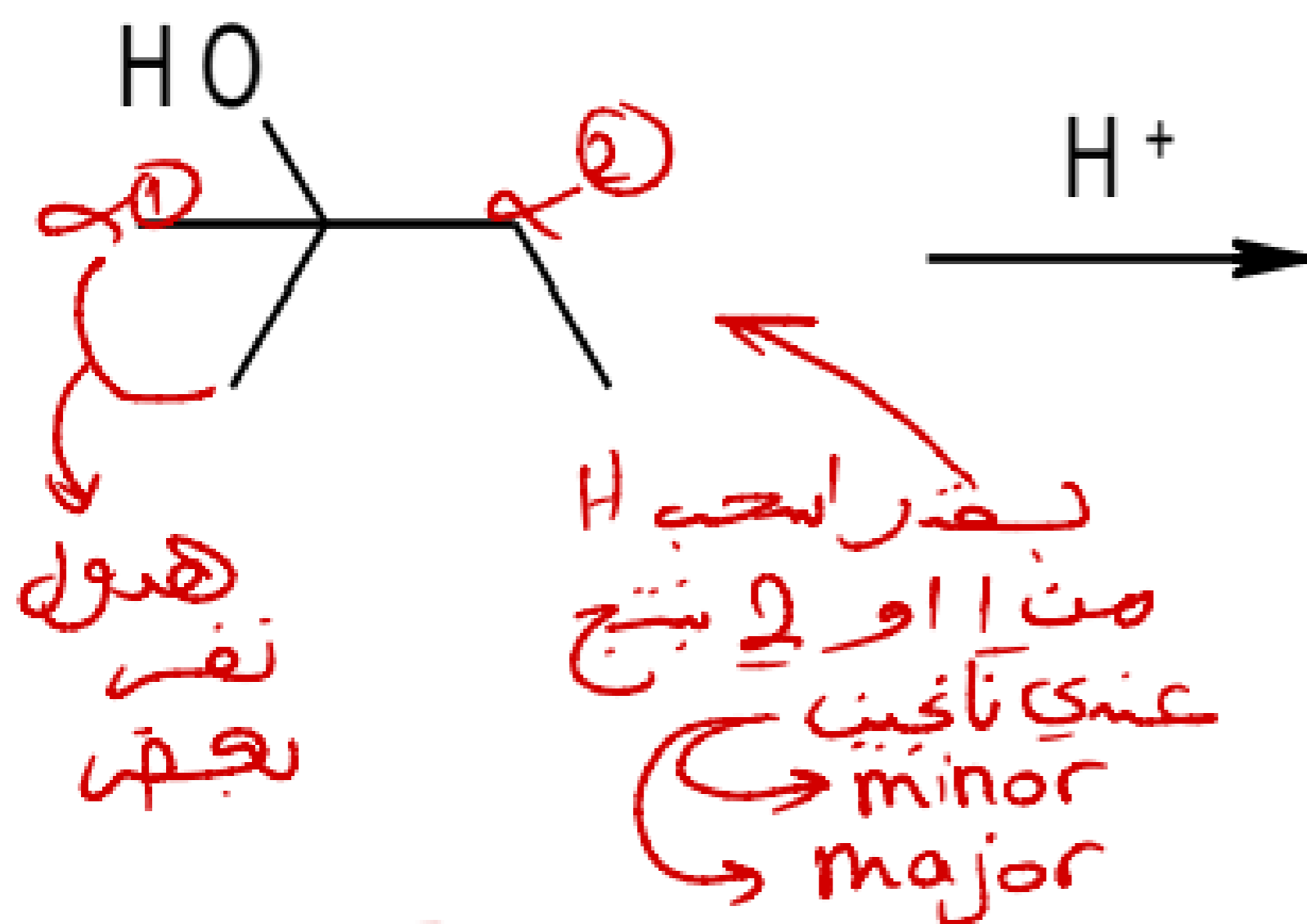
السطح متوازیہ

# Dehydration of Alcohols

ال Major يكون فيه عدد ال R اكثر هولين ال (=)

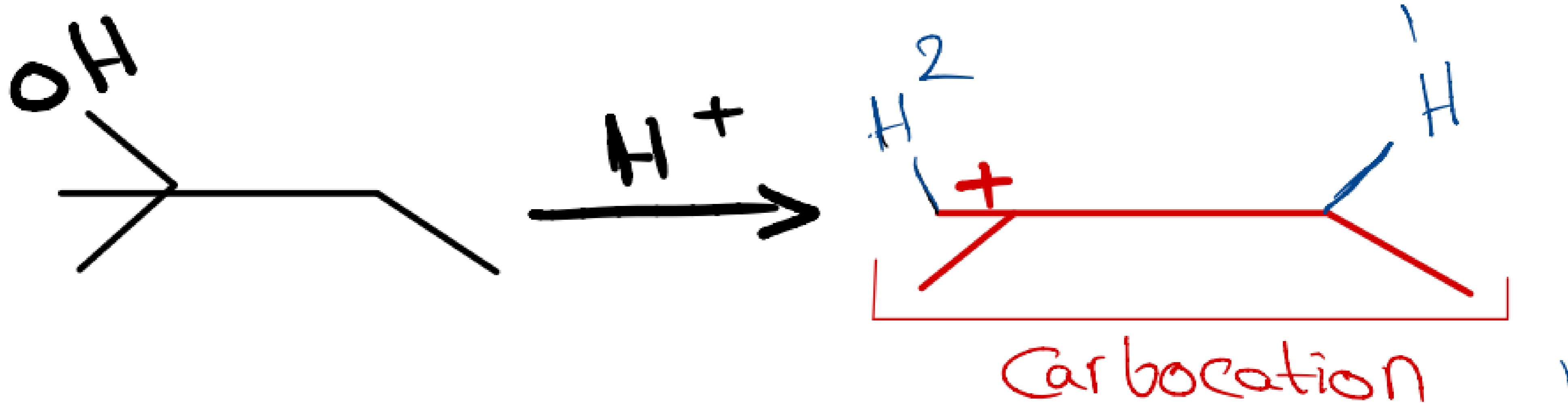
Minor ال Major ال  
**Zaitsev's rule:**

افدناه بال Alkyl halide حيث انضمن وين اسحب H?



\* التينق تيكونوا ولكن واه Minor Major وواك

ال الهدف هو انه كل ما كان في R groups اكثر هولين ال = اكثر كلما كان اكثر استقر



هذه ال Base رح يعالج  
 رقم 1 او رقم 2  
 وينتج عنا 2 products  
 بنسب متفاوتة

# Reactions with Hydrogen Halides

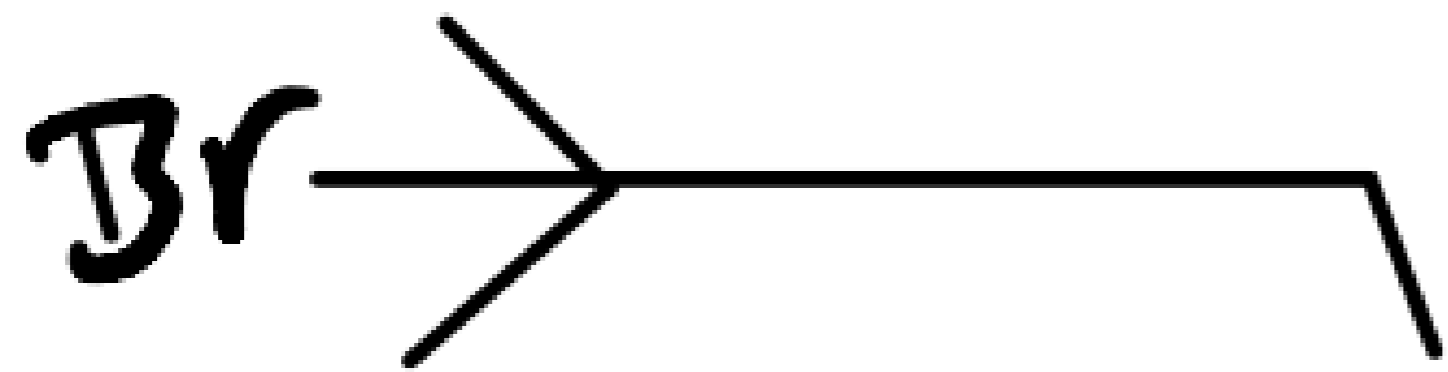
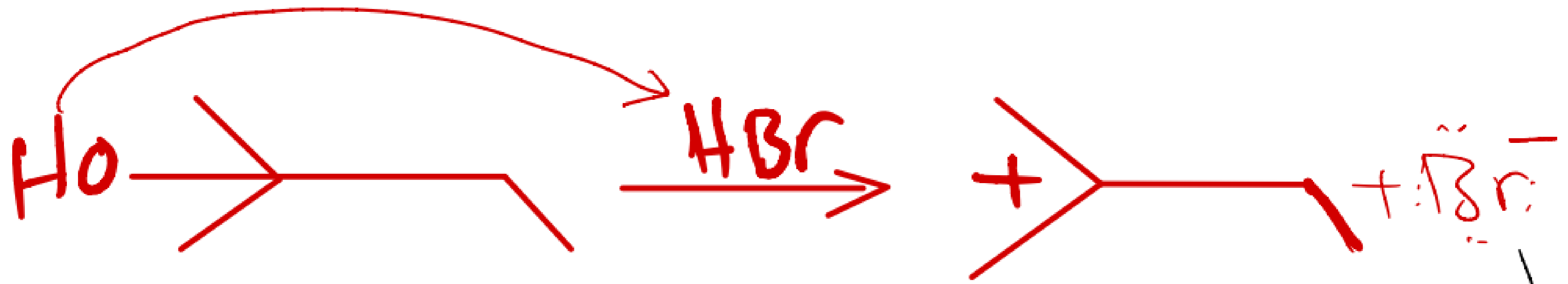
The hydrogen halides are acids so they will protonate the OH group to generate water, an excellent leaving group.

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

الآن، في الdehydration اختيارك  $H^+$   
(acid) مهم جدًا، بحيث أنا بقدر استعمل  
 $H_3PO_4 / H_2SO_4$  كمصدر لـ  $H^+$   
ولكن من غير الممكن انك تحصل على Alkene  
باستخدام  $HCl / HBr$  بالرغم من انهم  
Strong acids ويعملوا Protonation  
بكل سهولة، ولكن ما بقدر استعملهم

لأنه تابع المثال وارجع لهنون →

لذلك لو استعملت  $H_3PO_4 / H_2SO_4$  انت  
متى باتجاه ال elimination  
بينما لو استعملت  $Hx$  :  $HBr / HCl$  :  
انت متى باتجاه Nucleophilic substitution



Conjugated base ←

← بالإنجليزية أيضًا  $nu^-$  منجزة  
هو سيئة سواء هي أو لا

لذلك التفاعل ما رجعت

بإتجاه ال elimination

رج نتيجة عوال addition

رج يهيف واحد على

Alkyl Bromide ←

← فالنتفاعل رجعت بإتجاه  $S_N1/S_N2$

استبدال الـ  $\text{H-OH}$  بـ  $\text{X}$  عند طريق التفاعل مع  $\text{HX}$

# Reactions with Hydrogen Halides

$\text{Nu substitution} \rightarrow 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

By type of alcohol: الـ  $1^\circ$  صعب نسوي لذلك عادةً نستخدم  $\text{ZnCl}_2$  catalyst والـ heat تكون عالية

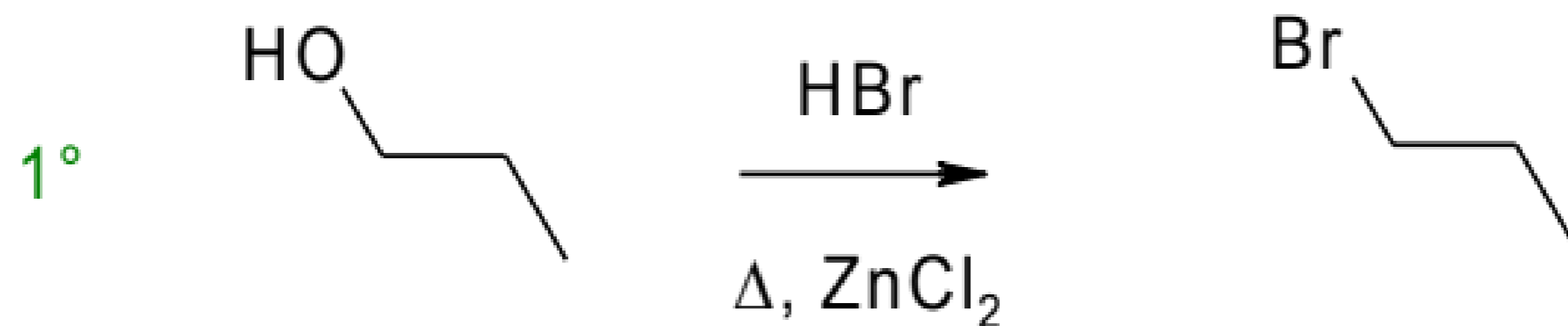


$\text{S}_\text{N}1$  fast at RT

الـ heat  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$



Both  $\text{S}_\text{N}1$  &  $\text{S}_\text{N}2$   
intermediate temps



Alcohol activation بعد  
حيث انه يغير التفاعل  
نفس

$\text{S}_\text{N}2$  slow requires heat  
and a  $\text{ZnCl}_2$  catalyst



# Other Routes to Alkyl Halides

هدول عبارة عن reagents

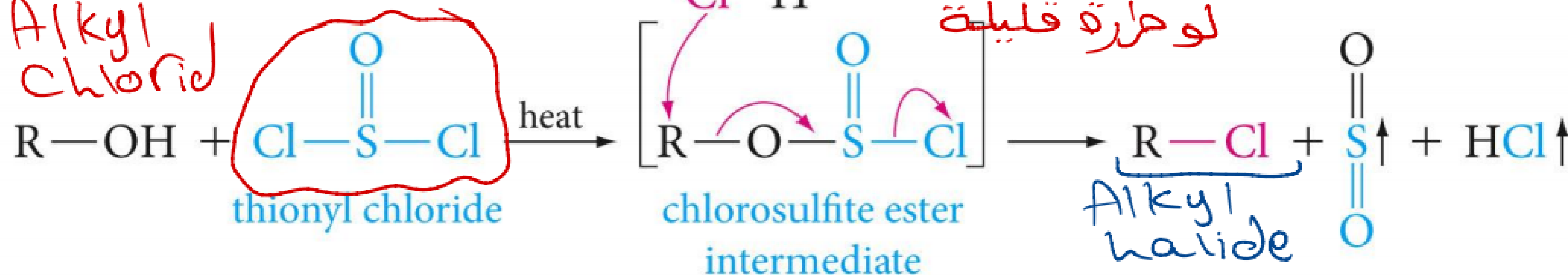
Alkyl halides can also be generated from alcohols by:

$R-OH$  بدونا تعرف انه وين ما عندك  $Cl^-$  استبدال ال  $OH$  بر  $Cl$  (مكون ال Mechanism)

1) **Thionyl chloride** ( $Cl_2SO$ ):

النتيجة يكون Alkyl Chloride

الكلو باله وضع ال  $1^\circ$  يجب تكون سريع لدرجة قليلة

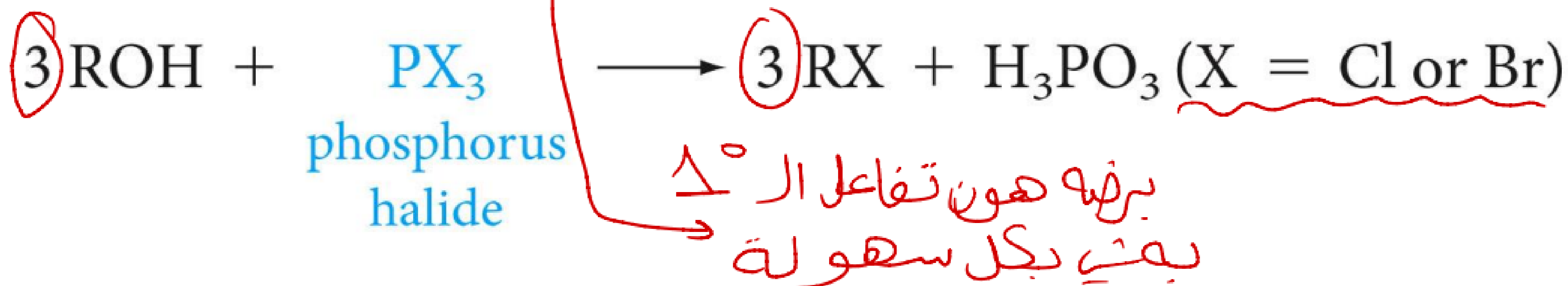


Advantageous as HCl and SO<sub>2</sub> are both gasses so help “drive” the reaction forward when they bubble out of solution. Not useful for small alkyl halide as they have too low a BP.

# Other Routes to Alkyl Halides

Alkyl halides can also be generated from alcohols by:

2) *Phosphorus halides* (PX<sub>3</sub>):



The phosphoric acid has a high BP so the alkyl halide can be separated by distillation.

# Other Routes to Alkyl Halides

Both of these methods are used for  $2^\circ$  and  $1^\circ$  alcohols whose reaction with HX is slow.

None of these methods work with phenols as the phenol will not lose water (it can not form an sp hybridized C atom in such a small ring).

واحد من تفاعلات الكحوليات هو تفاعل الأكسدة

# Oxidation of Alcohols

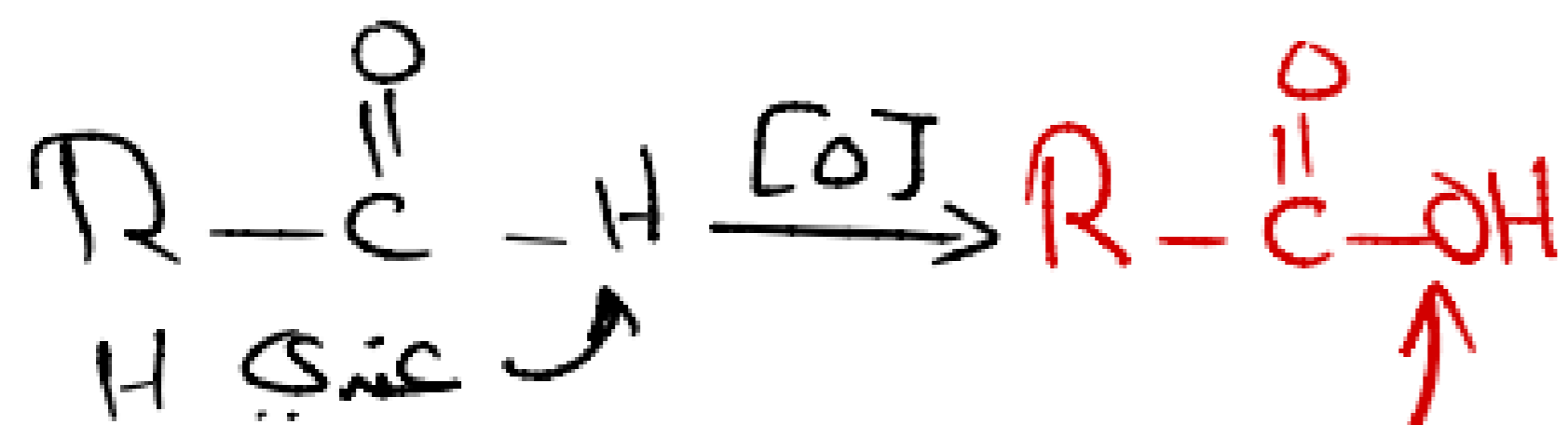
Oxidation is the process of increasing the positive charge on the C atom. This means increasing the number of bonds to more electronegative atoms such as O.

مختبرهم ييجتروا على هبول

**Oxidizing agent**: is the chemical used to oxidized the alcohol, which itself is reduced. Most common oxidizing agents are **chromium oxides** ( $\text{CrO}_3$  or  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). ← strong oxidizing agent

حتى ال Aldehyde اللي نتج  
 ممكن يهسر له further oxidation

لانه حتى تتم عملية الأوكسدة،  
 ال C اللي بيك تاكسدها لازم يكون  
 معها (at least 1 H)



حولته ل Carboxylic acid



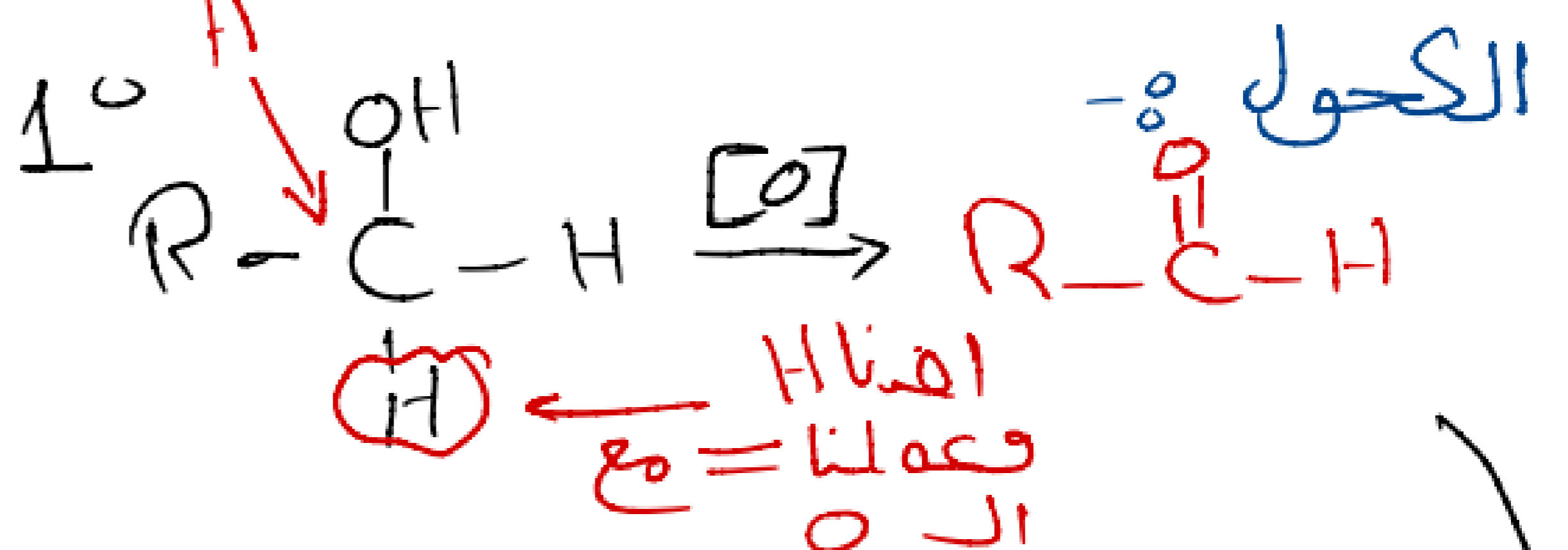
تتاكسده على مرحلتين



# Oxidative

عملية الأوكسدة تعني  
 إضافة  $O_2$  أو اشيل  $H_2$

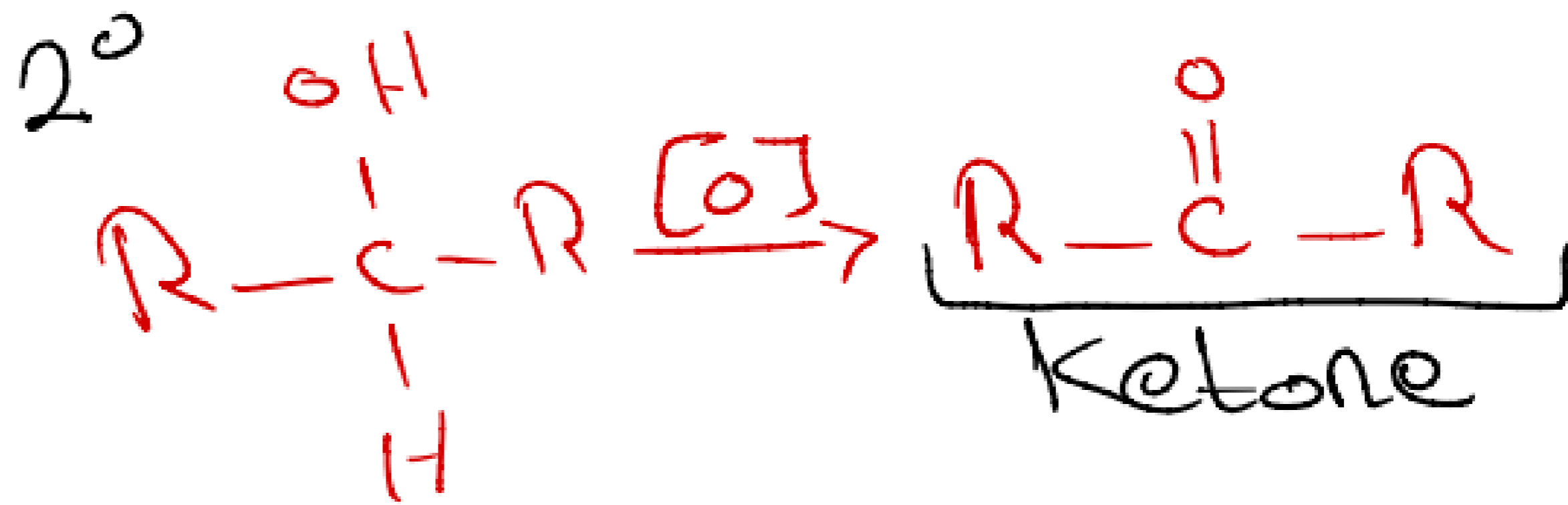
ممكن اني اعمل اوكسدة لهيكلات



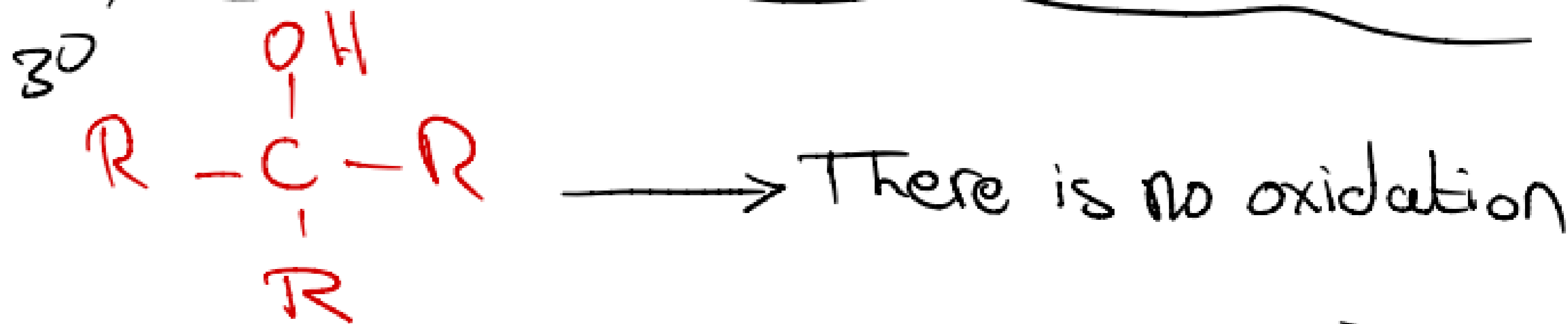
ال  $1^\circ$  حتى اعمله Oxidation

يح يتحول الى Aldehyde

هنا انا جاي انه كل المركب تاكسده ب  
 فعلياً (A) هي اللي هار عليها اوكسدة



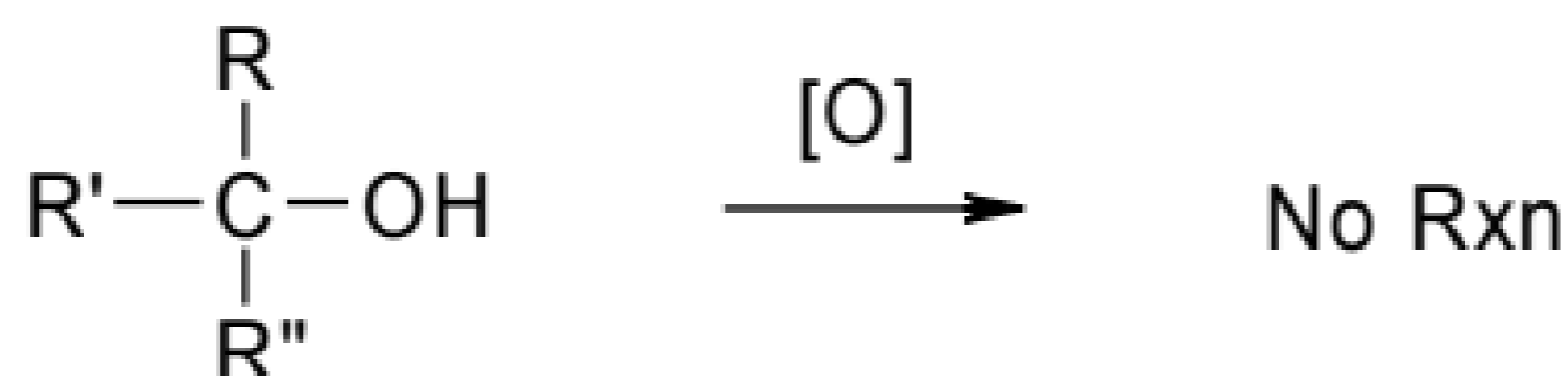
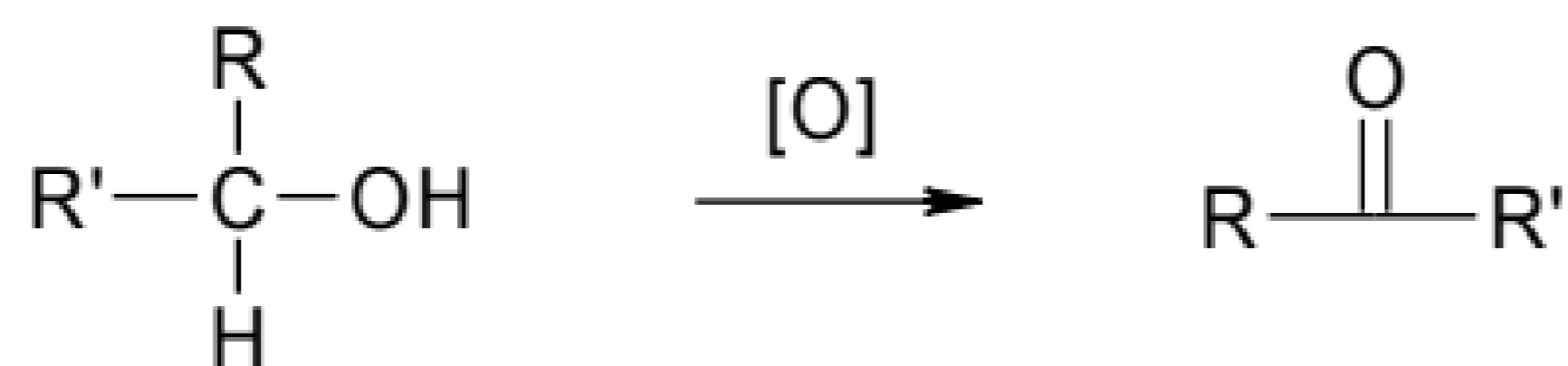
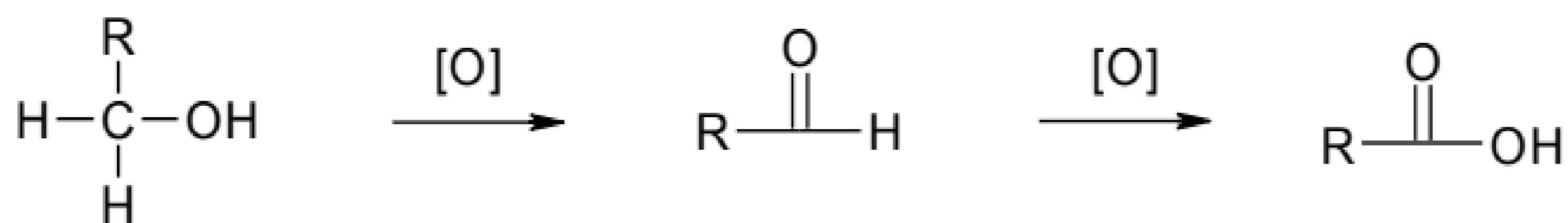
← H على الكربون يتكسر أو يدخل بعملية Oxidation



← لأنه ما في H على الكربون الأخرى به يفسر عليها Oxidation

# Oxidation of Alcohols

Oxidation of an alcohol requires at least one H atom attached to the carbon the OH is attached to, i.e.

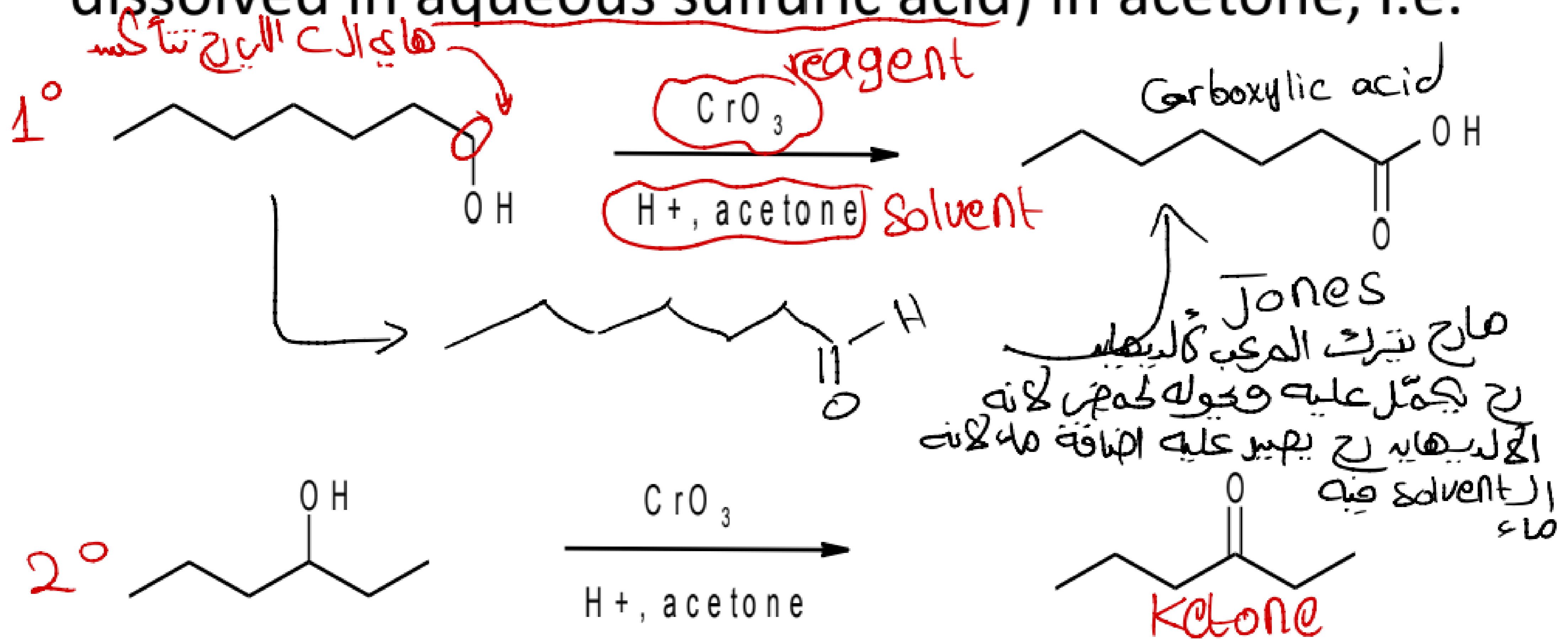


# Oxidation of Alcohols

او sulfuric acid  
اللي هو باي منه

يعني sulfuric acid  
في الماء  
هاد يكون بيوم

Common lab reagents are **Jones' reagent** ( $\text{CrO}_3$  dissolved in aqueous sulfuric acid) in acetone, i.e.



Note: **oxidation of  $1^\circ$  alcohol produces an acid!**

$1^\circ$  with Jones  $\rightarrow$  the final product: Carboxylic acid



\* Note: 3° No oxidation → reagent استختمت

# Oxidation of Alcohols

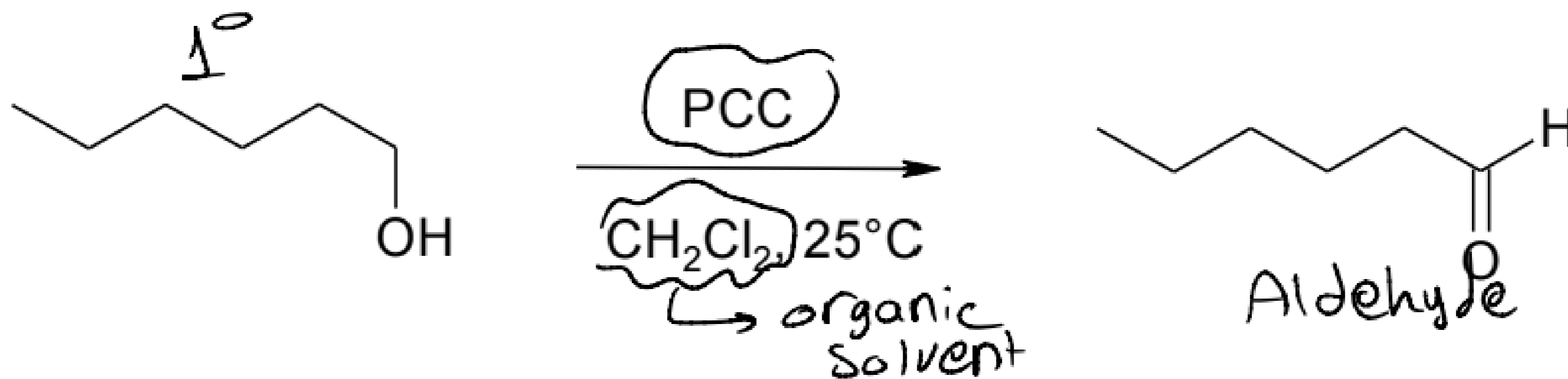
الفكرة فيه بما أنه ما في فيه ← هو رج يأكله الـ 1° لا بد بها يد لكن ما ح  
يكمل

Oxidation of a 1° alcohol can be stopped at an aldehyde using **pyridinium chlorochromate** (PCC), i.e.



pyridine

وهو بنوعه في organic solvent  
ما يكون فيه



# Pyridinium chlorochromate (PCC)

هو بيريفه بأكسدة الـ  $2^\circ$   
ويعطينا كيتون و بيريفه ما  
يستخدم على الـ  $3^\circ$

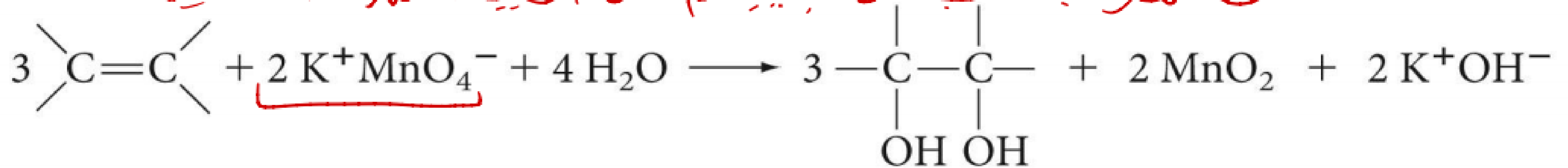
لكن الفكرة والفائدة منه  
أني يستعمله لما اكون بي  
الديهيد و اوقف خامه  
ما في Carboxylic acid

# Oxidation of Alcohols

→ is another oxidizing agent

Note:  $\text{KMnO}_4$  can also be used to oxidize alcohols but it is not selective for the OH group, C-C multiple bonds will also be oxidized.

هون الفكرة ما ح استغل عاها الكحول كاهون انا بي اصب اصلا و هون المركبات بق احييهم عند طريق الكسرة الاكسجين



alkene

potassium permanganate (purple)

a glycol

1,2-diol

manganese dioxide

(brown-black)

الاكسجين مع  $\text{KMnO}_4$  بوجود الماء يضيف 2 OH على الكهنتين

وهو بيرد فيه oxidizing agent reduction

نتيج عنا

الفكرة هون انا اعد جهر المركبات اللي  
صينهم 2OH (2 و 1) متجاورات  
عن طريق اكسدة مركبات الالكين  
وهي المركبات بشكل عام سواء  
2OH او 3OH واي آخري

لما ازيد عدد ما كان عندك OH اكثر، كل  
ما كانت الـ H bonding اكثر

تابع  
السلسلة  
القادم



يستخدم

as chemical test

لانها KMnO<sub>4</sub>

لانها purple

فان اُكسده وهو

reduction

وتحول لـ MnO<sub>2</sub>

بغير لونه

(brown-black)

وعلى نهيك جيكيك انه هسهول المركبات  
اللي عنده OH اكثر

# Polyols: glycols

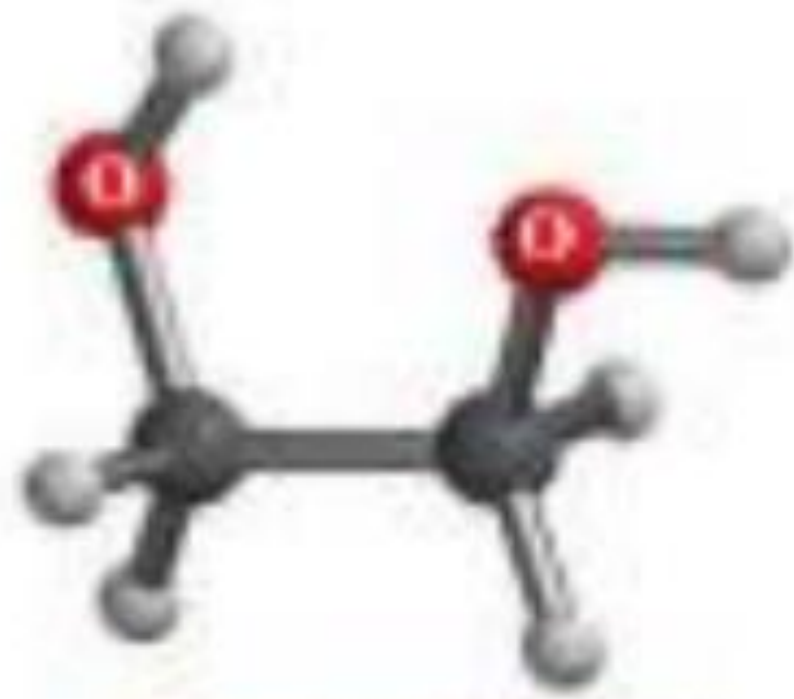
Glycols are molecules with more than one OH group, i.e. a multiple alcohol.

الهم بالعاده

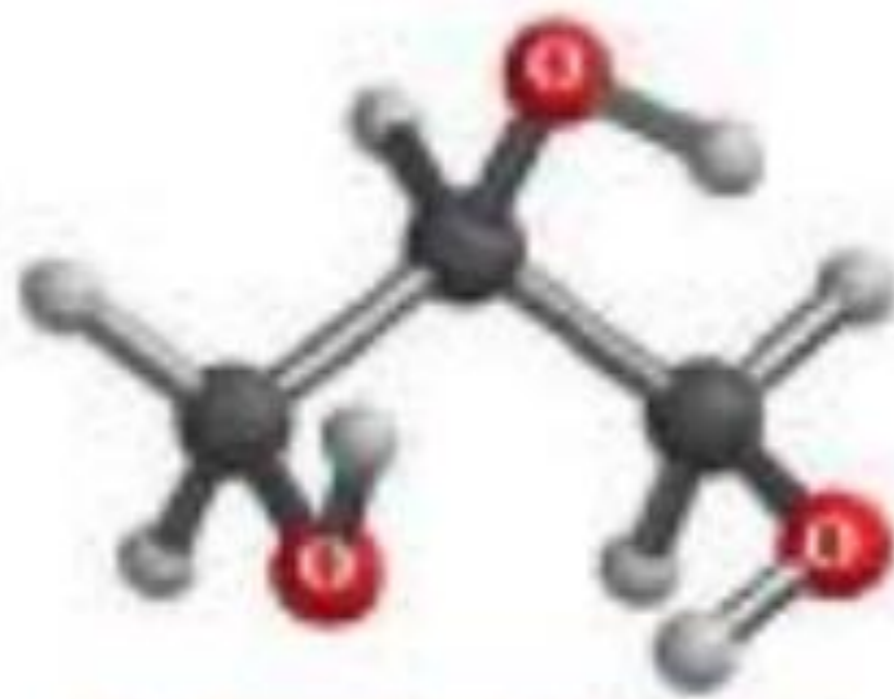
مقارنه بالكحولات الحاربه

They are characterized by very high BP, and are very water soluble.

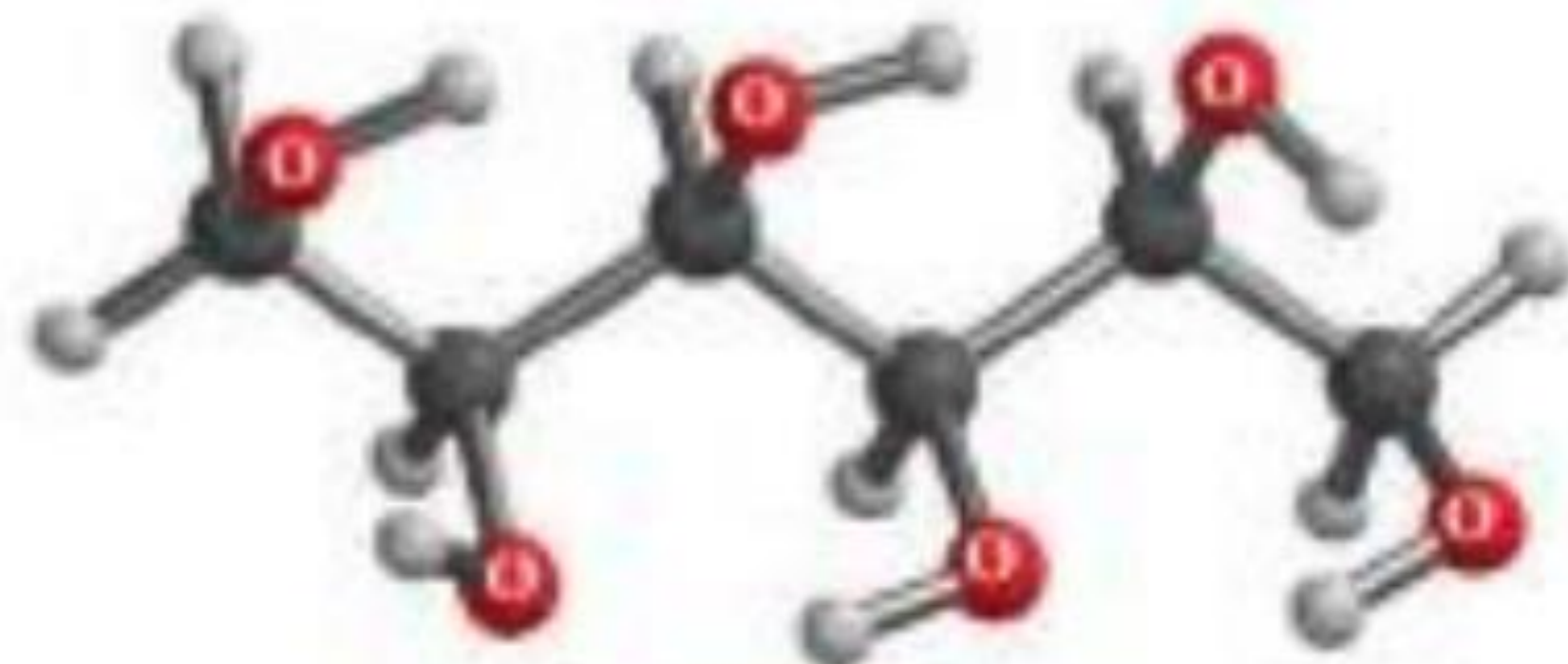
mp اعلى



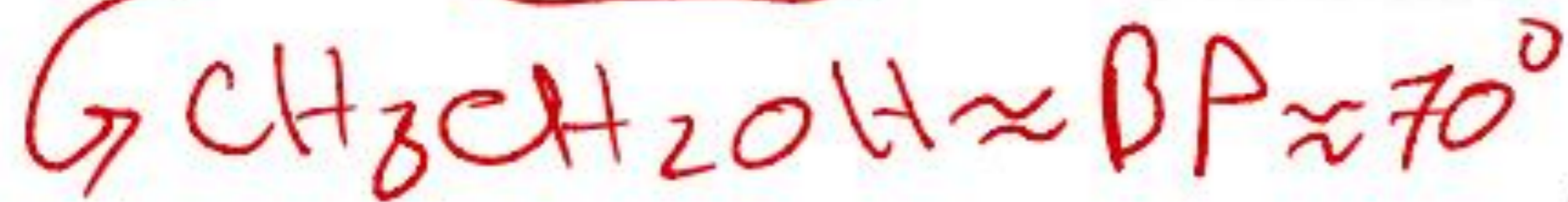
ethylene glycol  
(1,2-ethanediol)  
bp 198°C



glycerol (glycerine)  
(1,2,3-propanetriol)  
bp 290°C (decomposes)



sorbitol  
(1,2,3,4,5,6-hexanehexaol)  
mp 110-112°C



يعني بتفك  
وتبكر وطرح يوهل  
لمرطه انه يتحول  
لعاز بسبب ال high bp

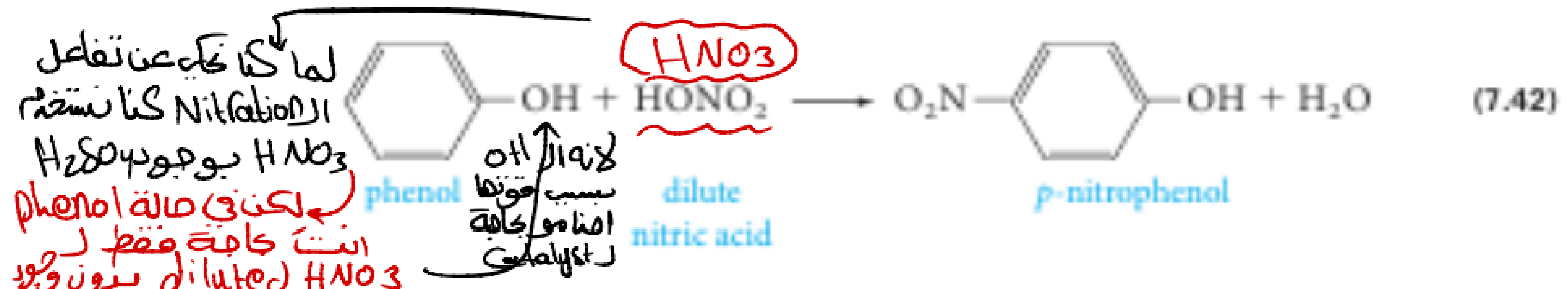
كل التفاعل الذي يمكننا لهم سابقًا كانوا عن تفاعلات (Alcohols)

لكن هوننا بدنا نذكر عن التفاعلات هيدروكسيلية من المهموية للـ OH

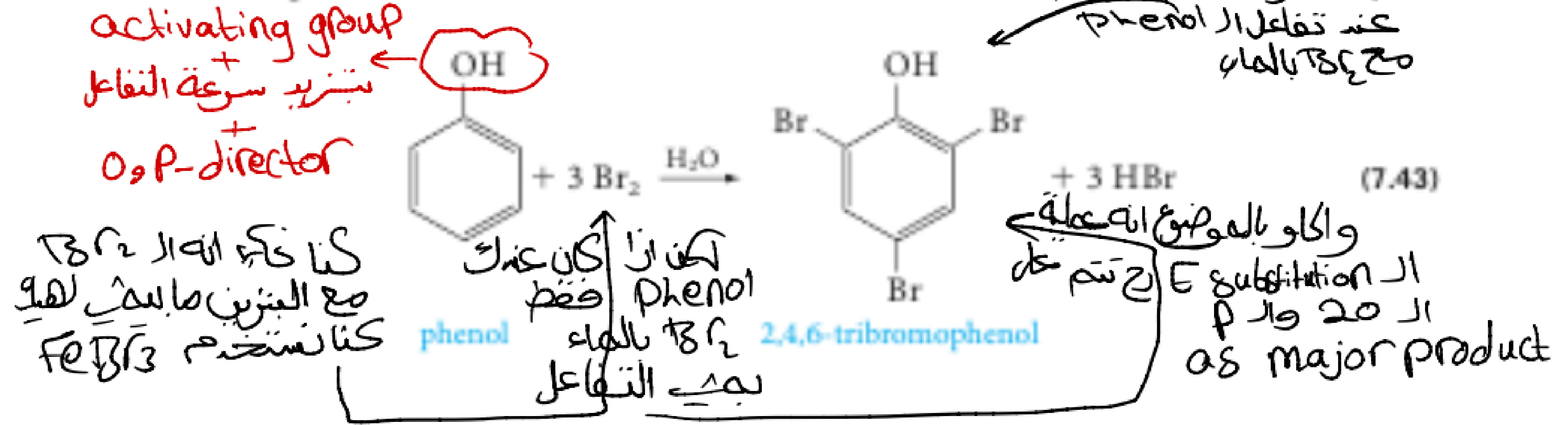
هدول التفاعلات يمكننا عنهم سابقًا لما كنا نذكر عن الـ aromatic subst.

# Phenols

In aromatic substitution reactions the OH group is activating and o,p-directing, thus subsequent reactions are fast and easy to do.



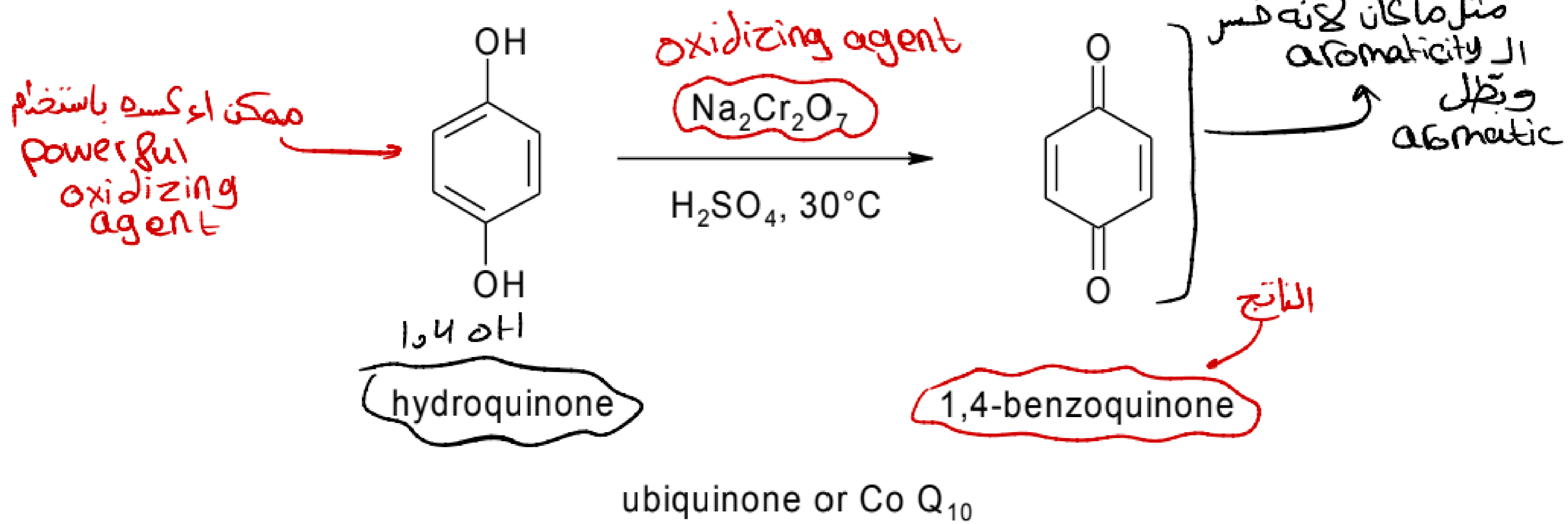
Phenol is also brominated rapidly with bromine in water, to produce 2,4,6-tribromophenol.



الموضوع هون هو أكسدة ال Phenol ، عملياً أكسسته هو سهلة ، لكن في اعني تفاعل معروف لل (hydroquinone) ← تابع كنت

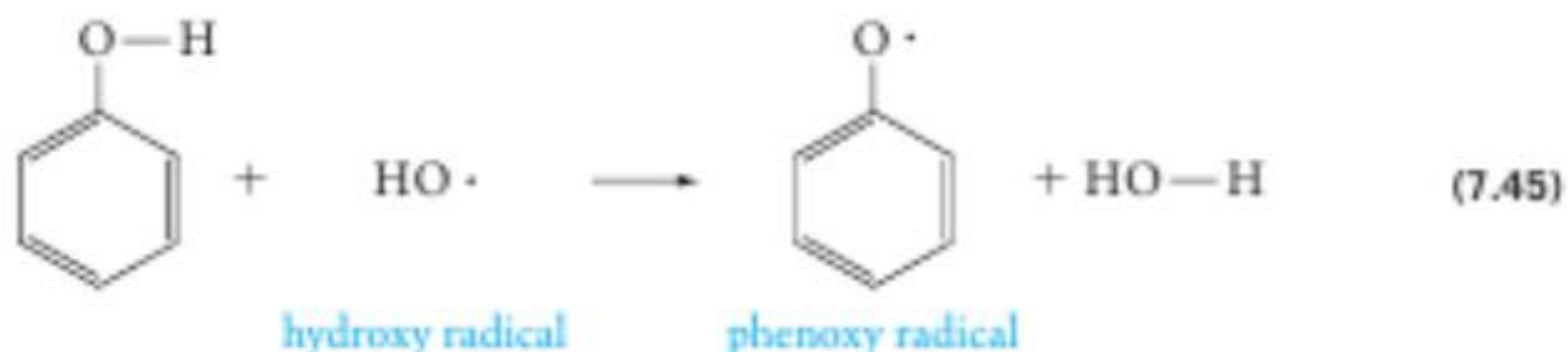
# Oxidation of Phenols

Quinones and Hydroquinones are naturally occurring phenols used in redox reactions in the cell, i.e.



## 7.16 Phenols as Antioxidants

Substances that are sensitive to air oxidation, such as foods and lubricating oils, can be protected by phenolic additives. Phenols function as **antioxidants**. They react with and destroy peroxy (ROO·) and hydroxy (HO·) radicals, which otherwise react with the alkenes present in foods and oils to cause their degradation. The peroxy and hydroxy radicals abstract the phenolic hydrogen atom to produce more stable phenoxy radicals that cause less damage to the alkenes (eq. 7.45).





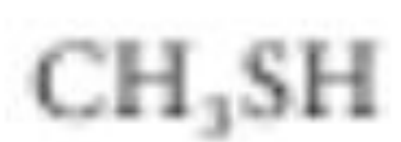
في الجول الدوري في عنك تحت ال 860 (S) وال S  
 حجمها اكبر حيث في عنك مركبات R-S-H يطلق  
**Thiols** عليها (Thiols) وسابقا كان  
 اسمهم (mercaptan)



The striped skunk (*Mephitis mephitis*) sprays a foul mixture of thiols at its enemies.

ممكنتكون Alkyl  
 ex: CH<sub>3</sub> / butyl / propyl / isopropyl / cyclohexyl  
**Sulfur analog of an alcohol, i.e. R-SH**  
 ويمكن تكون على علاقة البنزين كبدل OH تاعت ال phenol  
 - SH is a sulfhydryl or sulfanyl group.  
 يكون عنك SH

Sulfur is immediately beneath oxygen in the periodic table and can often take its place in organic structures. The -SH group, called the **sulfhydryl group**, is the functional group of thiols (page 207). Thiols are named as follows:



methanethiol  
 (methyl mercaptan)



1-butane thiol  
 (n-butyl mercaptan)



thiophenol  
 (phenyl mercaptan)

SH  
 isopropyl  
 mercaptan

طريقة التسمية  
 نفس ال Alcohol  
 ولكن بدل ال OH  
 منظم thiol

سابقا كانوا يسموا هاي المركبات على طريقة  
 ال common على وزن Alkyl mercaptan

acidity لا acids اعاد من الكحول لانه س حجه  
 اكبر فيجعل ال (-) بشكل اكبر فان RSH هون more  
 acidic من ال ROH

# Thiols

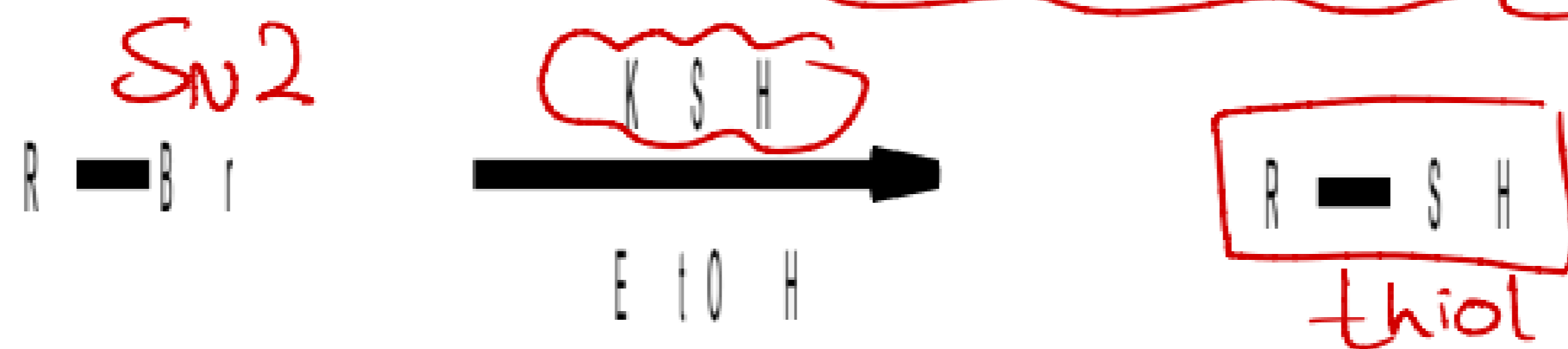
- S is larger than an O atom so forms a more stable anion, as a result it is more acidic than an alcohol.



لذلك سهل  
 جدا ان ال NaOH  
 يسحب ال H<sup>+</sup> (deprotonation)

Conjugated base  
 good nucleophile

بره بقدر اصب  
 ال thiols من  
 Alkyl halide  
 (Nu) substitution



Thiols can be made from alkyl halides treated with KSH, potassium hydrosulfide.

# Thiols

Thiols are easily oxidized to disulfides, this provides cross-linking in proteins and synthetic rubber compounds (vulcanization).

