

كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I - لماذا تغيير المتفاعل ؟

تعتبر التحويلات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأسترة بين حمض كربوكسيلي وكحول وحملة الأستر بطيئة ومحدودة . ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، وبتحسين مرودودها باستعمال أحد المتفاعلات بوفرة أو بإزالة أحد النواتج . لكن هذه الطرائق تستهلك مواد أكثر وطاقة أكبر وبالتالي ترتفع كلفة هذه التفاعلات . من أجل تخفيض هذه الكلفة بادر الكيميائيون إلى البحث عن طرائق أخرى تعتمد على استعمال متفاعلات أخرى يتم اختيارها بحيث لا تحدث التحويلات المعاكسة وتصبح التحويلات كلية . فكيف يتم تحضير الأسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟ وفي أي ظروف يمكن إنجاز حملة الأستر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول ؟

II - تصنيع إستر انطلاقا من أندريد الحمض وكحول .

تتسم الأندريدات الحمض بتفاعليتها ، حيث تعوض الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصا منها المتعلقة بتخليق الإسترات ، وتؤدي إلى تحولات كلية ، وعامة وسريعة وناشرة للحرارة .

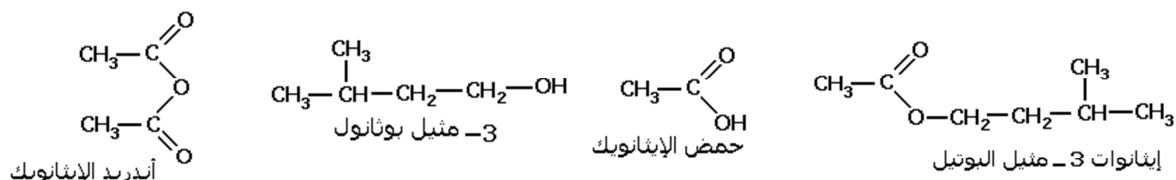
1 - تفاعل أندريد الحمض مع كحول

نشاط تجريبي 1

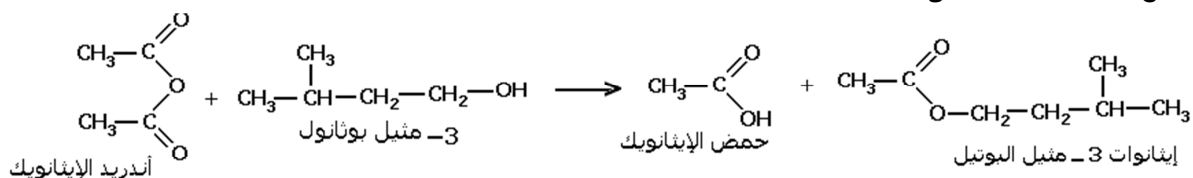
نصب في أنبوب اختبار $8ml$ من الكحول الإيزوميلي (3 - مثيل بوتان - 1 - أول) ، ونضيف $7ml$ من أندريد الإيثانويك ، نحرك ونضع الخليط لبضع دقائق في حمام مريم عند الحرارة $50^{\circ}C$.

نفرغ المحتوى في كأس به ماء مالح ، ونحرك ، ثم نترك الخليط يسكن فنلاحظ تكون طور سائل زيتي . نغمس شريط ورق الترشيح في الطور العلوي ونشم الرائحة المنبعثة منه تشبه رائحة الموز والإحاص 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 ؟

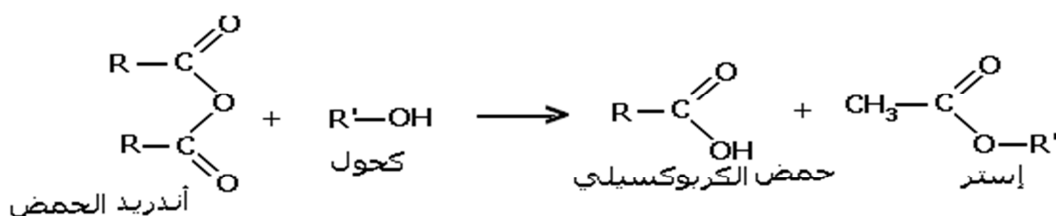
يتميز هذا التفاعل عن سابقه أنه سريع وكلي حيث يكون التقدم النهائي للتفاعل قصويا .

4 - لماذا لاتحدث حملة الأستر الناتج ؟

لأن تكون الأستر في وسط لا مائي يجعل حلماته غير ممكنة .

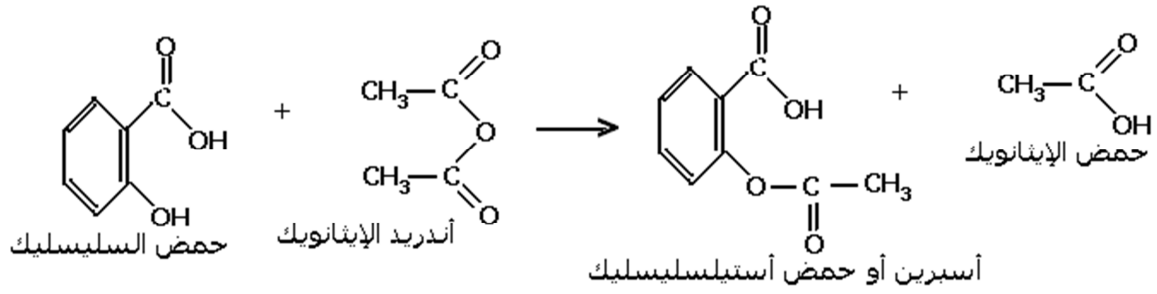
بصفة عامة :

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



2 - تطبيقات : تحضير الأسبيرين

الأسبيرين أو حمض الأستيلسليسليليك دواء كثير الاستعمال كمسكن للألم ومقاوم للحمى . وهو إستر يحضر انطلاقا من حمض السليسليليك (حمض الصفصاف) وأندريد الإيثانويك للحصول على مردود أقصى :



III - الحلمة القاعدية للإسترات : التصبن

1 - تفاعل إستر مع الأيونات $\text{HO}^- (\text{aq})$

رأينا في الدرس السابق أن حلمة إستر بالماء هو تفاعل بطيء ومحدود . يمكن لهذا التحول أن يكون كلياً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم .

نشاط تجريبي 2

نصب في حوجة 5ml من بنزوات الإيثيل ونضيف قليلاً من حصى الخفاف ونضيف بحد 25ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم

نجز تركيب التسخين بالارتداد ونسخن لمدة عشر دقائق . نترك الخليط يبرد ، ونفرغه في كأس بها قطع ثلج ، ثم نضيف تدريجياً ، وبحد ، مع التحريك قليلاً من حمض الكلوريدريك .

استثمار :

1 - ارسم تبيانة التركيب التجريبي للتسخين بالارتداد لإنجاز هذا التفاعل .

(1) : مبرد (2) حوجة (3) مسخن كهربائي (4) خروج ماء دافئة (5)

دخول الماء بارد (6) الخليط التفاعلي

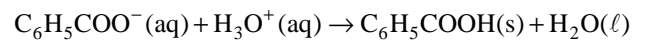
2 - على ماذا نحصل في الكأس ؟

نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإيثيل مع أيونات

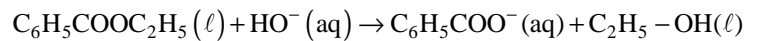
الهيدروكسيد $\text{HO}^- (\text{aq})$

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

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



4 - أكتب معادلة التفاعل الذي حدث أثناء التسخين بالارتداد ، علماً أننا حصلنا كذلك على الإيثانول .



5 - قارن هذه الحلمة مع حلمة الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق . الحلمة بوجود قاعدة مركزة تؤدي إلى تفاعل كلي وسريع .

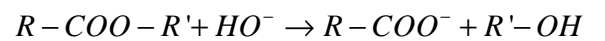
خلاصة :

يمكن تعميم هذه النتائج على جميع الاسترات ، حيث يتحول الإستر تحت تأثير أيونات هيدروكسيد $\text{HO}^- (\text{aq})$ إلى أيونات

كربوكسيلات وكحول ، يدعى هذا التحول تصبناً . (لكونه يؤدي إلى تحضير الصابون انطلاقاً من مواد دهنية) .

في وسط قاعدي يكون الحمض الكربوكسيلي أقلياً 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 لتقدم الأقصى أي تفاعل كلي .

بصفة عامة ، تؤدي الحلمة القاعدية (أو التصبن) لإستر إلى تكون أيون كربوكسيلات وكحول وفق تحول سريع وكلي . نكتب معادلة التفاعل :

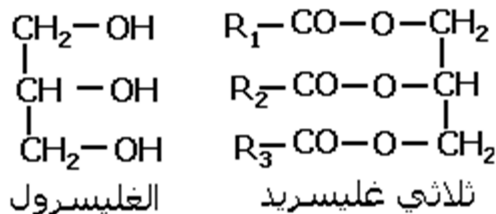


2 - تطبيقات في تصبن الأجسام الدهنية .

يتم تحضير الصابون بتصبن الأجسام الدهنية التي تحتوي على المجموعة المميزة إستر .

2 - 1 الأجسام الدهنية

الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساساً من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة بين

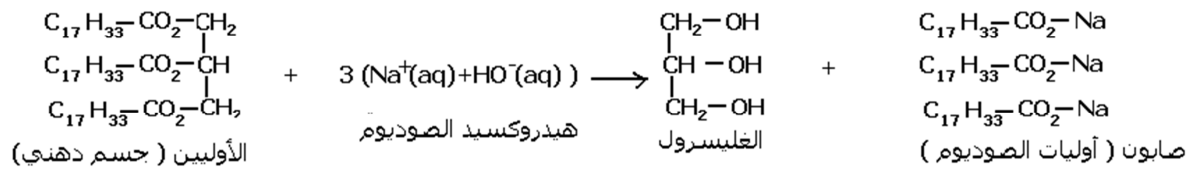


البروبان - 1,2,3 ثلاثي أول (أو الغليسرو) والأحماض الدهنية .
الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون .
أمثلة : حمض اللوريك ($C_{11}H_{23}COOH$) Acide laurique وحمض الأوليك ($C_{17}H_{33}COOH$) Acide oleique

2 - 2 تحضير الصابون

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

يتم في هذا التصبن تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- حيث يتكون الغليسرو وثلاث أيونات كربوكسيلات .
ينتج الصابون عن تصبن 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

أ - الصابون في الماء

الذوبانية :

يذوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود $100 g / \ell$ ، وهو قليل الذوبان في الماء المالح أو الماء الذي يحتوي على أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}(aq)$ أو أيونات المغنيزيوم $Mg^{2+}(aq)$ 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 الهيدروفوبي بعدم قابليته للذوبان في الماء ، إلا أنه يقبل التماس مع الزيت لأن بنيته تشبه بنية الأجسام الدهنية ، لذا يسمى الجزء الليوفيلي *Lipophylie* (محب للدهون)

- في محلول مائي تكون أيونات كربوكسيلات نوعين من التجمعات :

* يتكون على سطح المحلول شريط صابون أو قشرة من الصابون ،

* وتتكون في المحلول مجموعات مماثلة تدعى ميسيلات ، أو ذرات حكمية .

تتجمع السلاسل الكربونية الهيدروفوبية داخل الميسيلات بينما تكون مجموعات كربوكسيلات محيطها .

ب - خاصيات التنضيف

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

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

