كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الثانية/نظري/د.سمر

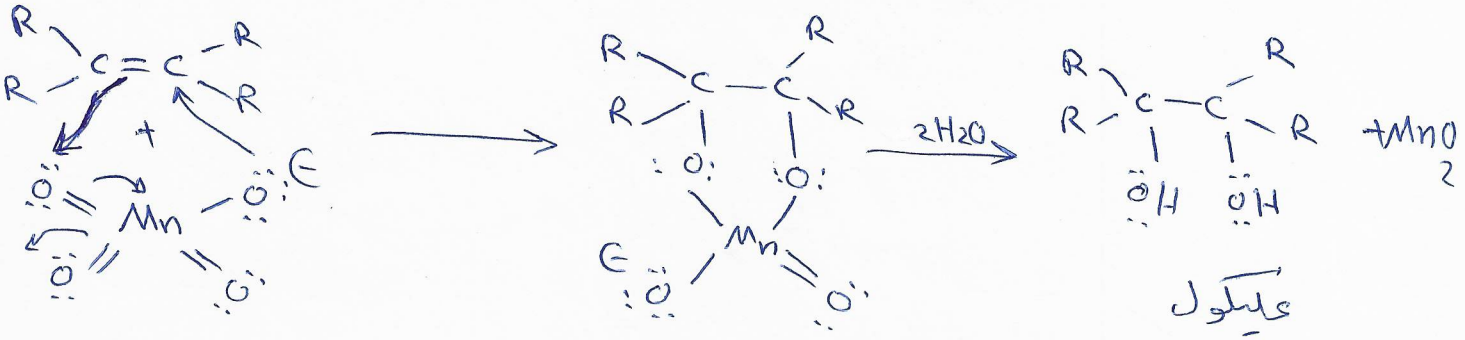
{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

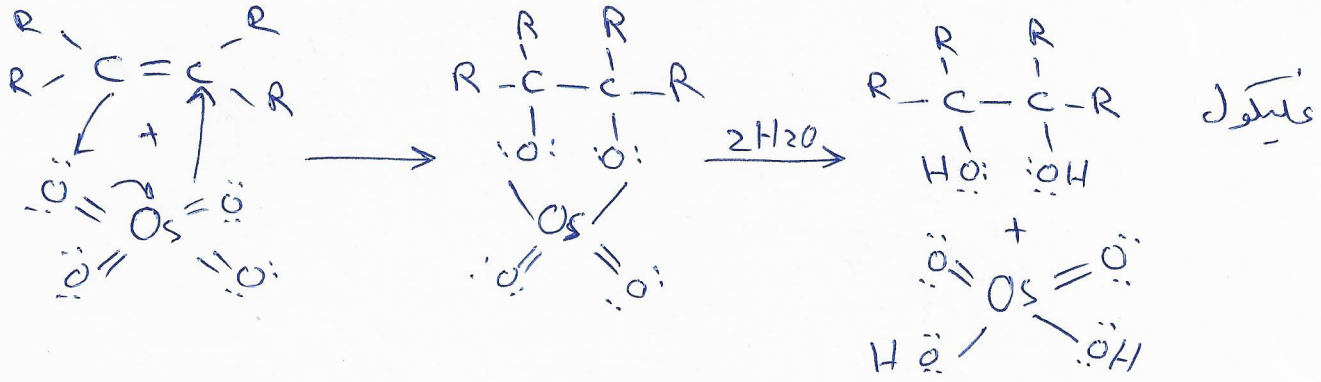
6- ألسدة الألكينات (الأوليفينات) :

أ- باستخدام برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ (تفاعل باير) :

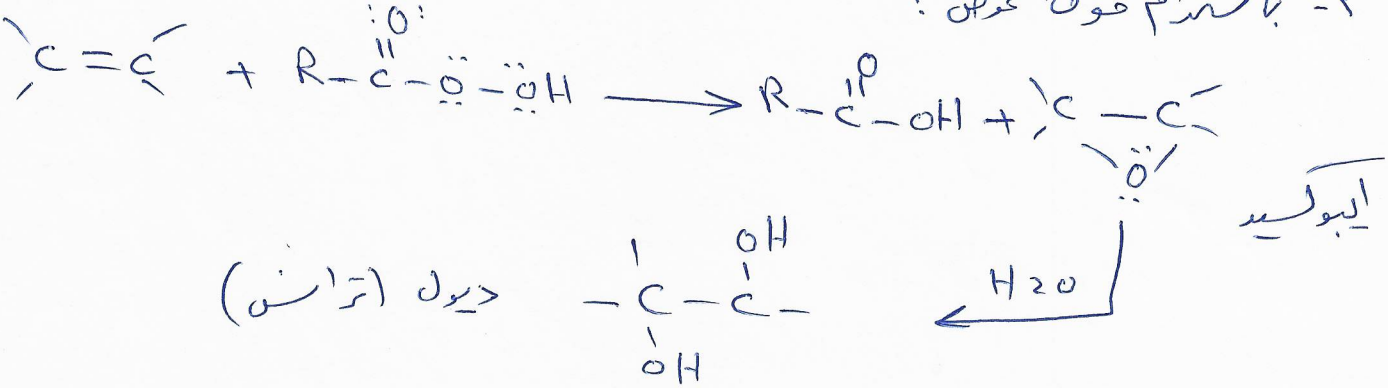


تتأكد الألكينات بوجود برمنغنات البوتاسيوم وفق تفاعل باير لتشكل الغليكولات ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن الروابط المضاعفة، حيث يختفي لون البرمنغنات البنفسجي ويظهر لون ثاني أكسيد المنغنيز البني المسود، بينما لا يحدث هذا التفاعل مع الروابط المشبعة (الألكانات).

ب- باستخدام رابع أكسيد الأوسميوم OSO_4 :

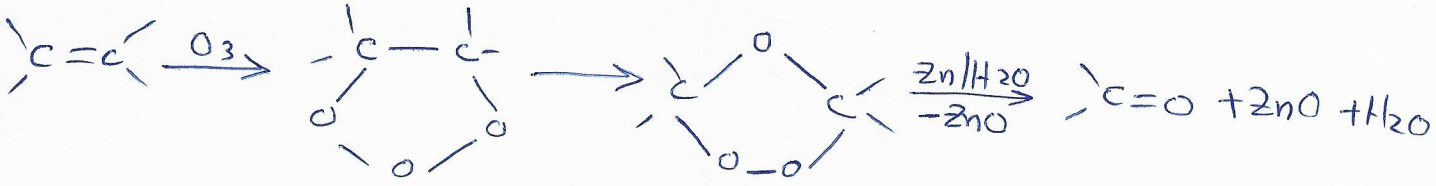


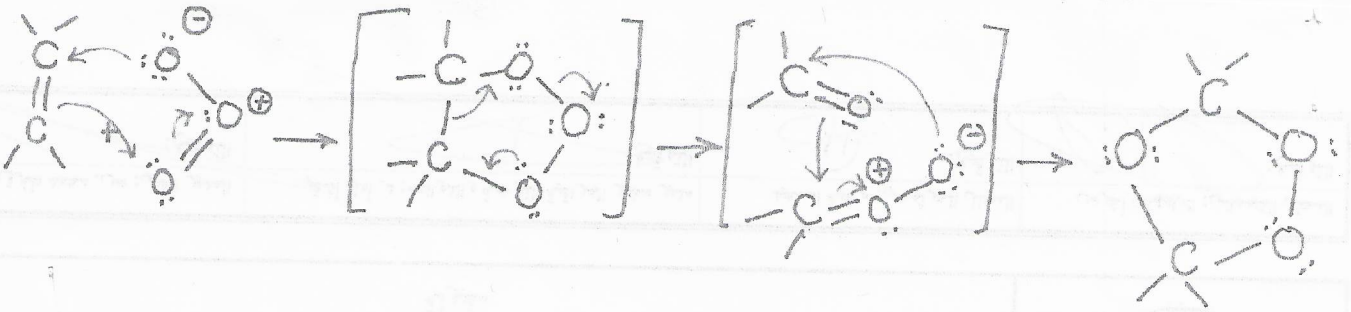
ج- باستخدام فوق الحموض :



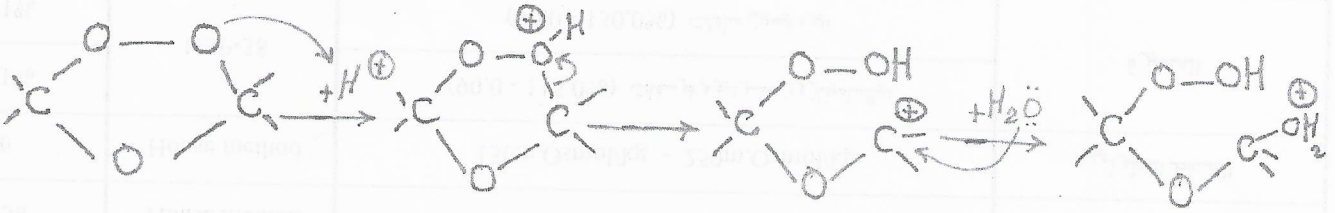
ج - باستخدام الأوزون O_3 :

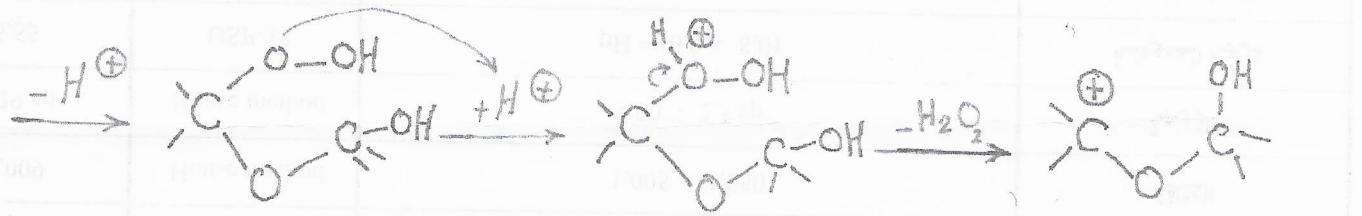
تتأكسد الألكينات بالأوزون وبوجود Zn/H_2O ، حيث تتحطم الرابطة المضاعفة لتعطي ozonide والذي يتحلله بوجود الماء لإعطاء مركبات كربونيلية.

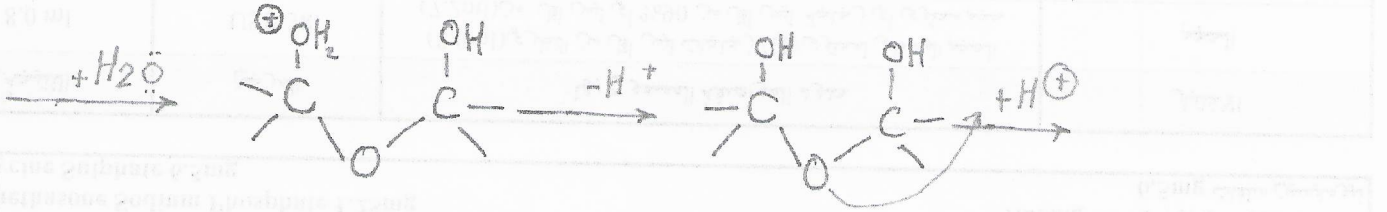


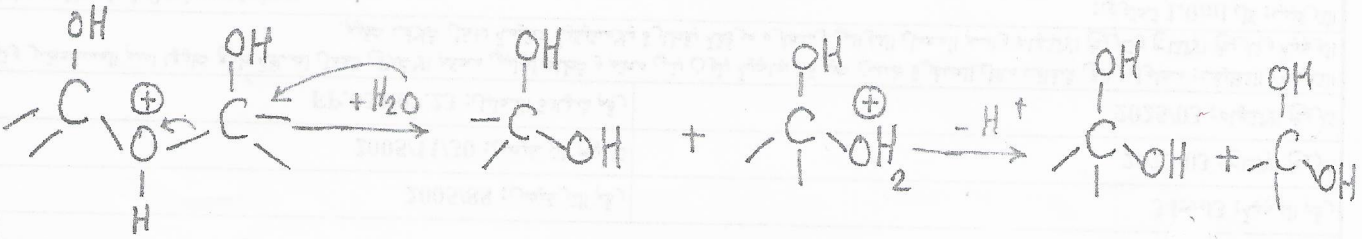


آلية إنفتاح الحلقة:

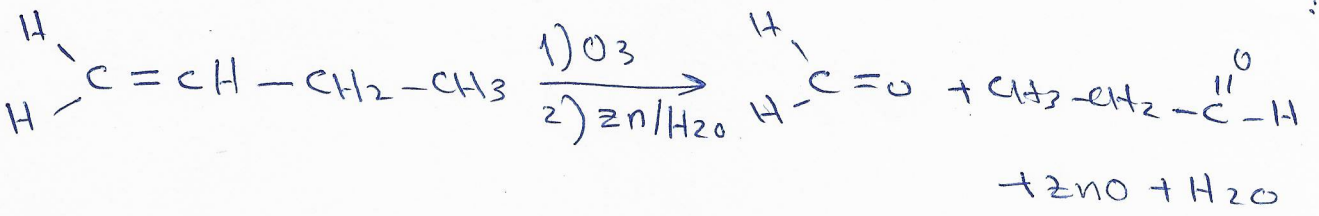






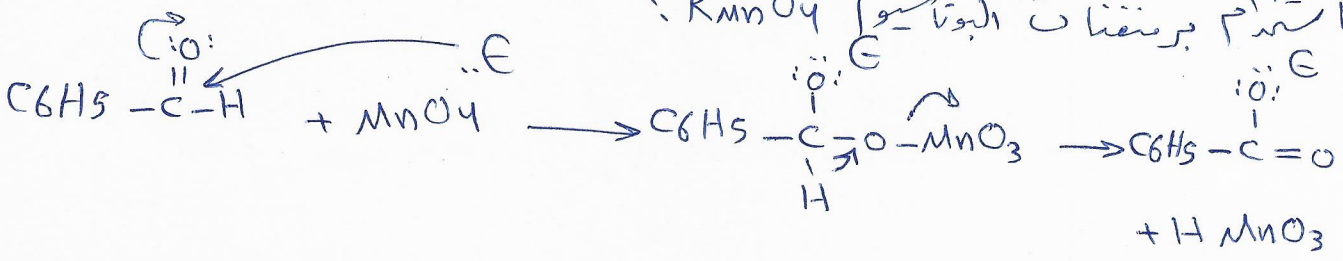


مثال:

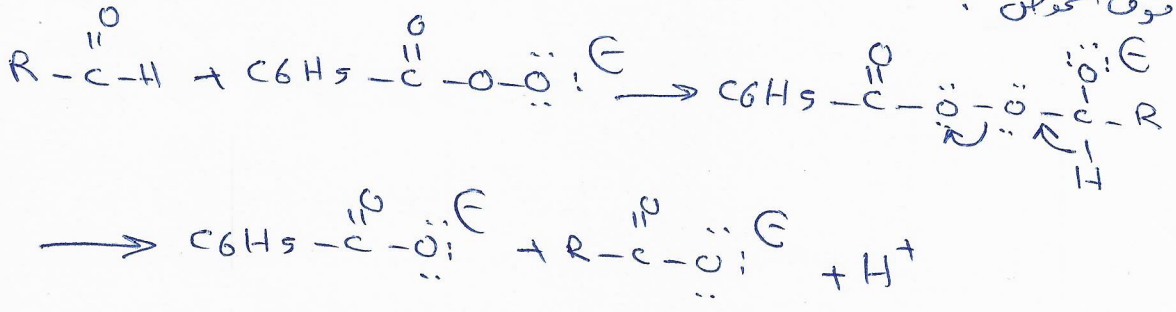


٧- أكسدة الألدهيدات:

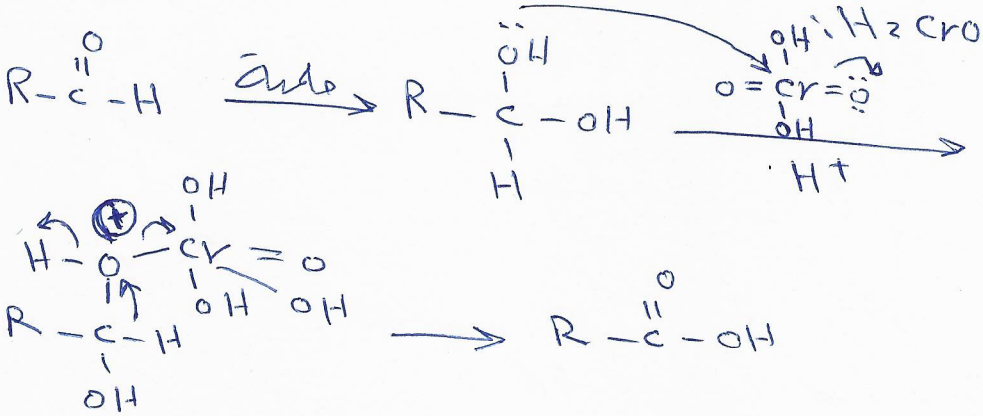
أ- باستخدام برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$:



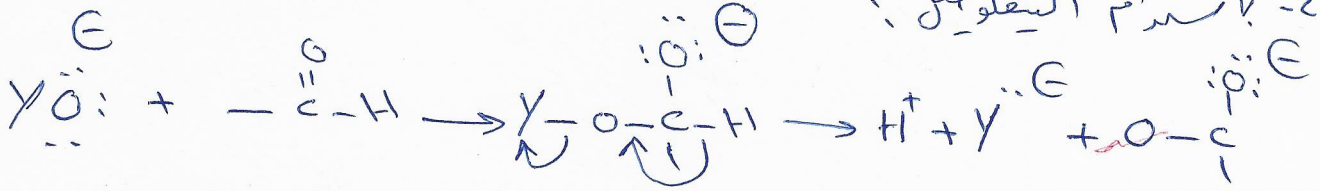
ب- باستخدام فوق الحموض:



ج- باستخدام حمض الكروم H_2CrO_4:



د- باستخدام النيكلوفيل:



٥- تتأكسد بالمؤكسدات اللطيفة مثل كاشف فهلنغ وتولن إلى الحمض الكربوكسيلية.

أ- باستخدام كاشف فهلنغ:

كاشف فهلنغ عبارة عن محلول أزرق اللون مكون من مزيج من (كبريتات النحاس) وأملاح الصوديوم والبوتاسيوم و(الهيدروكسيد الصوديوم).

يتفاعل هذا المركب مع الألدهيدات حيث يقوم بأكسدة الألدهيد إلى الحمض الموافق ويرجع شاردة النحاس Cu^{+2} في المركب إلى الشاردة Cu^{+} (التي تكون على شكل راسب بني محمر Cu_2O).

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + Cu^{+2} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + Cu^{+}(Cu_2O)$$

فهلنغ (أزرق اللون) — راسب بني محمر

ب- باستخدام كاشف تولن:

كاشف تولن عبارة عن محلول نترات الفضة الشاردية، حيث يتفاعل مع الألدهيد ويؤكسده إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق، بينما يرجع مركب تولن (Ag^{+}) إلى معدن الفضة Ag ويترسب على أنبوب الاختبار على شكل مرآة فضية.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + Ag^{+} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + Ag \downarrow$$

تولن — مرآة فضية

ج- تتأكسد بالهواء وفق آلية جذرية :

$$C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + R^{\cdot} \longrightarrow R-H + C_6H_5-\dot{C}=O$$

$$C_6H_5-\dot{C}=O + O_2 \longrightarrow C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\dot{O}$$

$$\xrightarrow{C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OH + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-OH + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \longrightarrow$$

$$2\ C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

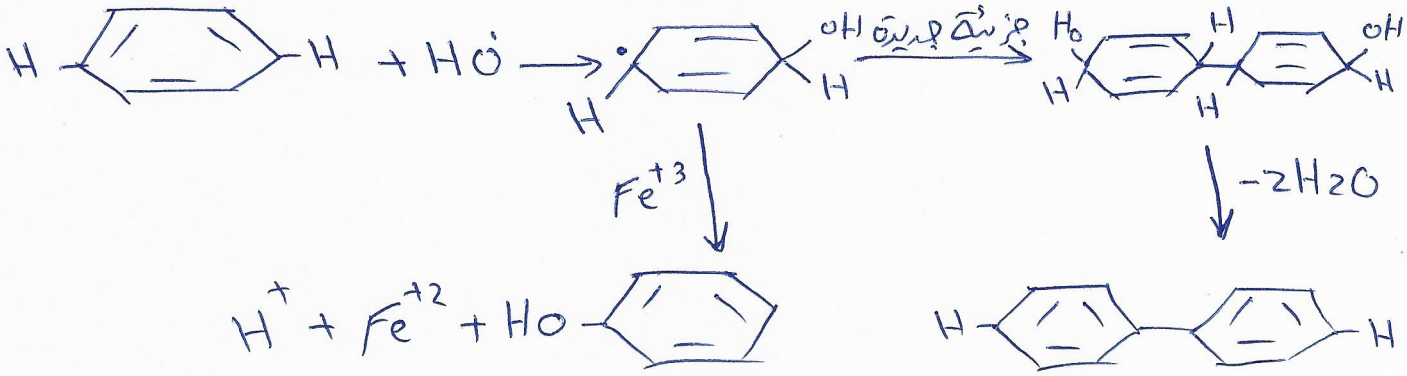
٨- أكسدة الكيتونات :

تعتبر أكسدة الكيتونات لعدم احتوائها على ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل ، ولكن يمكن أن تتأكسد بوجود مؤكسدات قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ ، حمض الآزوت HNO_3 ، حمض الكروم ، لتعطي حموض كربوكسيلية تحتوي على عدد ذرات كربون أقل من تلك الموجودة في الكيتون (تتحطم الرابطة C-C) .

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CO_2 + H_2O$$

٩- آلية الحلقة العطرية :

تتم وفق آلية جذرية حيث تتشكل الجذور الحرة من تفاعل فينتون (Fenton $H_2O_2 + Fe^{+2}$) حيث يتشكل HO.



١٠- آلية الأمينات الأليفاتية :

أ- آلية الأمينات الأولية :

تتأكسد الأمينات الأولية لتعطي هيدروكسيل أمين ثم نتروزو ثم مركبات النترو.

$$R-\ddot{N}H_2 \xrightarrow{[O]} R-\ddot{N}H-OH \xrightarrow{[O]} R-N=O \xrightarrow{[O]} R-\overset{+}{N}=O^{-}$$

هيدروكسيل أمين — نتروزو — نترو

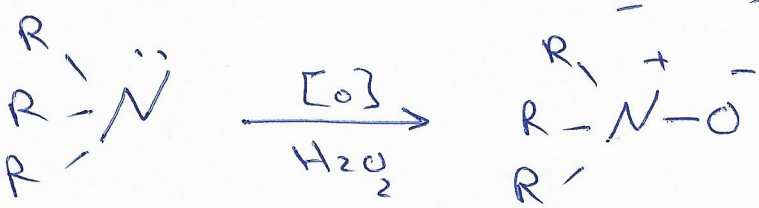
ب- الأمينات الثانوية :

تتأكسد الأمينات الثانوية لتعطي هيدروكسيل أمين.

$$R_2\ddot{N}H \xrightarrow[H_2O_2]{[O]} R_2N-OH$$

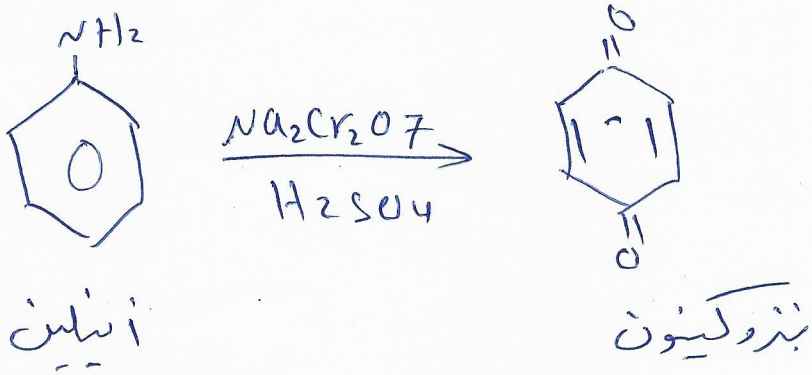
٢- أكسدة الأمينات الثالثية:

تتأكسد لتعطي أوكسيد الأمين.

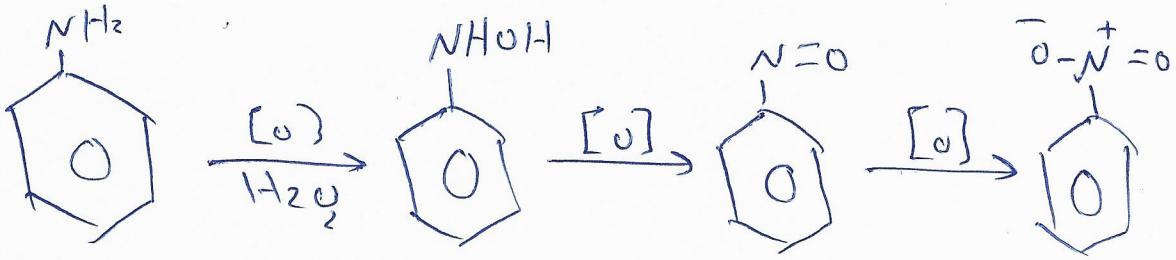


١١- أكسدة الأمينات العطرية:

تختلف نواتج الأكسدة باختلاف المؤكسد المستخدم.



أنيلين — بنزوكينون

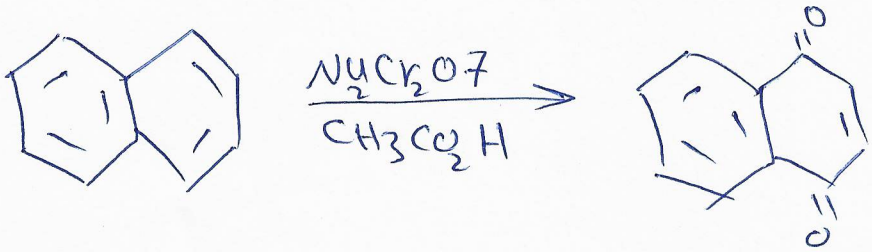


حيث تتعلق طبيعة المركبات الناتجة عن أكسدة المركب السابق (الأنيلين) على طبيعة العامل المؤكسد ودرجة الحرارة ودرجة حموضة الوسط ودرجة الحموضة pH.

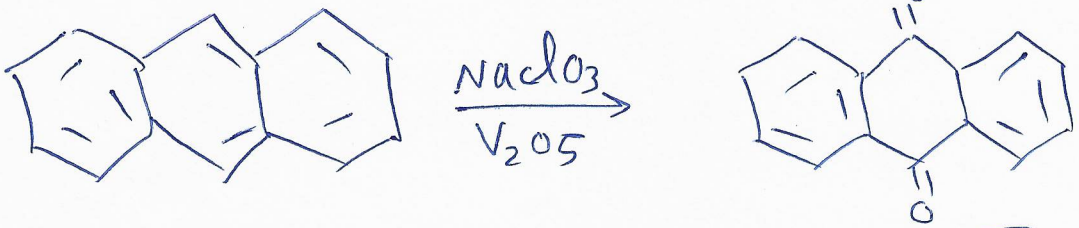
١٣- ألكة الهيدرولات :

تتأكسد بوجود ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ معطية كيتونات.

١٢- ألكة النفتالين والانتراسين :



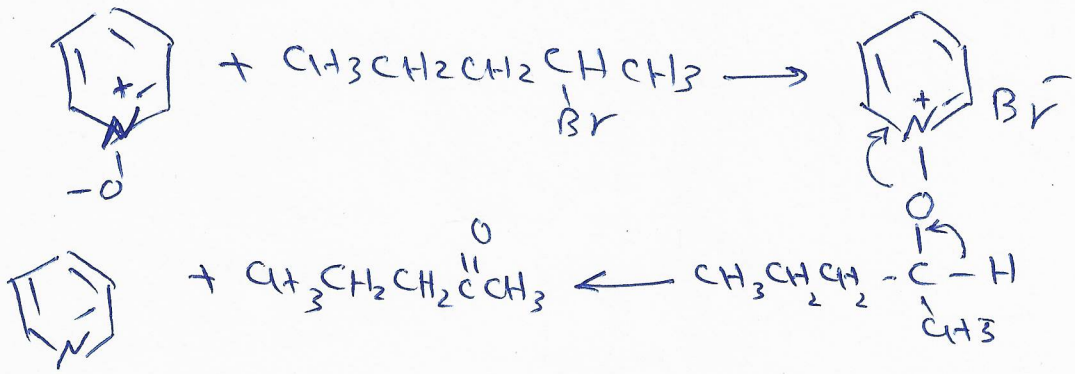
نفتوكينون



انتراكينون

١٤- ألكة الإكليات :

تتأكسد الإكليات أي الكيتونات المؤكسدة من خلال تفاعلها مع أكسيد الأمين مثل أوكسيد البيريدين.



١٥- أكسدة الثيولات :

تتأكسد الثيولات باستخدام المؤكسدات اللطيفة مثل اليود والبروم أو بوجود الهواء الجوي بعملية تنائي الكبريت.

$$2RSH + Br_2 \longrightarrow R-S-S-R + 2HBr$$

$$2RSH + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow R-S-S-R + H_2O$$

ويمكن أن تتأكسد الكبريتات لتعطي مركبات مثل السلفوكسيدات والسلفونات.

$$CH_3SCH_3 + H_2O_2 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{S}CH_3 \xrightarrow{R\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-OH}$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-CH_3$$

$$CH_3SCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{S}CH_3$$