10 التحكم في تطور مجموعة كيميائية بتغيير متفاعل

I. الهدف: تحسين المردود

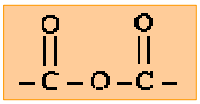
الأسترة و الحلمأة تفاعلان بطيئان و محدودان رغم إمكانية تسريعهما بالرفع من درجة الحرارة و استعمال حفاز و كمية وافرة من متفاعل. و لتحسين المردود يمكن استعمال متفاعلات بديلة لتجنب حدوث التفاعل المعاكس فيصير التفاعل كليا.

بالنسبة للأسترة يعوض الحمض الكربوكسيلي بأندريد الحمض فلا يتكون الماء و بالتالي لا تحصل حلمأة الإستر.

أما بالنسبة للحلمأة فيعوض الماء بأيون الهيدروكسيد فلا يتكون الحمض و بالتالي لا تحصل الأسترة.

II. الأسترة انطلاقا من أندريد الحمض

- تعريف أندريد الحمض

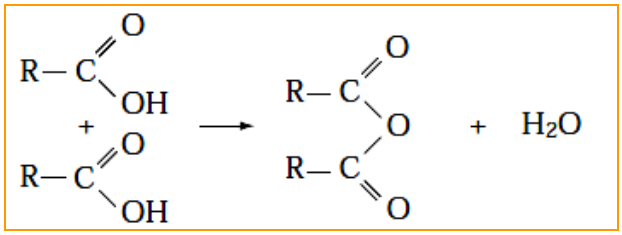
تعريف أندريد الحمض مركب عضوي أكسجيني تشتمل جزيئته على المجموعة: 

وصيغته العامة: R–CO–O–CO–R'

R أو R' ذرة هيدروجين أو سلسلة كربونية.

- الحصول على أندريد الحمض

يشتق أندريد الحمض بإزالة الماء من حمض كربوكسيلي وفق المعادلة التالية:



أو : $2\ R–CO–OH \rightarrow R–CO–O–CO–R + H_2O$

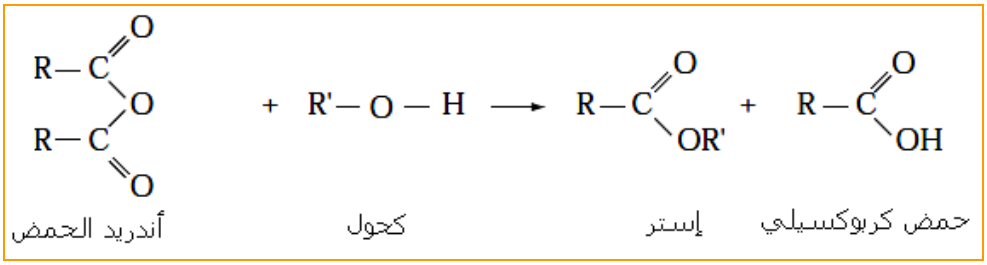
- تسمية أندريد الحمض

تعوض البادئة "حمض" بالبادئة "أندريد" في اسم الحمض الذي يشتق منه الأندريد.

▪ مثال: $CH_3-CO-O-CO-CH_3$ هو أندريد الإيثانويك

- تفاعل الأسترة باستعمال أندريد

يتفاعل أندريد الحمض مع كحول و فق تفاعل سريع و كلي معادلته العامة:



أو :

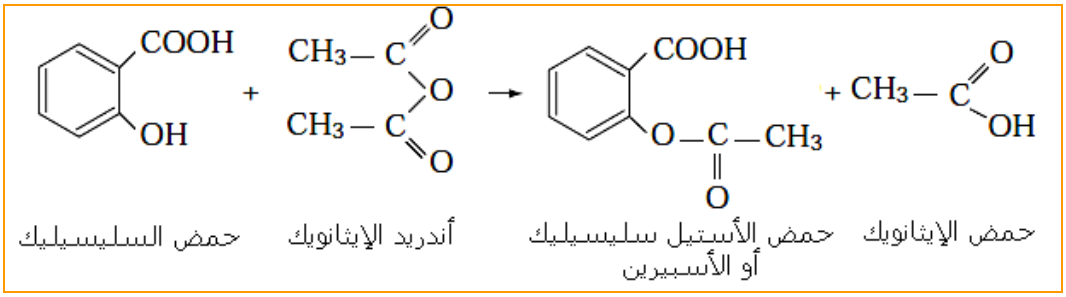
$$R–CO–O–CO–R + R'–OH \rightarrow R–COO–R' + R–COOH$$

- مثال تفاعل أندريد الإيثانويك و الإيثانول ينتج إيثانوات الإثيل و حمض الإيثانويك:

$$CH_3-CO-O-CO-CH_3 + CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3-COOCH_2-CH_3 + CH_3-COOH$$

- تطبيق على تخليق الأسبرين

يعتبر الأسبرين(أو حمض الأستيل ساليسيليك) أكثر الأدوية انتشارا، و يستعمل كمسكن للألم و مضاد للحمى. و هو إستر يصنع انطلاقا من حمض الساليسيليك و أندريد الإيثانويك حسب تفاعل كلي معادلته:



ينجز هذا التفاعل عند درجة حرارة تتراوح بين 60°C و 90°C و بإضافة حمض الكبريتيك كحفاز.

III. الحلمأة القاعدية لإستر: التصبن

- تفاعل إستر مع أيونات الهيدروكسيد

تعريف

الحلمأة القاعدية لإستر و تسمى تفاعل تصبن هي حلمأة الإستر بواسطة أيونات الهيدروكسيد و تنتج أيون كربوكسيلات و كحولا. و هو تفاعل:

- كلي،
- سريع عند درجة حرارة معتدلة و سريع جدا عند درجة حرارة مرتفعة.

معادلة التفاعل العامة هي:

$$R–CO–O–R' + HO^- \rightarrow R–CO–O^- + R'–OH$$

☜ مصدر الأيونات HO^- هو محلول لهيدروكسيد الصوديوم (Na^+,HO^-) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (K^+,HO^-).

• تطبيق على تحضير الصابون

يحصل على الصابون بإنجاز الحلمأة القاعدية لجسم دهني.

▪ الأجسام الدهنية

تعريف

هي مركبات طبيعية ذات أصل نباتي أو حيواني: الزيوت و الزبدة و الدهون .

كيميائيا الجسم الدهني هو ثلاثي إستر مشتق من حمض كربوكسيلي (حمض دهني) و كحول يسمى الغليسيرول (أو البروبان-3،2،1 - ثلاثي أول).

الجسم الدهني يسمى أيضا ثلاثي الغليسيريد.

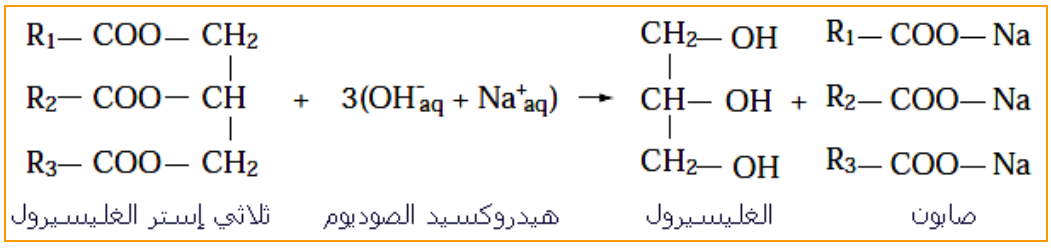
$R_1-COO-CH_2$ $R_2-COO-CH$ $R_3-COO-CH_2$	CH_2-OH $CH-OH$ CH_2-OH
ثلاثي الغليسيريد	الغليسيرول

السلسلات الكربونية R_1 و R_2 و R_3 قد تكون متشابهة أو مختلفة.

▪ تصبن جسم دهني

تصبن ثلاثي الغليسيريد هو تفاعل حلمأة قاعدية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم حيث يتكون الغليسيرول و كربوكسيلات الصوديوم (أو البوتاسيوم) الذي هو الصابون.

معادلة التفاعل العامة هي:



يكون الصابون صلبا في حالة استعمال هيدروكسيد الصوديوم و لينا في حالة استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم.

▪ خاصيات الصابون

✓ الذوبانية في الماء

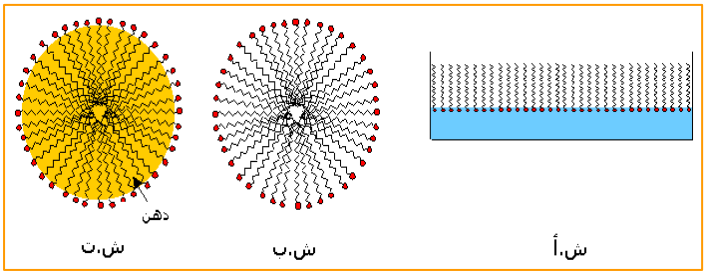
يذوب الصابون في الماء (حتى $100\ g.l^{-1}$ في ماء مقطر) و قليل الذوبان في ماء مالح أو ماء يحتوي على أيونات الكالسيوم أو المغنزيوم حيث يترسب الصابون (ماء عسير).

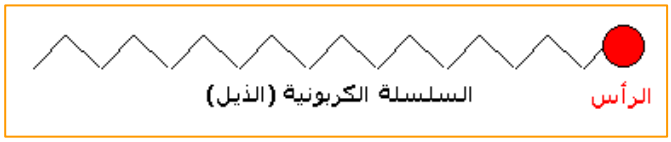
✓ خاصية التنظيف

يتكون أيون الكربوكسيلات المكون للصابون من جزأين:

الجزء الهيدروفيلي (يتفاعل مع الماء) وهو المجموعة $-COO^-$ و التي تسمى الرأس،

الجزء الليبوفيلي(يتفاعل مع مادة دهنية) و هو السلسلة الكربونية الطويلة و تسمى الذيل.





في محلول مائي للصابون تكون أيونات الكربوكسيلات نوعين من التجمعات:

- على شكل شريط على سطح محلول الصابون(ش. أ)،
- وعلى شكل ميسيلات (أو ذرات حكمية) في المحلول(ش.ب).

عندما يغمر نسيج (ثوب)، ملطخ ببقع دهنية، في ماء الصابون تنفتح الميسيلات فتحيط أيونات الكربوكسيلات بالبقعة بحيث يرتبط الذيل بالبقعة بينما يبقى الرأس مرتبطا بالماء و نتيجة ذلك اقتلاع البقعة و حذفها مع ماء الغسيل (ش.ت).

IV. التحكم بواسطة الحفز

- الحفاز

تعريف

الحفاز نوع كيميائي يزيد في سرعة تفاعل كيميائي، و لا يظهر في المعادلة الحصيلة للتفاعل كما لا يغير تركيبة المجموعة الكيميائية عند الحالة النهائية.

- أنواع الحفز

الحفز المتجانس	الحفز اللامتجانس	الحفز الأنزيمي
يشكل الحفاز و المتفاعلات طورا واحدا (نفس الحالة الفيزيائية). ▪ مثال: تؤدي أيونات الحديد III دور الحفاز في تفاعل تفكك الماء الأكسجيني، حيث المجموعة الكيميائية تشكل طورا واحدا مائيا: $2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}_{(aq)}} 2H_2O + O_2$	يشكل الحفاز و المتفاعلات أطوارا مختلفة. ▪ مثال: يحفز البلاتين تفاعل الهيدروجين و الأكسجين عند درجة حرارة عادية. المجموعة تضم طورا صلبا و طورا غازيا. $2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt\,(s)} 2H_2O$	الحفاز أنزيم، و هو بروتين يحفز تفاعلا بيوكيميائيا. يعتبر الحفز الأنزيمي حفزا متجانسا.

- مميزات الحفاز

- **الدور الحركي:** يعتبر الحفاز عاملا حركيا يؤثر على سرعة تفاعل كيميائي، لكنه لا يغير تركيب المجموعة الكيميائية في الحالة النهائية و لا يغير منحى تطورها، إذ أنه يسرع في آن واحد التفاعل في المنحيين المباشر و المعاكس.

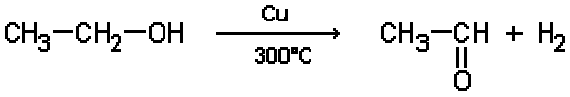
▪مثال:

تحفز الأيونات H_3O^+ تفاعلي الأسترة و الحلمأة في آن واحد.

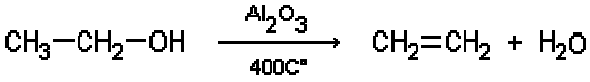
- **الدور الانتقائي:** يمكن لمجموعة أن تتطور بشكل مختلف حسب الحفاز المستعمل.

▪مثال:

بتسخين الإيثانول يتحول إلى الإيثانال بوجود فلز النحاس:

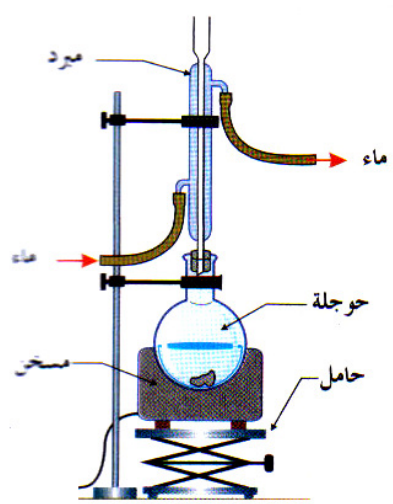


و يتحول إلى الإيثن بوجود أكسيد الألمنيوم:



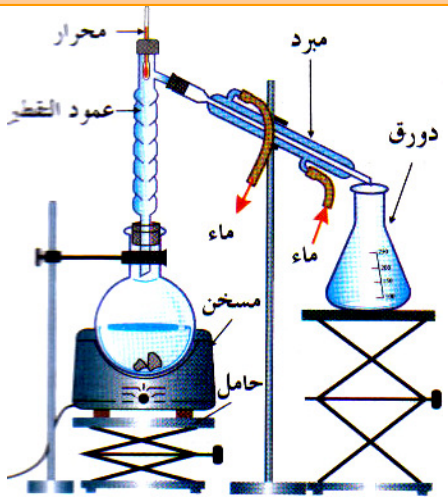
بعض تقنيات الكيمياء العضوية

التسخين بالارتداد



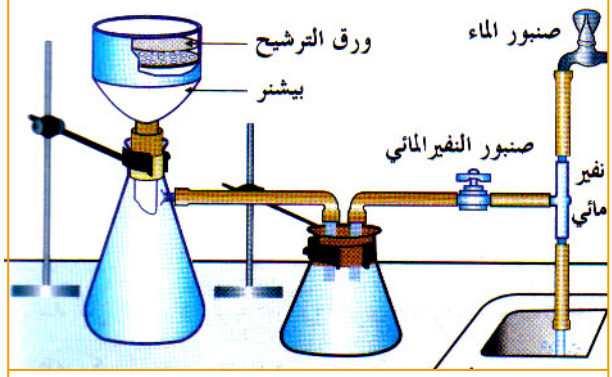
يمكن التسخين بالارتداد من تسخين الخليط المتفاعل بهدف تسريع التفاعل دون ضياع للمادة حيث تتكاثف الأبخرة و ترد إلى الحوجلة.

التقطير



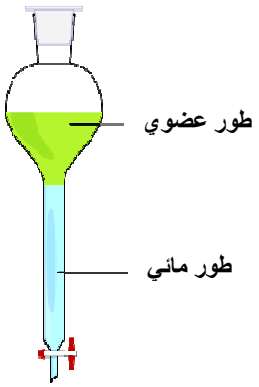
تستعمل عملية التقطير لفصل مكونات خليط سائل.يفصل الخليط في عمود التقطير حيث يتكاثف المركب الأكثر تطايرا في المبرد.

الترشيح تحت الفراغ



تنجز عملية الترشيح تحت الفراغ باستعمال مرشح يسمى مرشح" بشنير" و هو قمع ذو قعر مثقب يغطى بورق الترشيح.
يوضع المرشح فوق دورق فراغ يتصل بنفير مائي.
يحدث النفير المائي امتصاصا يسرع عملية الترشيح.

التصفيق



التصفيق هو عملية فصل ميكانيكي تحت تأثير الثقالة لعدة أطوار غير قابلة للاختلاط يكون أحدها-على الأقل-سائلا.
في حالة طورين عضوي و مائي يستعمل أنبوب التصفيق.
يفصل الطوران بصب الطور السفلي إلى حدود السطح الفاصل بينهما.

تمارين

تمرين 1

1- أكتب الصيغ نصف المنشورة للكحول و أندريد الحمض اللازمين لتحضير الإسترات التالية:

$H-COO-CH_3$ (1)

$CH_3-COOCH_3$ (2)

$H-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ (3)

$CH_3-CH_2-COOCH_2-CH_3$ (4)

$C_6H_5-COOCH_3$ (5)

2- أكتب المعادلات الموافقة لتصنيع الإستر انطلاقا من المتفاعلات التالية:

أ- الميثانول و أندريد الإيثانويك.

ب- البروبان -1- أول و أندريد الميثانويك.

ج- 2- مثيل بروبان- 2- أول و أندريد البوتانويك.

د- بوتان- 1- أول و أندريد الإيثانويك.

تمرين 2

نمزج كتلة $m = 20,4\ g$ من أندريد الإيثانويك مع كتلة $m' = 6,4\ g$ من الميثانول. بعد التسخين بالارتداد وتقطير الطور العضوي نحصل على $m'' = 12,6\ g$ من الإستر.

1- أكتب المعادلة الموافقة للتفاعل.

2- أحسب مردود هذا التصنيع.

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

تمرين 3

1- البوتيرين جسم دهني يتواجد في الزبدة، و هو ثلاثي غليسيريد ينتج عن تفاعل الغليسيرول مع حمض البوتانويك.

أكتب الصيغة نصف المنشورة للبوتيرين و احسب كتلته المولية.

2- ننجز تركيبا للتسخين بالارتداد بوضع كتلة $m = 20\ g$ من البوتيرين في حوجلة و كمية وافرة من الصودا.

2.1- أكتب معادلة التفاعل و سم النواتج.

2.2- ما دور التسخين بالارتداد؟

2.3- بعد التبريد نصب الخليط المتفاعل في محلول مشبع لكلورور الصوديوم. نحصل على جسم صلب كتلته بعد التجفيف هي: $m' = 16,6\ g$.

أ- ما دور كلورور الصوديوم؟

ب- أحسب مردود التحول.

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