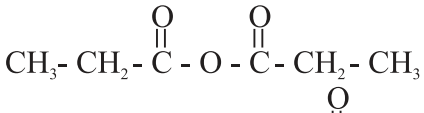
الوحدة 10 التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل

ملخص الدرس

1. تصنيع إستر انطلاقا من أندريد الحمض:

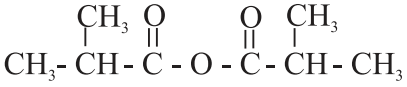
1.1. المجموعة المميزة أندريد الحمض:

- 

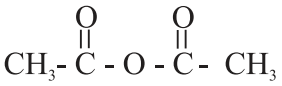
تحتوي هذه الجزيئة على مجموعة أندريد الحمض $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$.

لتسمية أندريد الحمض ، نبحث عن اسم الحمض الكربوكسيلي الموافق ، ثم نعوض كلمة حمض بكلمة أندريد .

يتوفر الحمض الكربوكسيلي الموافق لهذا الأندريد على 3 ذرات كربون . يتعلق الأمر بحمض البروبانويك ، و بالتالي فالإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد البروبانويك .

- 

الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الميثيل بروبانويك .

- 

الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الإيثانويك .

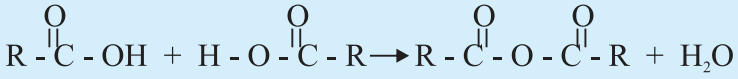
أندريدات الحمض سوائل أو أجسام صلبة تتفاعل بشدة مع الماء .

– أندريد الحمض مركب عضوي يحتوي على المجموعة المميزة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$.

– الصيغة العامة لأندريد الحمض هي $(RCO)_2O$.

– يكون الإسم الرسمي لأندريد الحمض على وَزْن : أندريد الألكانويك .

– تنتج أندريدات الحمض عن إزالة جزئية ماء أثناء التفاعل بين حمضين كربوكسيليين :



1.2. تغيير متفاعل أثناء الأسترة:

نصب في أنبوب اختبار A 5mL من الإيثانول و 2mL من حمض الإيثانويك ، و نصب في أنبوب اختبار B 5mL من الإيثانول و 2mL من أندريد الإيثانويك .نحرك محتوى الأنبوبين و نضعهما في حمام مائي درجة حرارته 55°C . بعد مرور عشرة دقائق ، نصب محتوى كل أنبوب اختبار في كأس تحتوي على محلول مشبع لكلورور الصوديوم . نلاحظ طورا واحدا بالنسبة للخليط A ، لأن الإستر لم يتكون خلال هذه المدة الوجيزة ، فتفاعل الأسترة بطيء . أما بالنسبة للخليط B ، فنلاحظ تكون طور يطفو على السطح ، وبالتالي فقد حدث تحول أدى إلى تكون ناتج ذي رائحة طيبة و غير قابل للذوبان في الماء المالح . و بالتالي فقد تفاعل أندريد الإيثانويك مع الإيثانول ليتكون إيثانوات الإيثيل وحمض الإيثانويك حسب المعادلة التالية :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + C_2H_5-OH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

حمض الإيثانويك إيثانوات الإيثيل إيثانول أندريد الإيثانويك

إن غياب الماء في أنبوب الإختبارB يجعل التفاعل في المنحى المعاكس غير ممكن . و لذلك يكون التفاعل في المنحى المباشر كليا .

- ماء + إستر ⟶ كحول + حمض كربوكسيلي

تفاعل بطيء و محدود ، ثابتة توازنه $K = 4$.

- حمض كربوكسيلي + إستر ⟶ كحول + أندريد الحمض

تفاعل سريع و كلي ، ثابتة توازنه $K' = 10^{20}$.

استثمار التعلمات:

كيف يمكن تكوين إيثانوات البوتيل انطلاقا من أندريد الحمض ؟

اكتب معادلة التفاعل .

الحل

إيثانوات البوتيل إستر صيغته نصف المنشورة هي :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

يمكن تكوين هذا الإستر باستعمال البوتان –1– أول و أندريد الإيثانويك .

تكتب معادلة التفاعل كالتالي :

$$Ch_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3(\ell) + HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell) \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3(\ell) + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH(\ell)$$

حمض الإيثانويك إيثانوات البوتيل بوتان –1– أول أندريد الإيثانويك

استثمار التعلمات:

نريد إنجاز تصنيع بروبانوات الميثيل بكيفية سريعة و بمردود جيد . ما المتفاعلات التي ينبغي استعمالها ؟

اكتب معادلة التفاعل الحاصل .

الحل

بروبانوات الميثيل إستر صيغته نصف المنشورة هي : $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$

يمكن الحصول عليه بكيفية سريعة و بمردود جيد باستعمال أندريد البروبانويك : $CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$

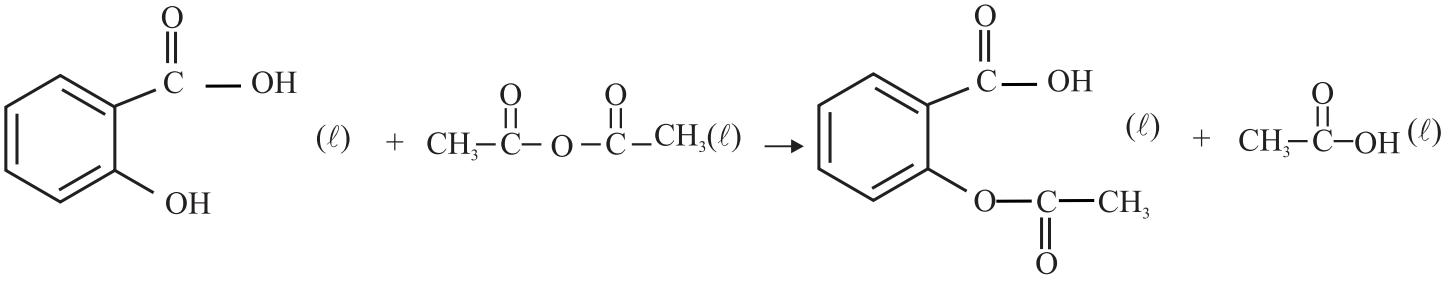
والميثانول : CH_3-OH .

تكتب معادلة التفاعل الحاصل كالتالي :

$$Ch_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + CH_3-OH \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3 + CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

1.3. تطبيق : تصنيع الأسبرين

الأسبرين، أو حمض الأستيلسلسليك ، إستر يصنع انطلاقا من حمض السلسليك (حمض الصفصاف) ، حيث تعوض ذرة هيدروجين المجموعة OH- التي تحملها الحلقة البنزنية بالمجموعة $CH_3 - CO -$. يمكن إنجاز هذه الأسترة باستعمال حمض الإيثانويك ، غير أن مردودها يبقى ضعيفا جدا . و لهذا يستعمل أندريد الإيثانويك بوفرة للحصول على مردود أقصى .



حمض السلسليك — أندريد الإيثانويك — حمض الأستيلسلسليك — حمض الإيثانويك

استثمار التعلمات:

اكتب معادلة التفاعل و سم النواتج المحصل عليها عندما نعمل على تفاعل :

1 – البروبان –2– أول مع أندريد الإيثانويك .

2 – أندريد البروبانويك و الإيثانول .

3 – 2– ميثيل بروبان –2– أول و أندريد الإيثانويك .

الحل

لنكتب معادلات تفاعل الخلائط المقترحة :

1- $Ch_3 - CH(OH) - CH_3 + CH_3 - C(=O) - O - C(=O) - CH_3 \rightarrow CH_3 - C(=O) - O - CH(CH_3) - CH_3 + CH_3 - C(=O) - OH$

بروبان –2– أول — أندريد الإيثانويك — إيثانوات1– ميثيل الإيثيل — حمض الإيثانويك

2- $CH_3 - CH_2 - OH + CH_3 - CH_2 - C(=O) - O - C(=O) - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - C(=O) - O - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - C(=O) - OH$

إيثانول — أندريد البروبانويك — بروبانوات الإيثيل — حمض البروبانويك

3- $CH_3 - C(CH_3)(OH) - CH_3 + CH_3 - C(=O) - O - C(=O) - CH_3 \rightarrow CH_3 - C(=O) - O - C(CH_3)(CH_3) - CH_3 + CH_3 - C(=O) - OH$

2– ميثيل بروبان –2– أول — أندريد الإيثانويك — إيثانوات1،1– ثنائي ميثيل الإيثيل — حمض الإيثانويك

2. الحلمأة القاعدية للإسترات : التصبن :

في حوجلة مزودة بمكثف بالماء ، نسخن بالإرتداد مع التحريك خليطا يتكون من 25 mL من محلول لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $4\ mol.L^{-1}$ و 5 mL من بنزوات الإيثيل $C_6H_5 - CO_2 - C_2H_5$.

أثناء التسخين ، يتناقص حجم الطور العضوي الطافي تدريجيا ، وبالتالي يحدث تفاعل سريع يستهلك الإستر .

نبرد المحلول في حوض زجاجي يحتوي على ماء مثلج ، ونضيف إليه تدريجيا محلولا مركزا لحمض الكلوريدريك ، فيتناقص pH الخليط التفاعلي ويتكون راسب أبيض لحمض البنزويك $C_6H_5 - CO_2H$. ينتج تكون حمض البنزويك عن التفاعل بين الحمض H_3O^+ وأيون البنزوات $C_6H_5 - CO_2^-$ ، القاعدة المرافقة لحمض البنزويك . تتكون أيونات البنزوات ، المتواجدة في الحوجلة ، بتأثير أيون الهيدروكسيد على بنزوات الإيثيل وفق تفاعل سريع معادلته :

$$C_6H_5-CO_2-C_2H_5(\ell) + HO^-(aq) \longrightarrow C_6H_5-CO_2^-(aq) + C_2H_5-OH(\ell)$$

بنزوات الإيثيل — أيون الهيدروكسيد — أيون البنزوات — إيثانول

خلال هذا التفاعل ، المسمى تصبنا ، يخضع الإستر لحلمأة قاعدية ، فيختفي كليا . إن تفاعل تصبن بنزوات الإيثيل تفاعل كلي ، لأنه غير محدود بتفاعل يتم في المنحى المعاكس .

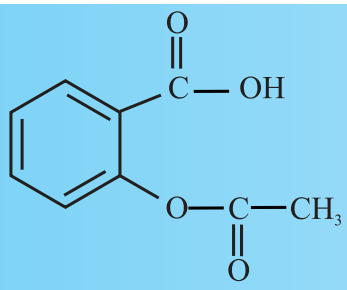
• يؤدي تفاعل التصبن ، أو حلمأة الإسترات في وسط قاعدي ، إلى تكون كحول وأيون كربوكسيلات وفق التفاعل ذي المعادلة :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + HO^- \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^- + R'-OH$$

• تفاعل التصبن كلي وسريع وناشر للحرارة .

استثمار التعلمات:

الصيغة نصف المنشورة لجزيئة للأسبرين أو حمض الأستيلسلسليك هي :



1 – حدد المجموعات المميزة الأوكسيجينية لهذا المركب .

2– يمكن لمحلول الصودا ، أو هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq)+HO^-(aq))$ ، أن يعطي صنفين من التفاعلات مع الأسبرين تبعا للظروف التجريبية .

ما هي هذه التفاعلات ؟ وما مميزاتها ؟

3 – هل يمكن منح الإمتياز لإحدى هذه التفاعلات ؟

الحل

1 – تحتوي جزيئة الأسبرين على المجموعة كربوكسيل CO_2H - وعلى المجموعة إستر CO_2R' - .

2 – • تتفاعل المجموعة كربوكسيل مع الصودا وفق تفاعل حمضي – قاعدي كلي وسريع جدا ولو كانت درجة الحرارة منخفضة . تكتب معادلة هذا التفاعل كالتالي : $R-CO_2H + HO^- \longrightarrow R-CO_2^- + H_2O$.

• تتفاعل المجموعة إستر مع الصودا وفق تفاعل تصبن كلي وسريع ، يتطلب درجة حرارة مرتفعة واستعمال محلول مركز للصودا .تكتب معادلة هذا التفاعل كالتالي : $CH_3-CO_2R' + HO^- \longrightarrow CH_3-CO_2^- + R'OH$

3 – بالعمل عند درجة الحرارة الإعتيادية وبمحاليل مخففة للصودا ، لا نلاحظ تقريبا سوى التفاعل الحمضي – القاعدي .بالمقابل ، عند درجة حرارة مرتفعة وبمحلول مركز للصودا ، يحدث التفاعلان معا .

بالتالي يُمَكِّن اختيار مناسب للظروف التجريبية من التحكم في تطور المجموعة .

3. الصابون :

3.1. الأجسام الدهنية:

الأجسام الدهنية مركبات طبيعية من أصل نباتي أو حيواني . تسمى أيضا دهونا ، وهي غير قابلة للذوبان في الماء .

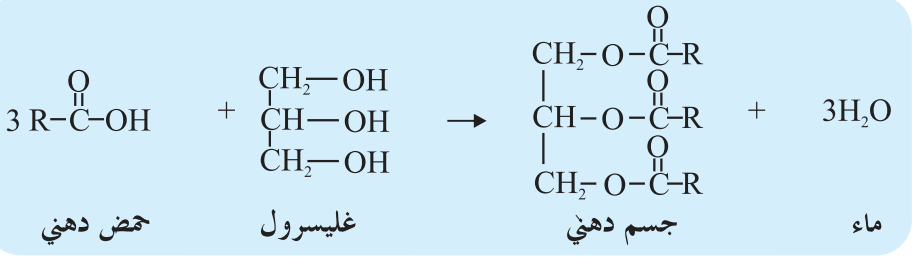
نميز بين صنفين من الأجسام الدهنية :

• الزيوت وهي سوائل عند درجة الحرارة الإعتيادية كثافتها أصغر من 1 .

• الشحوم وهي أجسام صلبة عجينية .

يتكون الجسم الدهني أساسا من ثلاثي غليسريد ، وهو ثلاثي إستر ناتج عن الأسترة بين البروبان–1،2،3– ثلاثي أول (أو الغليسرول) والأحماض الدهنية .

الحمض الدهني حمض كربوكسيلي ذو سلسلة كربونية طويلة كحمض الزبدة $C_3H_7 - COOH$ وحمض النخل $C_{15}H_{31} - COOH$ وحمض الزيت $C_{17}H_{33} - COOH$.

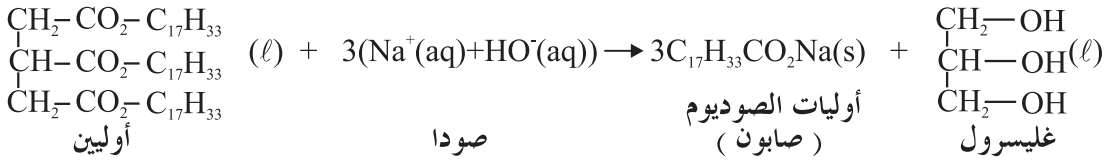


3.2. تصبن الأجسام الدهنية:

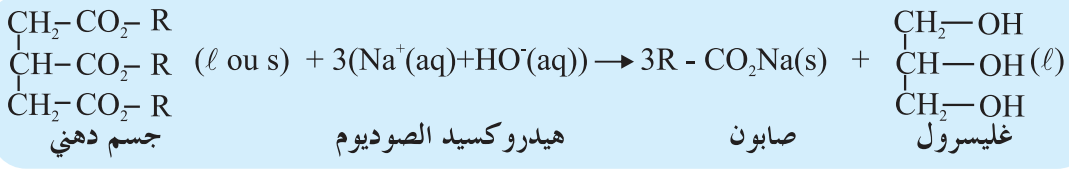
ينجز تصبن جسم دهني بواسطة محلول لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq)+HO^-(aq))$ أو محلول لهيدروكسيد البوتاسيوم $(K^+(aq)+HO^-(aq))$.

تتفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر لثلاثي الغليسريد مع أيونات الهيدروكسيد HO^- ، فيتكون الغليسرول وثلاث أيونات كربوكسيلات ، وهي القواعد المرافقة للحمض الكربوكسيلي .

تصبن الأوليين وهو ثلاثي غليسريد حمض الزيت :



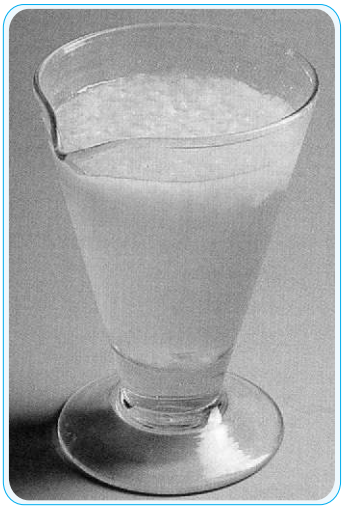
عند استعمال هيدروكسيد الصوديوم ، يكون الصابون المتكون صلبا مثل الصابون المستعمل للفرك . وعند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم ، يكون الصابون المتكون لينا مثل الصابون الأسود .



3.3. خاصيات الصابون:

أ - ذوبانية الصابون:

يذوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود $100\ g.L^{-1}$. بالمقابل ، فهو قليل الذوبان في ماء مالح أو ماء يحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}(aq)$ أو المغنيزيوم $Mg^{2+}(aq)$ ، والذي يدعى ماء عسيرا ، حيث يترسب الصابون .



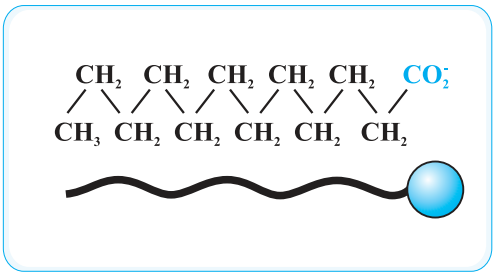
يستعمل ترسب الصابون في ماء مالح أو ماء عسير خلال تحضير قطع الصابون ، وتسمى هذه العملية بإعادة الفصل .

ب - طريقة تأثير الصابون:

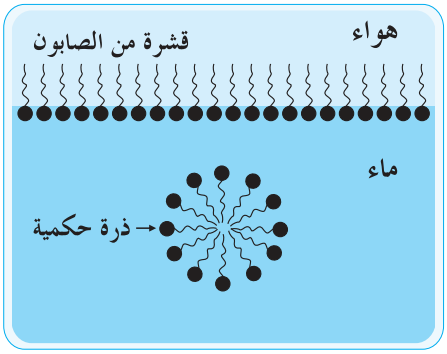
يحتوي أيون الكربوكسيلات لصابون على جزئين :

– مجموعة الكربوكسيلات الأيونية $(-CO_2^-)$ ، القابلة للذوبان في الماء ، وتسمى رأسا قطبيا.

– سلسلة كربونية طويلة ، غير قابلة للذوبان في الماء .



يتكون أيون الكربوكسلات لصابون من :
– رأس أيوني قطبي هيدروفيلي (محب للماء) .
– سلسلة كربونية طويلة هيدروفوبية (كارهة للماء) وليبوفيلية (محبة للدهون) .
نقول إن أيون الكربوكسيلات نوع أمفيفيلي (محب مرتين) .



• إذا كان تركيز الصابون في محلول مائي ضعيفا ، تُكوِّن أيونات الكربوكسيلات طبقة رقيقة على السطح الفاصل ماء/هواء ، بحيث تكون الرؤوس القطبية منغرزة في الماء والسلاسل الكربونية بارزة خارج الماء .

• إذا كان تركيز الصابون في محلول مائي كبيرا ، تَتَكَوَّن فلكات قطرها 100nm تقريبا تدعى ذرات حَكَمِيَّة (ميسيلات) ، حيث تتجمع الذيول بينما تبقى الرؤوس على الغشاء الخارجي متماسة مع الماء . تعزى الخاصية المنظفة للصابون إلى وجود هذه الذرات الحكمية .

استثمار التعلمات:

البُوتِيرين جسم دهني متواجد في الزبدة . و هو ثلاثي غليسيريد ناتج عن تفاعل الغليسرول مع حمض البوتانويك (أو حمض الزبدة) .

1 – أعط الصيغة نصف المنشورة للبوتيرين و احسب كتلته المولية .

2 – ننجز تركيبا للتسخين بالإرتداد مع وضع كتلة $m_i = 10g$ من البوتيرين في حوجلة بتواجد وافر لهيدروكسيد الصوديوم .
اكتب معادلة التفاعل و سم النواتج المحصلة .

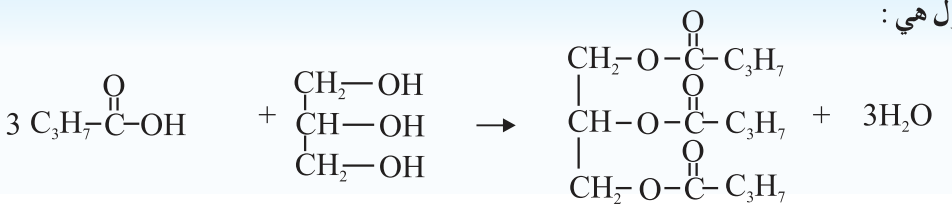
3 – بعد التبريد ، نصب الخليط التفاعلي في محلول مشبع لكلورور الصوديوم .نحصل بعد التجفيف على جسم صلب عجيني كتلته $m_{exp} = 8,3\ g$.
ما الفائدة من استعمال محلول مشبع لكلورور الصوديوم ؟ و ما اسم هذه العملية ؟

4 – حدد مردود التفاعل .

معطيات : $M(H) = 1\ g.mol^{-1}$ ؛ $M(C) = 12\ g.mol^{-1}$ ؛ $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$ ؛ $M(Na) = 23\ g.mol^{-1}$.

الحل

1 – معادلة تفاعل حمض البوتانويك مع الغليسرول هي :

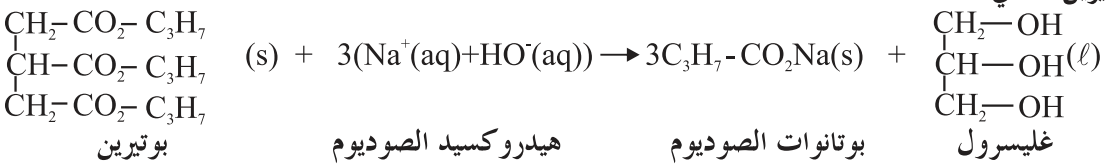


حمض البوتانويك — غليسرول — بوتيرين — ماء

إذن الصيغة الإجمالية للبوتيرين هي $C_{15}H_{26}O_6$ ، وبالتالي كتلته المولية هي : $M(C_{15}H_{26}O_6) = 15M(C) + 26M(H) + 6M(O)$

ت.ع : $M(C_{15}H_{26}O_6) = [(15\times12)+(26\times1)+(6\times16)]\ g.mol^{-1}$ أي $M(C_{15}H_{26}O_6) = 302\ g.mol^{-1}$

2 – تكتب معادلة تصبن البوتيرين كالتالي :



بوتيرين — هيدروكسيد الصوديوم — بوتانوات الصوديوم — غليسرول

(صابون)