كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الاولى/نظري/د.سمر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

كيمياء عضوية (٤)	عنوان المحاضرة : الأكسدة والإرجاع (١)	د. سمر أشقر

١- تعريف تفاعلات الأكسدة :

١- قديماً : هي التفاعلات التي يتم فيها إضافة أوكسجين للمركب العضوي أو انتزاع هيدروجين منه.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[[O]]{\text{أكسدة}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

$$R-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2]{\text{أكسدة}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

٢- وفق المفهوم الالكتروني : هي التفاعلات التي يحدث فيها خسارة في الالكترونات وزيادة في رقم الأكسدة.

$$Mn \xrightarrow{\text{أكسدة}} Mn^{+2} + 2e^-$$

0 → +2

ارتفاع في رقم الأكسدة

$$2Br^- \xrightarrow{\text{أكسدة}} Br_2 + 2e^-$$

-1 → 0

ارتفاع في رقم الأكسدة

٢- وفق مفهوم الكيمياء العضوية : هي التفاعلات التي تفقد فيها ذرة الكربون رابطة مع الهيدروجين وتكسب رابطة مع ذرة غير فلزية (أكثر كهرسلبية) وأغلبها مع الأوكسجين .

ب- العوامل المؤكسدة المستخدمة :

١- المؤكسدات العضوية :

- فوق الأحماض $R-O-O-R$
- فوق الحمض الكربوكسيلية $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OH$
- ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO
- فلوروكرومات البيريدينيوم Pcc

٢- المؤكسدات اللاعضوية :

الأوكسجين O_2 - الأوزون O_3 - حمض الآزوت HNO_3 - برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ (وسط حمضي أو قلوي) - ثنائي أوكسيد الكروم CrO_3 - خلات الرصاص $Pb(CH_3COO)_2$ - خلات الزئبق $Hg(CH_3COO)_2$ - الهالوجينات X_2 - حمض الكروم H_2CrO_4 .

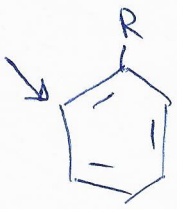
٣- المؤكسدات المستخدمة في الصناعة :

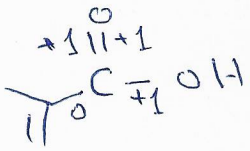
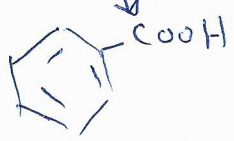
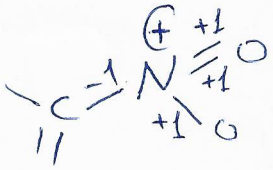
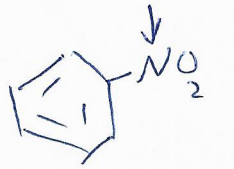
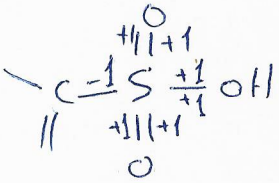
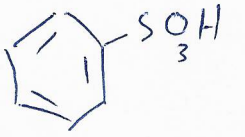
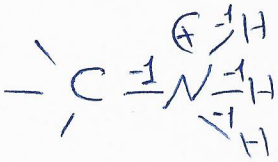
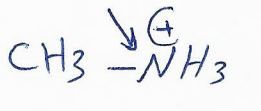
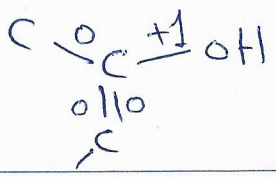
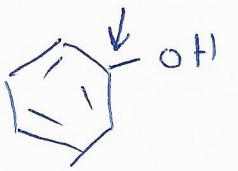
الهواء مع حفاز - حمض الآزوت تركيز 40-60 % - البيروكسيدات H_2O_2 ، $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OH$

٥- حساب رقم أكسدة الذرة في المركب العضوي:

١- إذا كانت الذرة متصلة بذرة أكثر سلبية تعطى الرقم (+1).
٢- إذا كانت الذرة متصلة بذرة أقل سلبية تعطى الرقم (-1).
٣- إذا كانت الذرة متصلة بذرة مشابهة تعطى الرقم (٥).
٤- تماثل الرابطة الثنائية كرابطتين أحاديتين.
٥- تماثل الرابطة الثلاثية كثلاث روابط أحادية.

أمثلة:

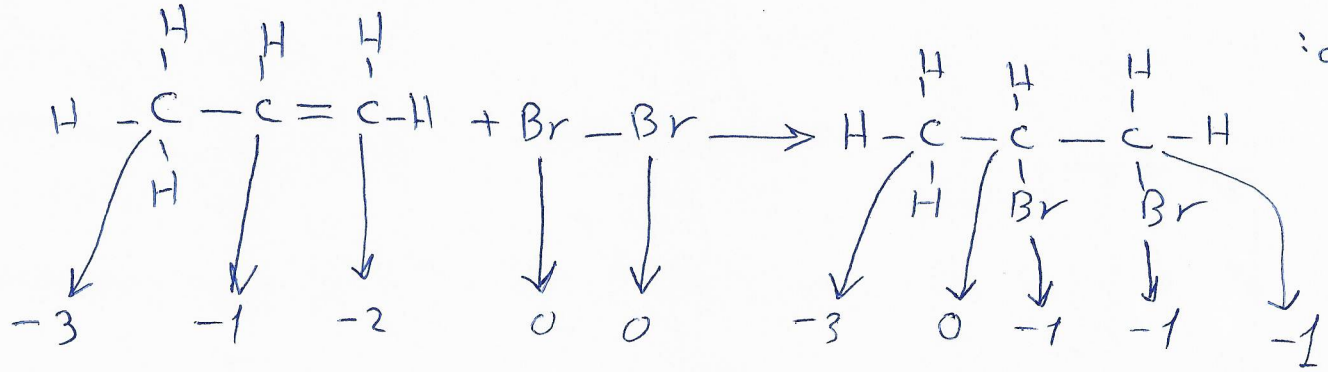
$\downarrow CH_2F_2$	رقم أكسدة الكربون (صفر)
$\downarrow CH_4$	رقم أكسدة الكربون (-٤)
$\downarrow CH_2 = \downarrow CH_2$	رقم أكسدة الكربون (-2)
$\downarrow CH_3 - OH$	رقم أكسدة الكربون (-2)
$CH_3 \downarrow NO$	رقم أكسدة الآزوت (+1)
	رقم أكسدة الكربون (-1)

رقم أكسدة الكربون (+3)		
رقم أكسدة الآزوت (+3)		
رقم أكسدة الكبريت (+4)		
رقم أكسدة الآزوت (-3)		
رقم أكسدة الكربون (+1)		

تطبيقات: احسب حالات الأكسدة للتفاعل التالي:

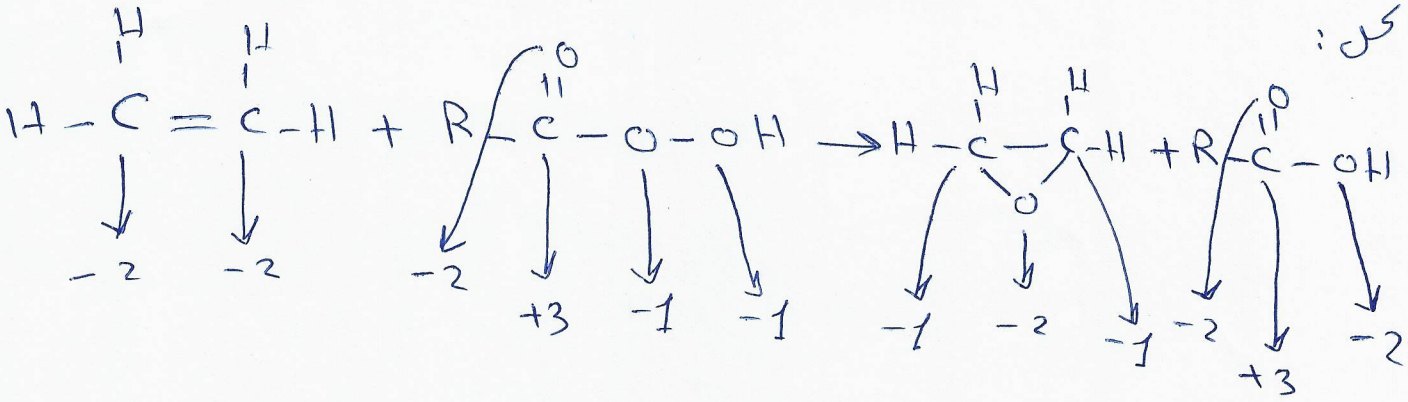
1) $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$

الحل:



2) $CH_2=CH_2 + RCO_3H \longrightarrow CH_2-CH_2 + RCOOH$ (epoxyde)

الحل:



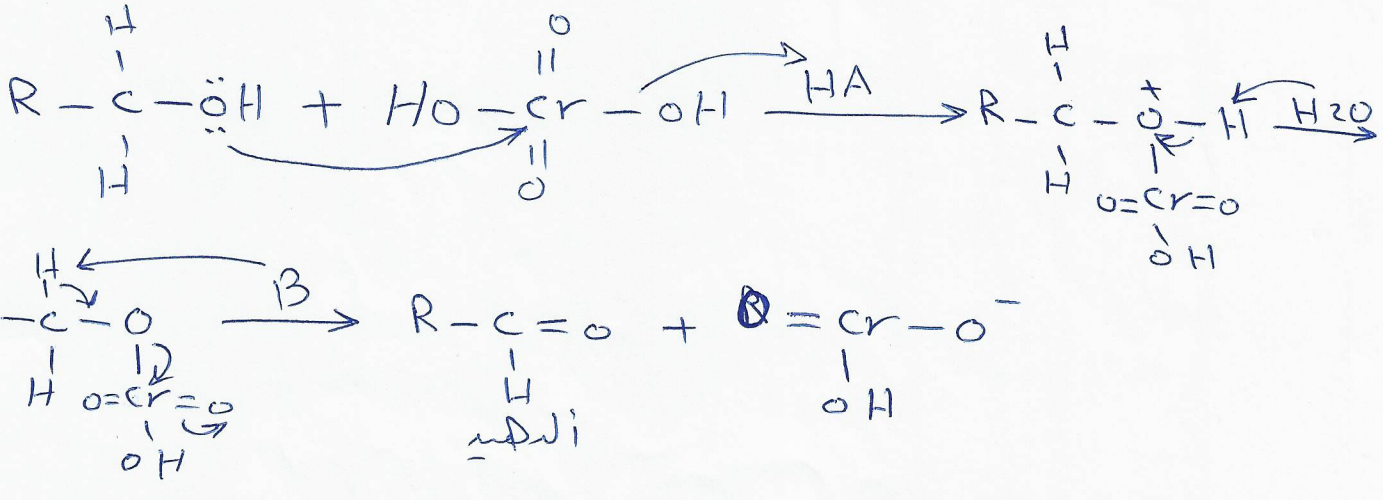
* ملاحظة: ترتيب كهرسلبية الذرات وفق السلاك:

$$H < C < S < N < X < O < F$$

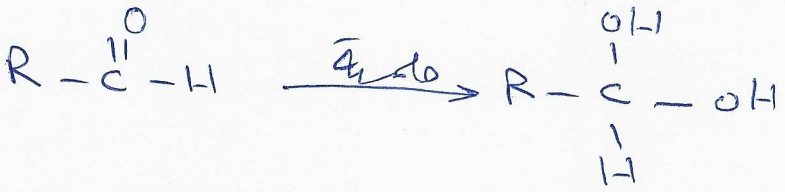
5- أهم تفاعلات الأكسدة: 1- أكسدة الكحولات باستخدام حمض الكروم:

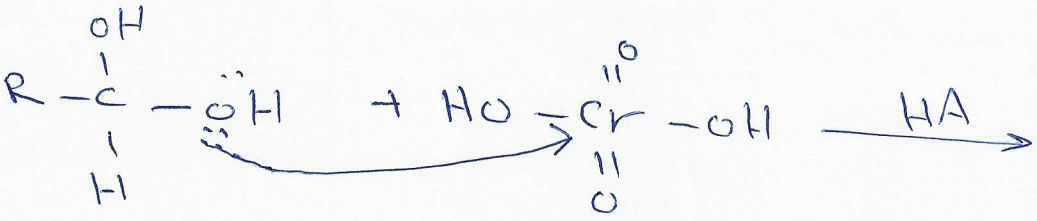
أ- أكسدة الكحولات الأولية:

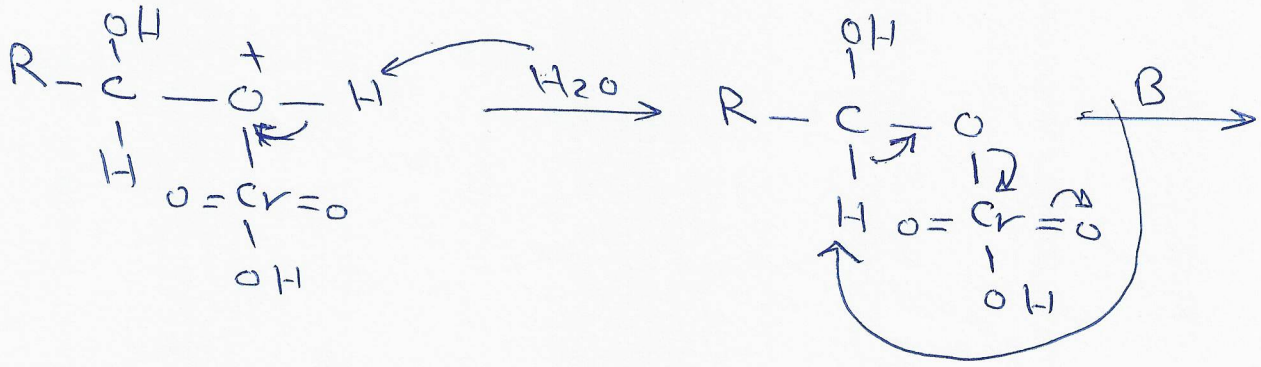
تتأكسد الكحولات الأولية باستخدام مزيج من ثنائي كرومات البوتاسيوم وحمض الكبريت $H_2SO_4/K_2Cr_2O_7$ أو برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ لتعطي الدهيدات ثم حمض كربوكسيلية. وتتم الآلية كما يلي:

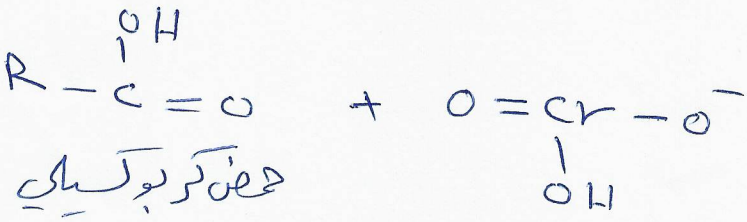


تتم عملية أكسدة الألدهيد للحصول على الحمض الكربوكسيلي :





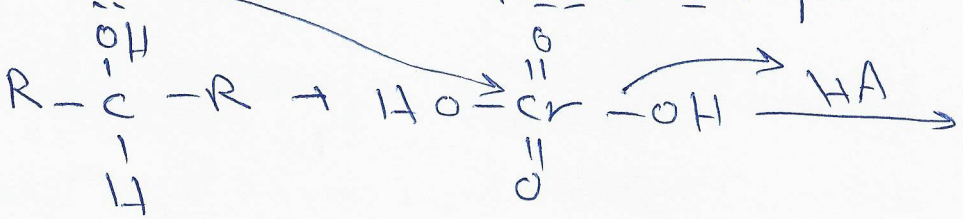


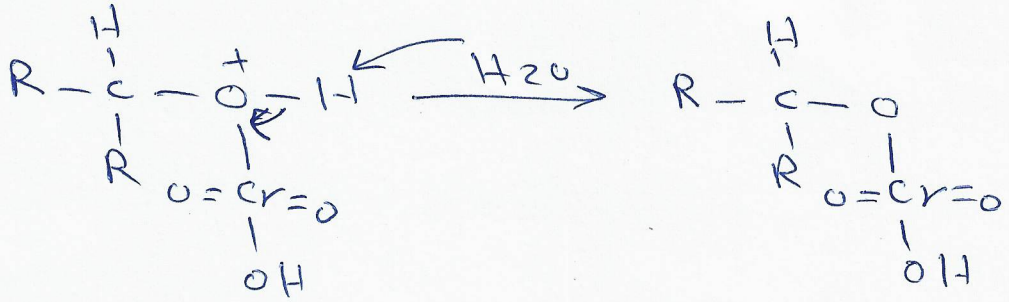


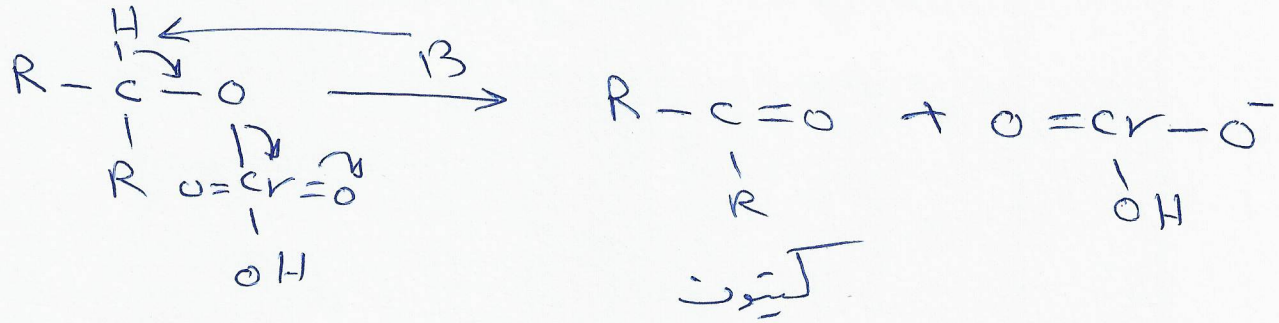
حمض كربوكسيلي

ج- أكسدة الكحولات الثانوية :

تتأكسد الكحولات الثانوية باستخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي $H_2SO_4/K_2Cr_2O_7$ أو ثلاثي أوكسيد الكروم في وسط قلوي OH^-/CrO_3 لتعطي كيتونات ، ولا تتم عملية الأكسدة بسبب عدم وجود ذرة الهيدروجين مرتبطة بالكربون . وتتم الآلية كما يلي :



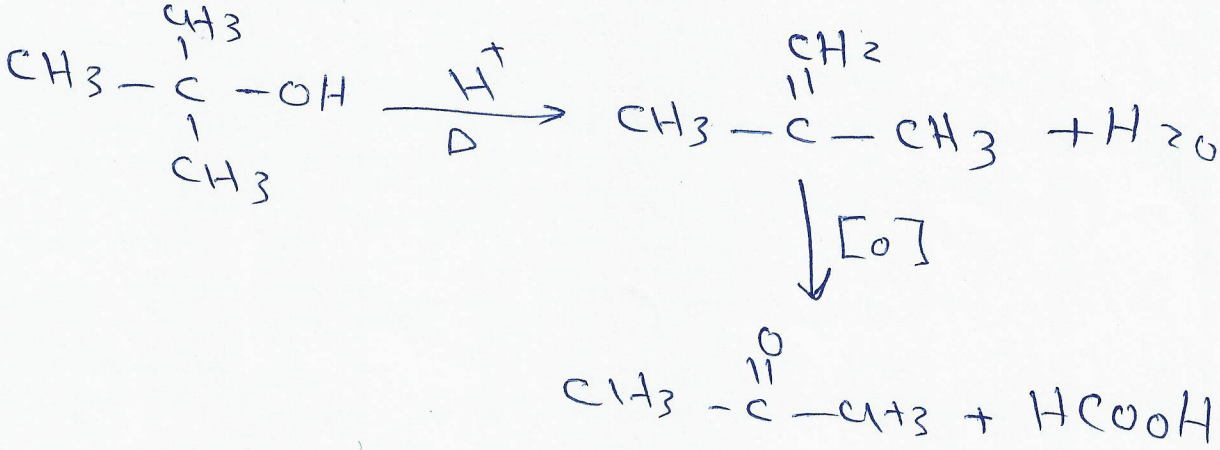




كيتون

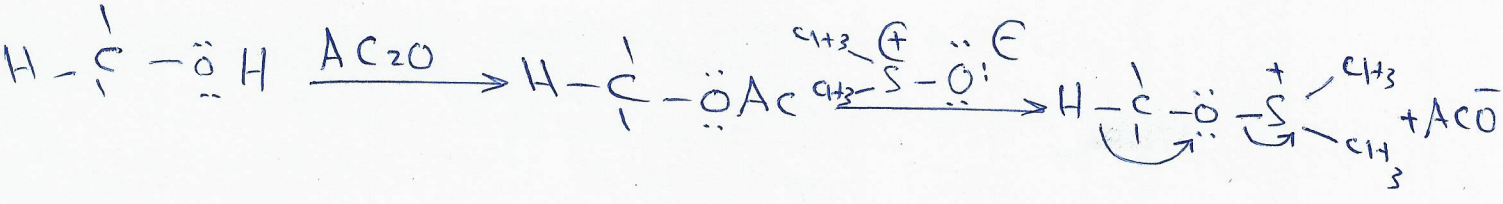
٢- أكسدة الكحولات الثانية :

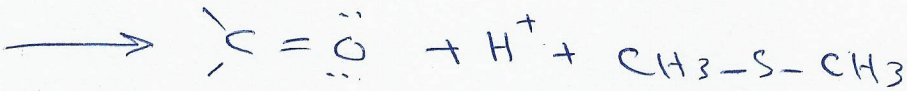
لا تتأكسد الكحولات الثالثية لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة الكربون ، ولكن باستخدام شروط قاسية (عوامل مركزة - تسخين) يتعرض الكحول الثاني ويتشظى الكيتون .



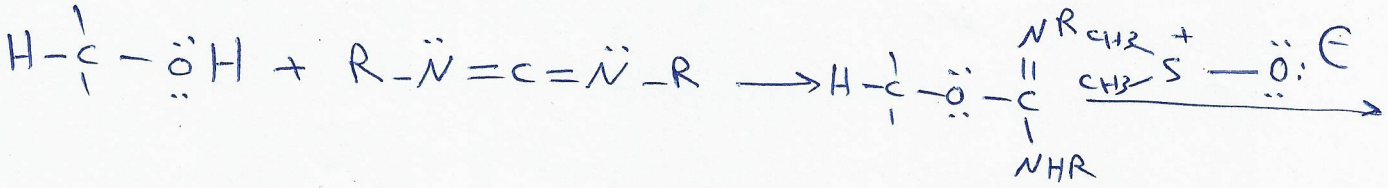
۶- آکسیداسیون الکل‌ها با استفاده از DMSO :

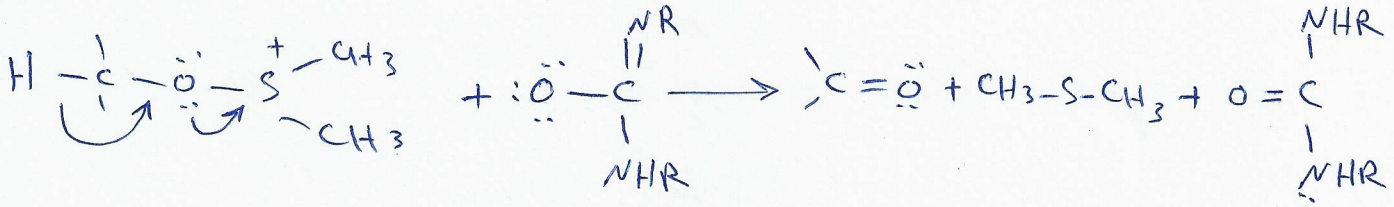
* آکسیداسیون الکل با استفاده از DMSO (بدون حضور باز یا اسید قوی) :



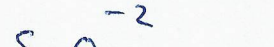


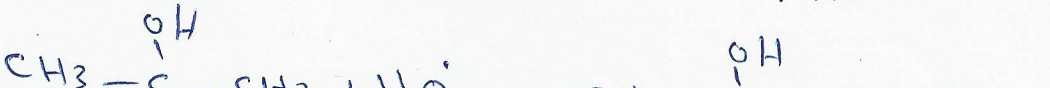
** آکسیداسیون الکل با استفاده از DMSO (در حضور باز یا اسید) :





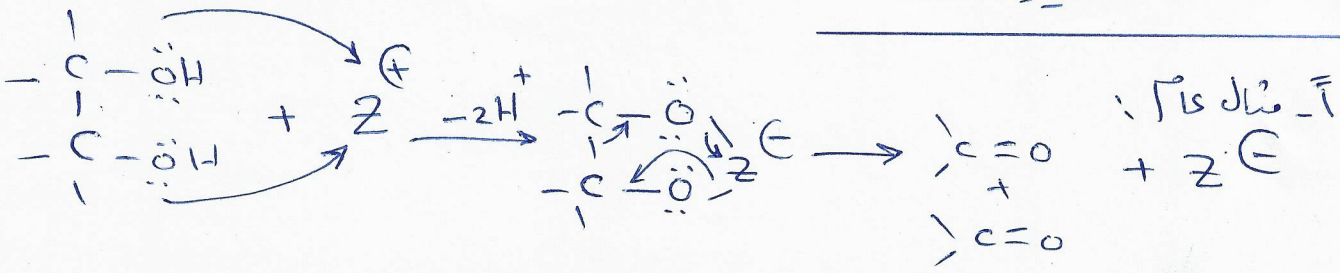
۷- آکسیداسیون الکل‌ها توسط الکترولیت‌ها :



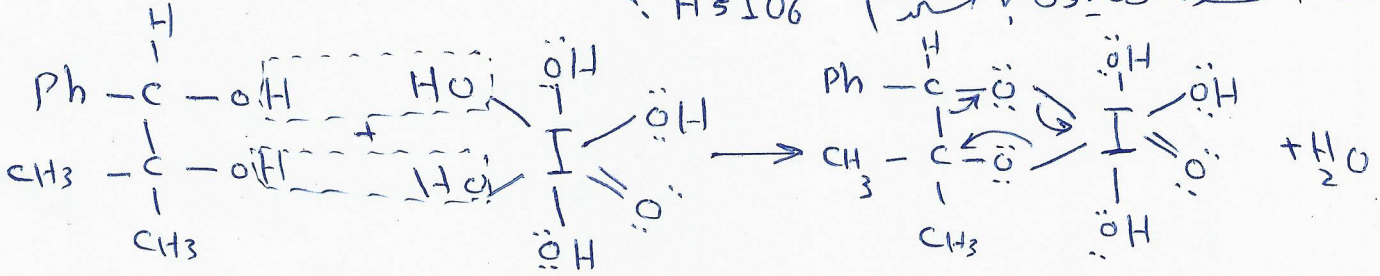


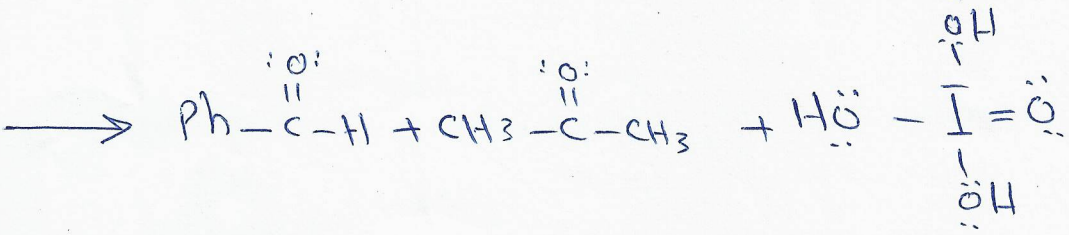
٤- أكسدة الغليكولات :

أ- مثال ١ :

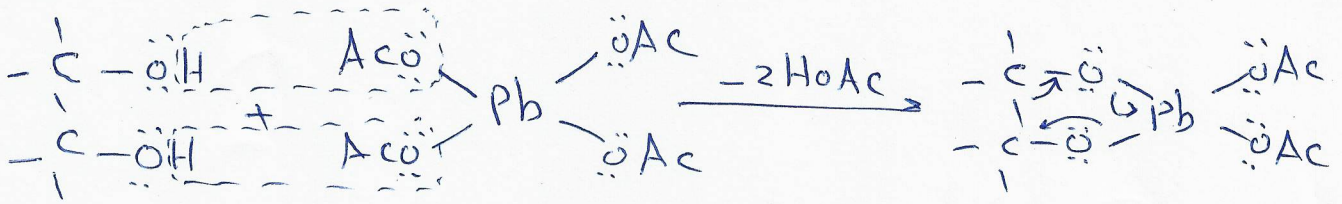


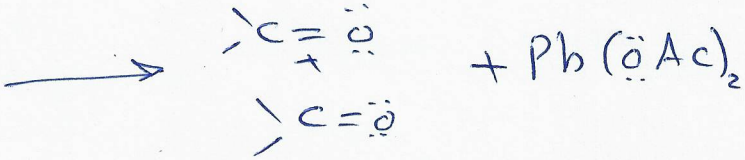
ب- أكسدة الغليكول باستخدام : H_5IO_6





ج- أكسدة الغليكول باستخدام رباعي أسيتات الرصاص :





٥- أكسدة الألكانات :

تحترق الألكانات بسهولة بوجود الأوكسجين وتتحول إلى غاز ثاني أوكسيد الكربون وماء. ويرافق ذلك انتاج كمية كبيرة من الحرارة ولهذا يعمل الألكانات مصدراً مهماً من مصادر الطاقة الحرارية.

$$CH_3CH_2CH_3 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O + \text{حرارة}$$