

كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I – لماذا تغير المتفاعل ؟

تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي وکحول وحلمة الإستر بطيئة ومحددة . ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفار ، وتحسين مرودوها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بازالة أحد النواتج .

لكن هذه الطرائق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات . من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طرائق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى يتم اختبارها بحيث لا تحدث التحولات المعاكسة وتصبح التحولات كلية .

فكيف يتم تحضير الأسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟

وفي أي ظروف يمكن إنجاز حلمة الإستر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول ؟

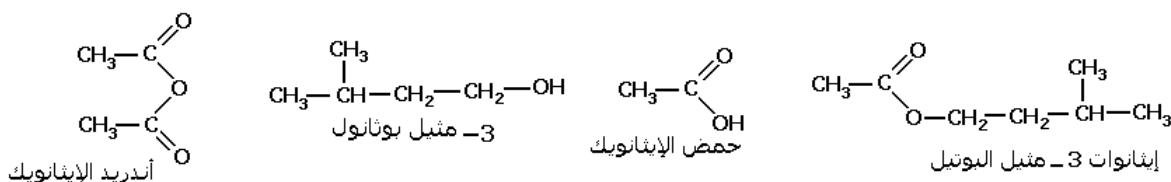
II – تصنيع إستر انطلاقاً من أندريد الحمض وكحول .

تنسم الأندريادات الحمض بتفاعلاتها ، حيث تposure الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصا منها المتعلقة بتحليل الإسترات ، وتدوي إلى تحولات كلية ، وعامة وسريعة وناشرة للحرارة .

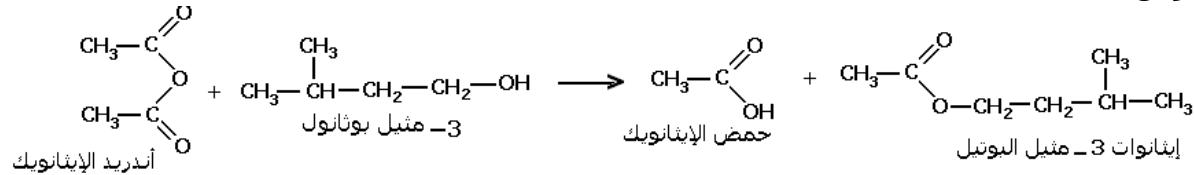
1 – تفاعل أندريد الحمض مع کحول

نشاط تجاري 1

نصب في أنبوب اختبار 8mL من الكحول الإيزوميلي (3 – مثيل بوتان – 1 – أول) ، ونصيف 7mL من أندريد الإيثانويك ، نحرك ونضع الخليط لبعض دقائق في حمام مريم عند الحرارة 50°C . نفرغ المحتوى في كأس به ماء مالح ، ونحرك ، ثم نترك الخليط يسكن فنلاحظ تكون طور سائل زيتى . نغمس شريط ورق الترشيح في الطور العلوي ونشم الرائحة المنبعثة منه تشبه رائحة الموز والإحاس . تدل على تكون إستر وهو إيثانوات 3 – مثيل البوتيل .



1 – أكتب الصيغ نصف المنشورة لكل من 3 – مثيل بوتان – 1 – أول وحمض الإيثانويك و إيثانوات 3 – مثيل البوتيل



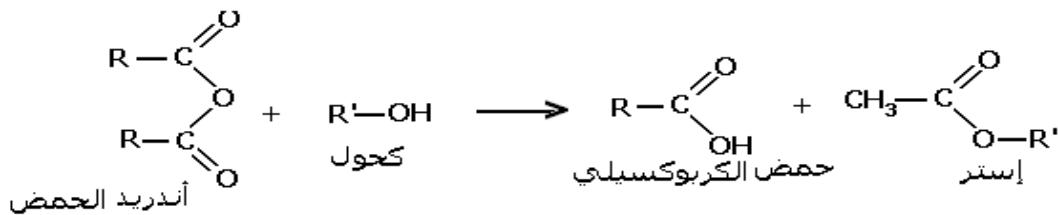
2 – استنتج معادلة هذا التفاعل .

3 – ما الذي يميز هذا التفاعل عن الأسترة التي تم التطرق إليها سابقاً ؟
يتميز هذا التفاعل عن سابقيه أنه سريع وكلی حيث يكون التقدم النهائي للتفاعل قصرياً .

4 – لماذا لا تحدث حلمة الإستر الناتج ؟
لأن تكون الأستر في وسط لا مائي يجعل حلماته غير ممكنة .

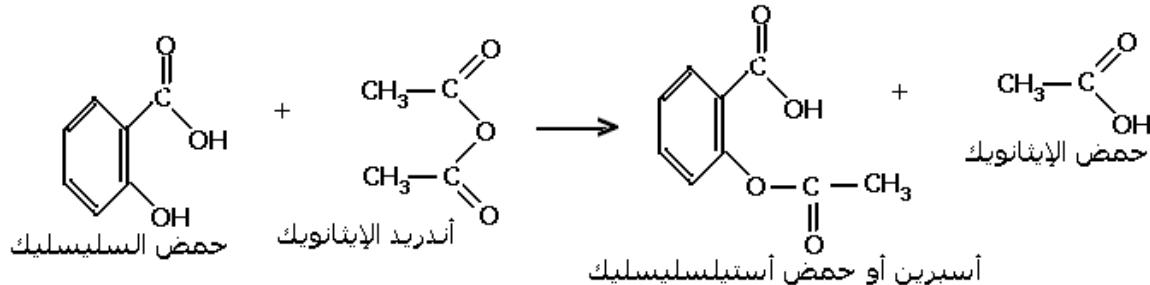
صفة عامة :

تفاعل أندريد الحمض مع کحول تفاعل کلي وسريع حيث يعطي إسترا ، ويكون فيه التقدم النهائي للتفاعل قصرياً أي مردود أقصى .



2 - تطبيقات : تحضير الأسبرين

الأسبرين أو حمض الأستيلسليسيليك دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم و مقاوم للحمى . وهو إستر يحضر انطلاقاً من حمض السليسليك (حمض الصفاصاف) وأندرید الإيثانويك للحصول على مردود أقصى :



III - الحلماء القاعدية للإسترات : التصنّب

1 - تفاعل إستر مع الأيونات $\text{HO}^- (aq)$

رأينا في الدرس السابق أن حلماء إستر بالماء هو تفاعل بطيء ومحدود .
يمكن لهذا التحول أن يكون كلّياً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مرکزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم .

نشاط تجاري 2

نصب في حوجلة 5ml من بنزوات الإثيل ونضيف قليلاً من حصى الخفاف ونضيف بحدّر 25ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم .

ننجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق . نترك الخليط يبرد ، ونفرغه في كأس بها قطع ثلج ، ثم نضيف تدريجياً ، وبحدّر ، مع التحريك قليلاً من حمض الكلوريدريك .
استئثار :

1 - ارسم تبيّنة التركيب التجاريي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل .

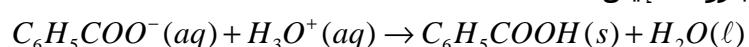
(1) : مبرد (2) حوجلة (3) مسخن كهربائي (4) خروج ماء دافئة (5) دخول الماء بارد (6) الخليط التفاعلي

2 - على ماذا نحصل في الكأس ؟

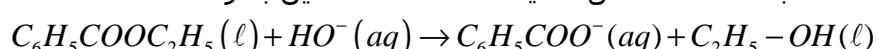
نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإثيل مع أيونات الهيدروكسيد $\text{HO}^- (aq)$

3 - ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع $\text{H}_3\text{O}^+ (aq)$ إعطاء حمض البنزويك ؟

النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم إعطاء حمض البنزويك هو أيون البنزوات الناتج عن تفاعل أيونات هيدروكسيد مع بنزوات الإثيل .



4 - أكتب معادلة التفاعل الذي حدث أثناء التسخين بالارتداد ، علماً أننا حصلنا كذلك على الإيثانول .



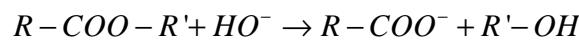
5 - قارن هذه الحلماء مع حلماء الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق .

الحلمة بوجود قاعدة مرکزة تؤدي إلى تفاعل كلي وسريع .
خلاصة :

يمكن تعميم هذه النتائج على جميع الاسترات ، حيث يتحول الإستر تحت تأثير أيونات هيدروكسيد $HO^- (aq)$ إلى أيونات كربوكسيلات وکحول ، يدعى هذا التحول تصينا . (لكونه يؤدي إلى تحضير الصابون انطلاقا من مواد دهنية).

في وسط قاعدي يكون الحمض الكربوكسيلي أقليا والنوع الأكثري هو القاعدة المرافقة ، أيون كربوكسيلات $RCOO^-$ ، الذي لا يتفاعل مع الكحول . وبالتالي لا يمكن أن يحدث تفاعل الأسترة ، ونحصل على تقدم التفاعل النهائي مساو للتقدم الأقصى أي تفاعل كلي .

بصفة عامة ، تؤدي الحلمة القاعدية (أو التصين) لإستر إلى تكون أيون كربوكسيلات وکحول وفق تحول سريع وكلي . نكتب معادلة التفاعل :



2 – تطبيقات في تصنين الأجسام الدهنية .

يتم تحضير الصابون بتصنين الأجسام الدهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة إستر .

2 – 1 الأجسام الدهنية

$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_1-CO-O-CH_2$	الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_2-CO-O-CH$	مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساسا من
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_3-CO-O-CH_2$	ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة بين البروبان – 1,2,3 (أو الغليسرو) والأحماض الدهنية .
الغليسروول	ثلاثي غليسريد	الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون .
		أمثلة : حمض اللوريك Acide oleique ($C_{11}H_{23}COOH$) وحمض الأولييك Acide laurique ($C_{17}H_{33}COOH$)



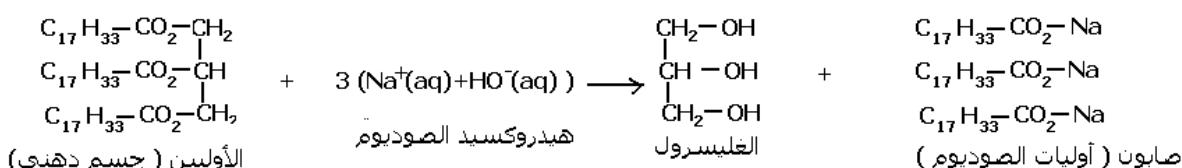
2 – 2 تحضير الصابون

يتم تصنين الأجسام الدهنية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq) + HO^-(aq))$ أو

هيدروكسيد البوتاسيوم $(K^+(aq) + HO^-(aq))$

يتم في هذا التصين تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- حيث يتكون الغليسروول وثلاث أيونات كربوكسيلات .

ينتج الصابون عن تصنين ثلاثي الغليسريد . وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة للأحماض الدهنية ذات سلاسل طويلة بين 10 إلى 20 ذرة كربون .



2 – 3 خاصيات الصابون

A – الصابون في الماء

الذوبانية :

يدبُّ الصابون في الماء المقطر إلى حدود $l / 100g$ ، وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي يحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}(aq)$ أو أيونات المغنتيوم $Mg^{2+}(aq)$ حيث يترسب في هذه المحاليل .

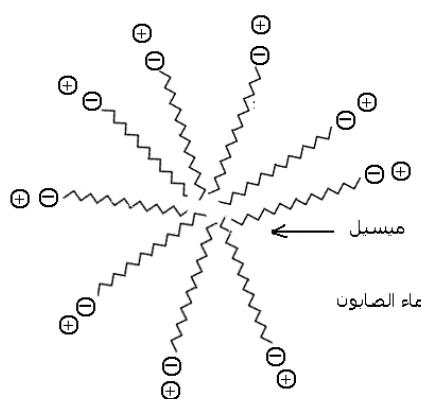


– يحتوي أيون كربوكسيلات ذو سلسلة كربونية طويلة المتواجدة في الصابون على جزأين :
الجزء الأول هو عبارة عن مجموعة كربوكسيلات الأيوني COO^- المتواجد في رأس السلسلة ، وهو قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي *Hydrophphyle* (محب للماء)
الجزء الثاني ، هو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة غير قابلة للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفوبي *hydrophobie* (كاره للماء)

– يتميز الجزء الهيدروفوبي بعدم قابليته للذوبان في الماء ، إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الأجسام الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليبوفيلي *Lipophylie* (محب للدهون)

– في محلول مائي تكون أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

- * يتكون على سطح محلول شريط صابون أو قشرة من الصابون ،
- * وتتكون في محلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات ، أو ذرات حكمية . تتجمع السلاسل الكربونية الهيدروفوبية داخل الميسيلات بينما تكون مجموعات كربوكسيلات محاطتها .



ب - خصائص التنصيف
عندما نضع ثوباً ملطخاً بمادة دهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني ، تتحطم الميسيلات على البقع الدهنية على البقع الدهنية ، وبالتالي ترتيب الأجزاء الهيدروفوبية مع المواد الدهنية ، وبالفرك تنفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في محلول .

تنافر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتنشط في الماء .

