

التحكم في تطور المجموعات الكيميائية بتغيير متفاعل

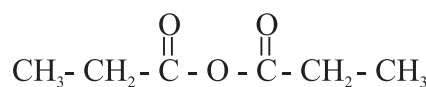
الوحدة 10



ملخص الدرس

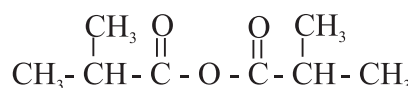
1. تصنيف إستر انطلاقا من أندريد الحمض:

1.1. المجموعة المميزة لأندريد الحمض:

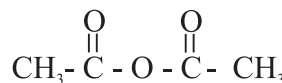


تحتوي هذه الجزئية على مجموعة أندريد الحمض - C(=O)-O-C(=O)- .

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 .

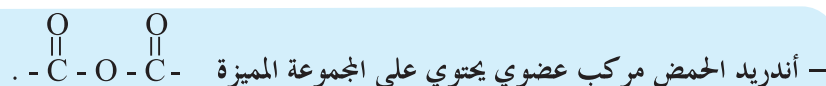


الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الميثيل بروبانويك .



الإسم الرسمي لهذا الأندريد هو أندريد الإيثانويك .

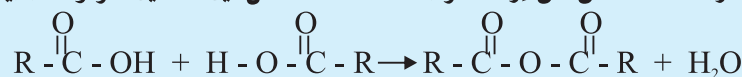
أندريدات الحمض سوائا ل أو أجسام صلبة تتفاعل بشدة مع الماء .



- الصيغة العامة لأندريد الحمض هي (RCO)₂O .

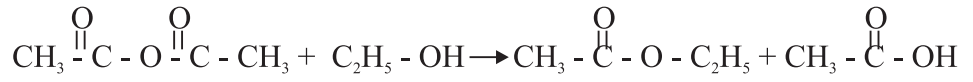
- يكون الإسم الرسمي لأندريد الحمض على وزن : أندريد الألكانويك .

- تنتج أندريدات الحمض عن إزالة جزيئة 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 :



أندريد الإيثانويك

إيثانول

إيثانات الإيثيل

حمض الإيثانويك

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

• ماء + إستر $\rightarrow$ كحول + حمض كربوكسيلي

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

• حمض كربوكسيلي + إستر $\rightarrow$ كحول + أندريد الحمض

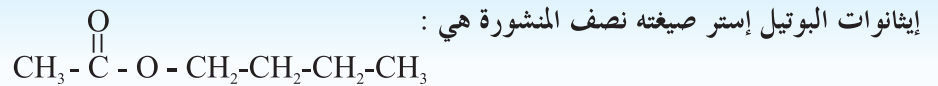
تفاعل سريع و كلي ، ثابتة توازنه $K' = 10^{20}$.

استثمار التعليمات:

كيف يمكن تكوين إيثانات البوتيل انطلاقا من أندريد الحمض ؟
اكتب معادلة التفاعل .



الحل



يمكن تكوين هذا الإستر باستعمال البوتان -1- أول و أندريد الإيثانويك .
تكتب معادلة التفاعل كالتالي :



أندريد الإيثانويك

بوتان -1- أول

إيثانات البوتيل

حمض الإيثانويك

استثمار التعليمات:

نريد إنجاز تصنيع بروبانات الميثيل بكيفية سريعة و بمردود جيد . ما المتفاعلات التي ينبغي استعمالها ؟
اكتب معادلة التفاعل الحاصل .

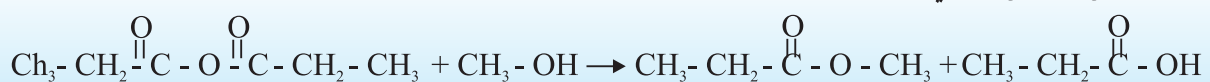


الحل



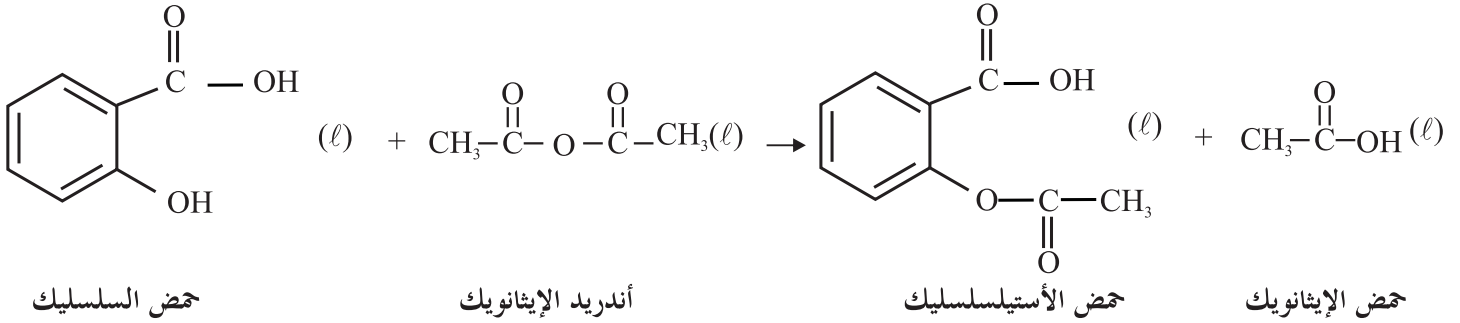
والميثانول : CH_3-OH .

تكتب معادلة التفاعل الحاصل كالتالي :



1.3. تطبيق : تصنيغ الأسبرين

الأسبرين، أو حمض الأسيتيلسلسليك، إستر يصنع انطلاقا من حمض السلسليك (حمض الصفصاف)، حيث تعوض ذرة هيدروجين المجموعة -OH التي تحملها الحلقة البنزنية بالمجموعة -CO-CH₃. يمكن إنجاز هذه الأسترة باستعمال حمض الإيثانويك، غير أن مردودها يبقى ضعيفا جدا. ولهذا يستعمل أندريد الإيثانويك بوفرة للحصول على مردود أقصى.



استثمار التعلّيمات:

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

1 - البروبان-2- أول مع أندريد الإيثانويك .

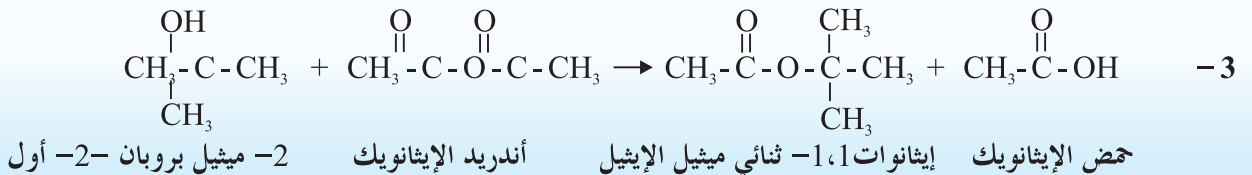
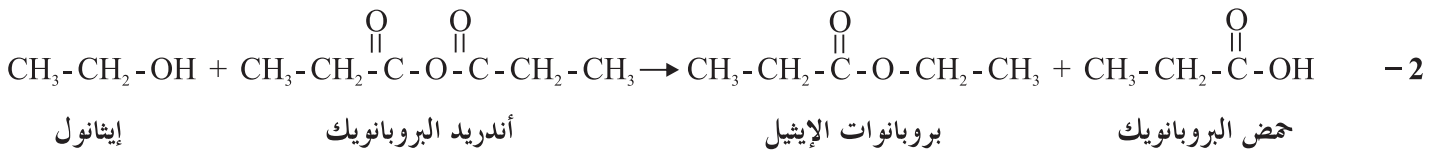
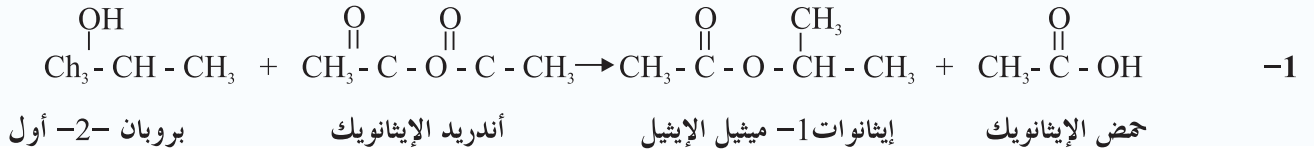
2 - أندريد البروبانويك و الإيثانول .

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



الحل

لنكتب معادلات تفاعل الخلائط المقترحة :

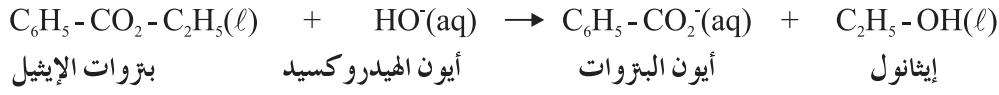


2. الحلافة القاعدية للإسترات : التصبيه :

في حوجة مزودة بمكثف بالماء، نسخن بالإرتداد مع التحريك خليطا يتكون من 25 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 4 mol.L⁻¹ و 5 mL من بتروات الإيثيل C₆H₅ - CO₂ - C₂H₅.

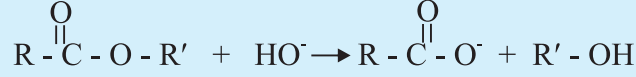
أثناء التسخين، يتناقص حجم الطور العضوي الطافي تدريجيا، وبالتالي يحدث تفاعل سريع يستهلك الإستر.

نبرد المحلول في حوض زجاجي يحتوي على ماء مثلج، ونضيف إليه تدريجيا محلول مركزا لحمض الكلوريدريك، فيتناقص pH الخليط التفاعلي ويتكون راسب أبيض لحمض البترويك C₆H₅ - CO₂H. ينتج تكون حمض البترويك عن التفاعل بين الحمض H₃O⁺ وأيون البتروات C₆H₅ - CO₂⁻، القاعدة المرافقة لحمض البترويك. تتكون أيونات البتروات، المتواجدة في الحوجة، بتأثير أيون الهيدروكسيد على بتروات الإيثيل وفق تفاعل سريع معادلته :



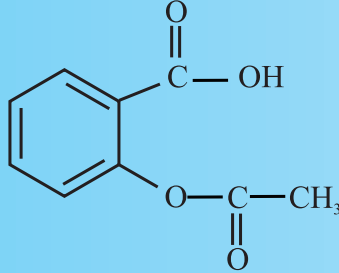
خلال هذا التفاعل ، المسمى تصبنا ، يخضع الإستر حلمأة قاعدية ، فيختفي كلياً . إن تفاعل تصبنا بتروات الإيثيل تفاعل كلي ، لأنه غير محدود بتفاعل يتم في المنحى المعاكس .

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



• تفاعل التصبن كلي وسريع وناشر للحرارة .

استثمار التعليمات:



الصيغة نصف المنشورة لجزيئة للأسبرين أو حمض الأسيتيلسلسليك هي :

1 - حدد المجموعات المميزة الأوكسيجينية لهذا المركب .

2 - يمكن لخلول الصودا ، أو هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) ، أن يعطي صنفين من التفاعلات مع الأسبرين تبعاً للظروف التجريبية . ما هي هذه التفاعلات ؟ وما مميزاتهما ؟

3 - هل يمكن منح الإمتياز لإحدى هذه التفاعلات ؟

الحل

1 - تحتوي جزيئة الأسبرين على المجموعة كربوكسيل CO_2H - وعلى المجموعة إستر $\text{CO}_2\text{R}'$ - .

2 - • تفاعل المجموعة كربوكسيل مع الصودا وفق تفاعل حمضي - قاعدي كلي وسريع جداً ولو كانت درجة الحرارة منخفضة . تكتب معادلة هذا التفاعل كالتالي : $\text{R}-\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- \rightarrow \text{R}-\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

• تفاعل المجموعة إستر مع الصودا وفق تفاعل تصبن كلي وسريع ، يتطلب درجة حرارة مرتفعة واستعمال محلول مركز للصودا . تكتب معادلة هذا



3 - بالعمل عند درجة الحرارة الإعتيادية وبمحاليل مخففة للصودا ، لا نلاحظ تقريباً سوى التفاعل الحمضي - القاعدي . بالمقابل ، عند درجة حرارة مرتفعة وبمحلول مركز للصودا ، يحدث التفاعل معاً .

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

3. المصاوبه :

3.1. الأجسام الدهنية:

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

نميز بين صنفين من الأجسام الدهنية :

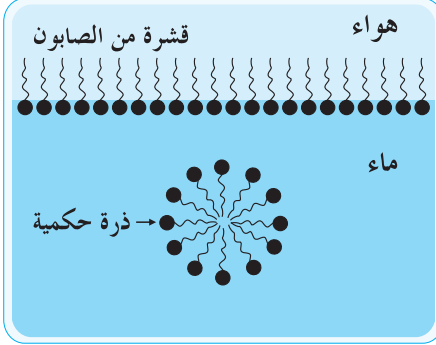
• الزيوت وهي سوائل عند درجة الحرارة الإعتيادية كثافتها أصغر من 1 .

• الشحوم وهي أجسام صلبة عجينية .

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

يتكون أيون الكربوكسيلات لصابون من :

- رأس أيوني قطبي هيدروفيولي (محب للماء) .
- سلسلة كربونية طويلة هيدروفوبية (كارهة للماء) وليوفيلية (محببة للدهون) .
- نقول إن أيون الكربوكسيلات نوع أمفيفيولي (محب مرتين) .



• إذا كان تركيز الصابون في محلول مائي ضعيفا ، تُكوّن 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 ، تُكوّن فلكات قطرها 100nm تقريبا تدعى ذرات حكيمة (ميسيلات) ، حيث تتجمع الذبول بينما تبقى الرؤوس على الغشاء الخارجي متماسة مع الماء . تعزى الخاصية المنظفة للصابون إلى وجود هذه الذرات الحكيمة .

استثمار التعلّيمات:



البوتيرين 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 حوجة 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 $m_{exp} = 8,3g$.

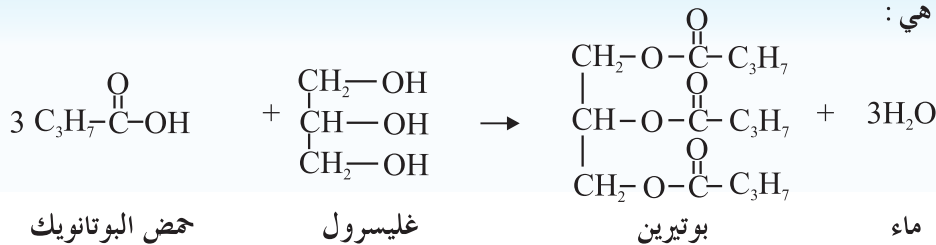
ما الفائدة من استعمال محلول مشبع لكلورور الصوديوم ؟ وما اسم هذه العملية ؟

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

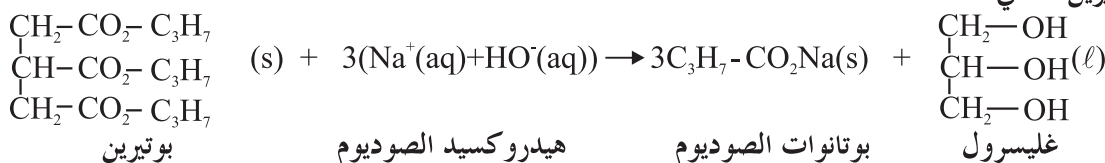
1- معادلة تفاعل حمض البوتانويك مع الغليسرول هي :



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 : $M(C_{15}H_{26}O_6) = [(15 \times 12) + (26 \times 1) + (6 \times 16)] g.mol^{-1}$ أي $M(C_{15}H_{26}O_6) = 302 g.mol^{-1}$

2- تكتب معادلة تصبن البوتيرين كالتالي :



(صابون)