

تعتبر التحولات المقرونة بالتفاعلات الاسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول ، وحلماة الإستر بطينية ومحدودة ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز (كحمض الكبريتيك) ، وتحسين مردودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة او بإزالة أحد النواتج .
إلا أن هذه الطرق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر ، وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات .
فمن أجل تخفيض كلفة تحضير الاسترات أو نواتج حلماتها ، يادر الكيميائيون الى بحث عن طرق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى ن يتم اختيارها بحيث لا تحدث تحولات معاكسة وتصبح تحولات كلية.
فكيف يتم إذن تحضير الاسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟ وفي أي ظروف يمكن إنجاز حلماة استر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول (أي تجنب حدوث الاسترة)

1. نشاط تجريبي: تصنيع إيثانوات الاثيل ، انطلاقا من أندريد الايثانويك والايثانول:

تلاحظ تكون طورين في أنبوب B وأن الطور الذي يطفو له رائحة مميزة للأستر أما بالنسبة لإنبوب A فنلاحظ طور واحد استثمار :

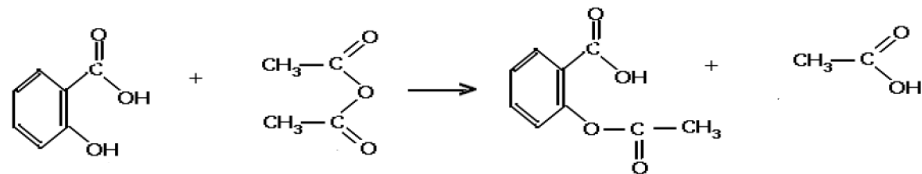
- اكتب الصيغ نصف المنشورة لكل من الايثانول و حمض الايثانويك و أندريد الايثانويك
اكتب معادلة التفاعل المتوقع حدوثه في الانبوب A
فسر الملاحظات التجريبية ، و قارن سرعة هاذين التفاعلين ماذا تستنتج
اكتب المعادلة الحصيلة للتفاعل في الانبوب B علما انه تكون حمض الايثانويك
لماذا لاتحدث حمأة الاسر الناتج

❖ تحليل :

استنتاج :

2. تطبيق : تصنيع الأسبيرين

الاسبيرين أو حمض الاستيل ساليسيليك ، دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم ومقاوم للحمى . وهو يحتوي على مجموعة استر ، يحضر انطلاقا من حمض الساليسيليك (3 - هيدروكسيبنزويك) و اندريد الإيثانويك (عوض استعمال حمض الإيثانويك) للحصول على مردود جيد حسب المعادلة التالية :



III. الحماية القاعدية للإسترات

1. نشاط تجريبي: تفاعل استر مع الايونات HO^-

رأينا في الدرس السابق أن حلمة الإستر بالماء تحول بطيء ومحدود يمكن لهذا التحول أن يكون كلياً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم كما سنبينه في هذا النشاط التجريبي .

نصب في حوجة 5ml من بنزوات الإثيل ونضيف بحد 25 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم

ننجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق ن نترك الخليط يبرد، ونفرغه في كأس يحتوي على قطع الثلج ، ثم نضيف تدريجيا ، ويحذر ، مع التحريك قليلا من حمض الكلوريدريك .فيكون راسب أبيض ،يدعى حمض البنزويك ، الذي يمكن التحقق عنه عن طريق التحليل الكرماتوغرافي على صفيحة رقيقة (CCM) أو أو التعرف عنه عن طريق درجة حرارة انصهاره $T = 122^{\circ}C$

استثمار:

1. اعط اسماء عناصر التركيب التجريبي للتسخين بالارتداد لإنتاج هذا التفاعل (مبرد ، حوجلة ، مسخن كهربائي ، خروج ماء دافئة ، دخول الماء البارد ، الخليط التفاعلي)
2. ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع H_3O^+ لإعطاء حمض البنزويك ن وما مصدره في نظرك؟
3. أكتب معادلة التفاعل الذي حدث أثناء التسخين بالارتداد ، علما أننا نحصل على الإيثانول
4. قارن هذه الحلماة مع حلماة الأمستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق أي اعط مميزات لهذا التفاعل

❖ تحليل :

إستنتاج :

2. تطبيقات : تصنيف الاجسام الدهنية

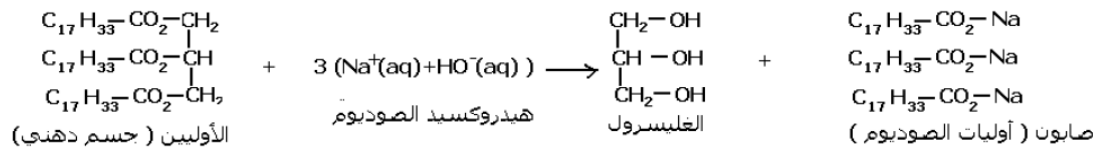
يتم تحضير الصابون بتصبين لأجسام الدهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة للإستر
أ. الاجسام الدهنية :

الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات طبيعية ، نباتية وحيوانية ، تتكون أساسا من ثلاثي غليسيريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة البروبان - 1 ، 2 ، 3 ثلاثي أول (أو الغليسرول) والأحماض الدهنية .
الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي لذرات الكربون
مثال : حمض الأوليك ($C_{17}H_{33}COOH$) acide oléique (المكون الاساسي لزيت الزيتون)

ب. تحضير الصابون

يتم تصبين أجسام دهنية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + HO^-$) أو هيدروكسيد البوتاسيوم ($K^+ + HO^-$)
يتم في هذا التصبين تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسيريد مع الأيونات HO^- ، حيث يتكون الغليسرول وثلاث أيونات كربوكسيلات
ينتج الصابون عن تصبين ثلاثي الغليسيريد ، وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة الدهنية ذات السلاسل الطويلة
بين 10 و 20 ذرة كربون

مثال : تصنيف الاوليين



ملحوظة:

عند استعمال هيدروكسيد الصوديوم يكون الصابون المتكون صلبا مثل الصابون المستعمل غالبا للفرك
مثال : أوليات الصوديوم
عند استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم يكون الصابون المتكون ليّنا مثل الصابون الاسود
مثال : أوليات البوتاسيوم

3. خاصيات الصابون :

أ. الصابون في الماء

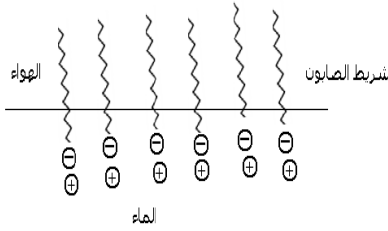
يذوب الصابون في الماء المقطر الى حدود 100 g / l وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي يحتوي على الأيونات الكالسيوم Ca^{2+} أو الأيونات المغنيزم Mg^{2+} ، حيث يترسب فيها .
يحتوي أيون كربوكسيلات ، ذو سلسلة كربونية طويلة ، المتواجد في الصابون على جزأين (كما يبين الشكل التالي) :

• الجزء الأول : وهو عبارة عن مجموعة كربوكسيلات الايوني (COO^-) المتواجد في رأس السلسلة (الشكل جانبه) وهو قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفيلي (محب للماء)

• الجزء الثاني : وهو عبارة عن سلسلة كربونية طويلة (الشكل جانبه) ، غير قابل للذوبان في الماء ويدعى الجزء الهيدروفوبي (كاره للماء)



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

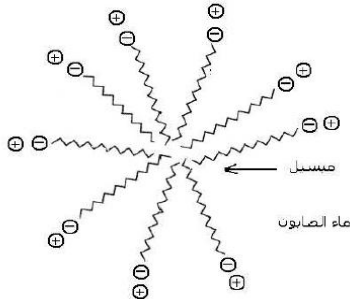


- في محلول مائي تتركز أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :
- يتكثف على سطح المحلول شريط صابون ، حيث تتجه الجزء الهيدروفوبية نحو الهواء بينما تتجه الأجزاء الهيدروفيلية تحت سطح المحلول عند لمسها الماء
 - تتكون في المحلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات حيث تتجمع الأجزاء الهيدروفوبية ، بينما الأجزاء الهيدروفيلية على الغشاء الخارجي متماسة مع الماء

ب. خاصيات التنظيف

عندما تضع ثوبا ملطخا بمادة دهنية ، مثل الزيت النباتية ، في ماء صابوني تتحطم الميسيلات على البقع الدهنية ، وبالتالي ترتبط الأجزاء الهيدروفوبية مع المواد الدهنية وبالفرك تفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في المحلول .

تتناثر الميسيلات لكونها محاطة بأيونات Na^+ أو K^+ وتتشتت في الماء



< تمرين توليفي :

يؤدي تفاعل حمض البوتانويك مع الميثانول إلى تكوين مركب عضوي E والماء .

1. بماذا يسمى هذا التفاعل ؟ أعط اسم المركب E
2. أعط صيغة البروبان 2 - أول ، كيف سيتغير مردود التفاعل السابق بأستعماله عوض الميثانول ؟ علل جوابك
3. لتحسين مردود تفاعل الأسترة نستبدل حمض البوتانويك بأندريد البوتانويك ، أكتب معادلة تفاعله مع الميثانول
4. نصب في حوجلة 0,1 mol من حمض البوتانويك و 0,1 mol من الميثانول وقطرات من حمض الكبريتيك المركز فنحصل على خليط حجمه $V = 400 \text{ ml}$

أ. حدد كتلة الحمض الكربوكسيلي وكتلة الكحول التي تم إستعمالهما في هذه التجربة

ب. ما دور حمض الكبريتيك في هذه التجربة

ج. أنشئ الجدول الوصفي لهذا التفاعل

5. لتتبع تطور التفاعل السابق نوزع الخليط التفاعلي بالتساوي على 10 أنابيب إختبار ونحكم إغلاقها ونضعها في حمام مريم درجة حرارته 100°C ثم نشغل الميقت .

ولمعرفة كمية مادة الإستر n_{ester} المتكون في لحظة معينة ، نخرج أنبوبا من الوعاء ونغمره بسرعة في الماء البارد. ثم نعاير

حمض البوتانويك المتبقي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ذات التركيز $C_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

أ. ما دور الماء البارد

ب. أكتب معادلة تفاعل المعايرة

ج. بين ان التقدم X لتفاعل الأسترة عند لحظة t تحده العلاقة $x = 0,1 - 10 C_B \cdot V_{BE}$ يمثل حجم هيدروكسيد

الصوديوم المضاف للأنبوب للحصول على التكافؤ

6. أدت الدراسة التجريبية على خط المنحنى الذي يمثل تغيرات تقدم تفاعل الأسترة بدلالة الزمن (انظر المنحنى التالي)

أ. أحسب مردود تفاعل الأسترة

ب. أحسب ثابتة التوازن K لتفاعل الأسترة

7. ننجز الحلمة القاعدية للإستر الناتج بواسطة محلول

الصودا $(Na^+ + HO^-)$ أكتب معادلة التفاعل الحاصل

مبيننا الهدف الصناعي من هذا التفاعل ؟

نعطي : $M(H) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ،

$M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ،

