

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 حفاز ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بإزالة أحد النواتج .

لكن هذه الطائق تستهلك م

من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طائق 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 الکحول ؟

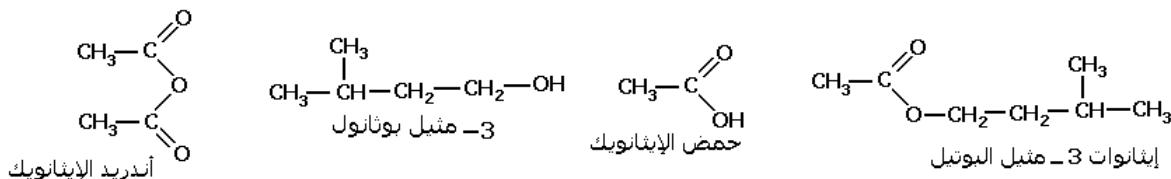
II – تصنيع إستر انطلاقاً من أندريد الحمض وكحول .

تنسم الأندريادات الحمض بتفاعلاتها ، حيث تposure الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصا منها المتعلقة بتخل

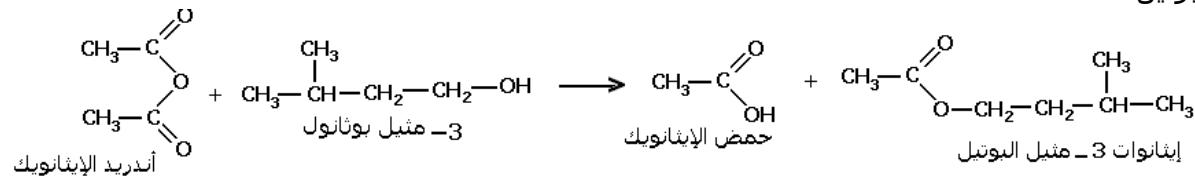
1 – تفاعل أندريد الحمض مع کحول

نشاط تجاري 1

نصب في أنبوب اختبار 8mL من الکحول 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 نغمى شريط ورق الترشيح في الطور العلوي ونشم الرائحة المنبعثة منه تشبه رائحة الموز والإحاسى 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



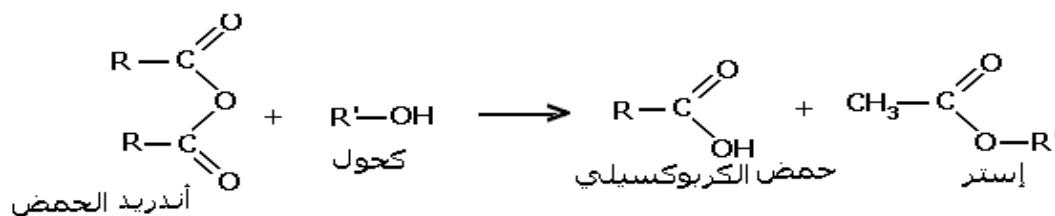
2 – استنتج معادلة هذا التفاعل .

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

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

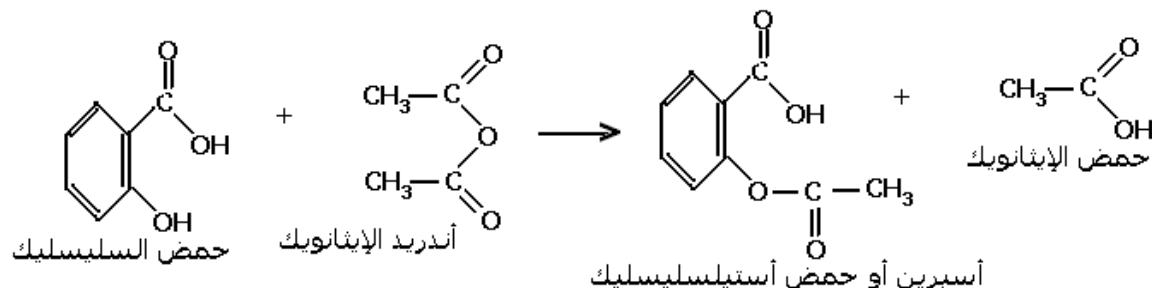
صفة عامة :

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



2 – تطبيقات : تحضير الأسبرين

الأسبرين أو حمض الأستيلسليسيليك دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم و مقاوم للحمى يحضر انطلاقاً من حمض السليسليك (حمض الصفاصاف) وأندريد 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 الكلوريد里ك .

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

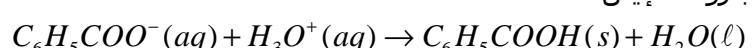
2 – على ماذا نحصل في الكأس ؟

نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإثيل

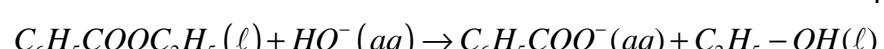
مع أيونات الهيدروكسيد $\text{HO}^- (aq)$

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

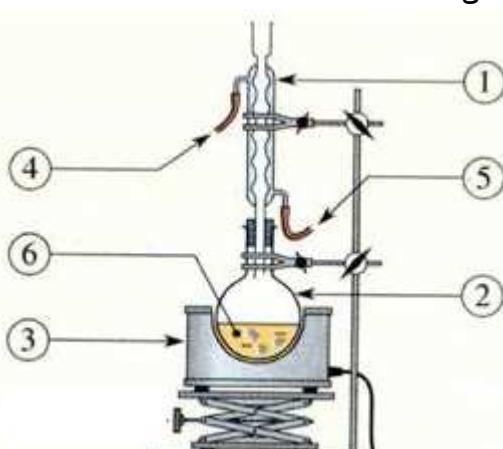
النوع الكيميائي الذي تفاعل مع أيونات الأوكسونيوم إعطاء حمض البنزويك هو أيون البنزوات الناتج عن تفاعل أيونات هيدروكسيد مع بنزوات الإثيل .



4



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

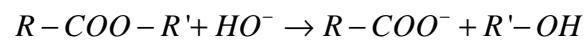


الحلمة بوجود قاعدة مرکزة تؤدي إلى تفاعل كلي وسريع .
خلاصة :

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 الأكثر 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
2 – 1 الأجسام الدهنية

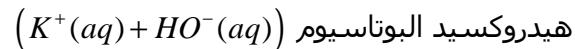
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_1-CO-O-CH_2$	الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_2-CO-O-CH$	مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساسا من
$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	$R_3-CO-O-CH_2$	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 ($C_{17}H_{33}COOH$)



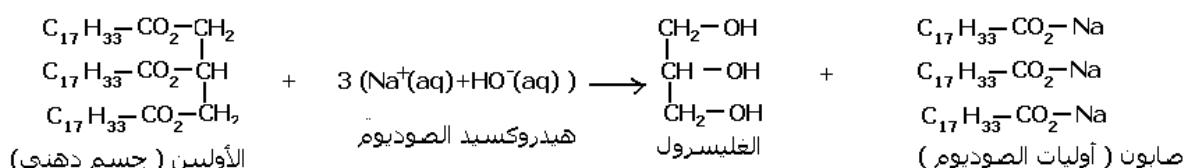
2 – 2 تحضير الصابون

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



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 $100g/l$ ، 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 الهيدروفوني بعدم قابلية للذوبان في الماء ،
إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الأجسام
الذهبية ، لذا يسمى الجزء اللييوفيلي *Lipophylic* (محب
للدهون)

ـ في محلول مائي تكون أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

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

ب - خاصيات التنصيف

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

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

