

كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I – لماذا تغيير المتفاعل ؟

تعتبر التحولات الكيميائية المقرونة بتفاعلات الأستر بين حمض كربوكسيلي وكحول وحملة الأستر بطيئة ومحدودة . ويمكن تسريعها بالرفع من درجة الحرارة وباستعمال حفاز ، وتحسين 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 التحولات المعاكسة وتصبح التحولات كلية .

فكيف يتم تحضير الأسترات دون تكون الماء لتجنب حلماتها ؟

وفي أي ظروف يمكن إنجاز حملة الأستر مع تجنب تواجد الحمض الكربوكسيلي مع الكحول ؟

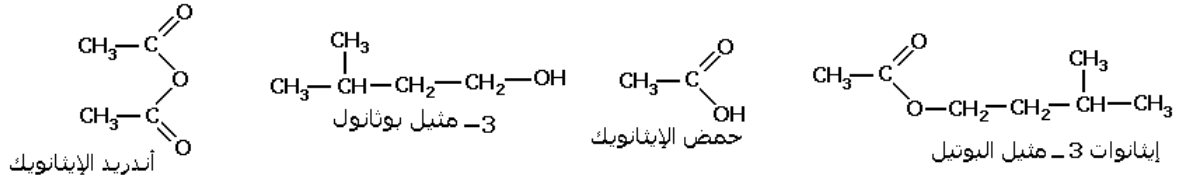
II – تصنيع إستر انطلاقاً من أندريد الحمض وكحول .

تتسم الأندريدات الحمض بتفاعليتها ، حيث تعوض الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصاً منها المتعلقة بتخليق الأسترات ، وتؤدي إلى تحولات كلية ، وعمامة وسريعة وناشرة للحرارة .

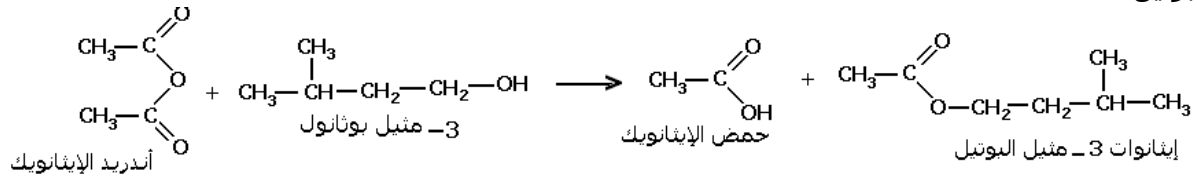
1 – تفاعل أندريد الحمض مع كحول

نشاط تجريبي 1

نصب في أنبوب اختبار 8ml من الكحول الإيزوميلي (3 – ميثيل بوتان – 1 – أول) ، ونضيف 7ml من أندريد الإيثانويك ، نحرك ونضع الخليط لبضع دقائق في حمام مريم عند الحرارة 50°C . نغمر 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 – ميثيل البوتيل .



1 – أكتب الصيغ نصف المنشورة لكل من 3 – ميثيل بوتان – 1 – أول وحمض الإيثانويك و إيثانوات 3 – ميثيل البوتيل



2 – استنتج معادلة هذا التفاعل .

3 – ما الذي يميز هذا التفاعل عن الأستر التي تم التطرق إليها سابقاً ؟

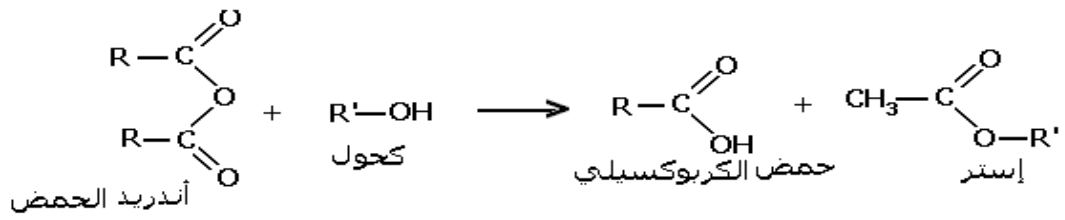
يتميز هذا التفاعل عن سابقه أنه سريع وكلي حيث يكون التقدم النهائي للتفاعل قصوياً .

4 – لماذا لا تحدث حملة الأستر الناتج ؟

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

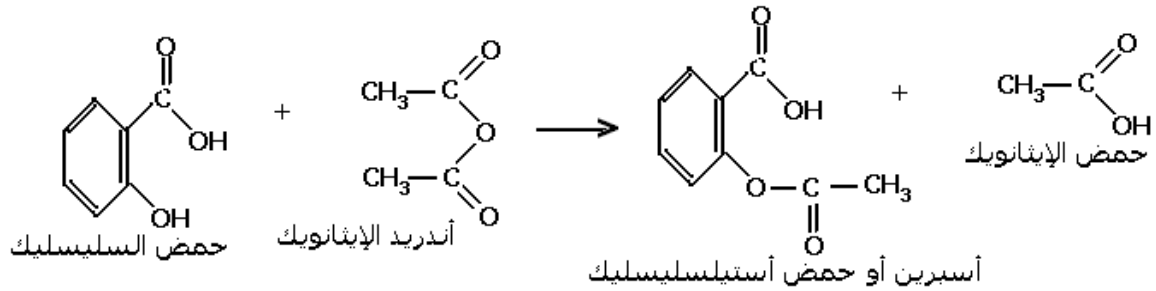
بصفة عامة :

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



2 - تطبيقات : تحضير الأسبيرين

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



III - الحلمأة القاعدية للإسترات : التصبن

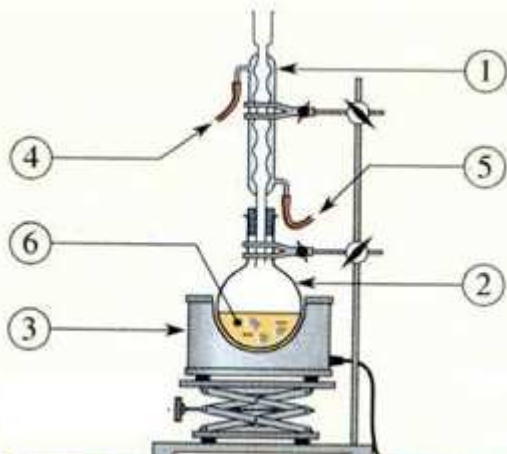
1 - تفاعل إستر مع الأيونات $\text{HO}^- (aq)$

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

نشاط تجريبي 2

نصب في حوجلة 5ml من بنزوات الإيثيل ونضيف قليلا 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 تدريجيا ، وبحد ، مع التحريك قليلا من حمض الكلوريدريك .
استثمار :

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



(1) : مبرد (2) حوجلة (3) مسخن كهربائي (4) خروج ماء

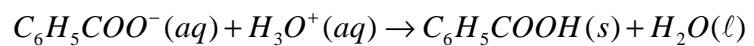
دافئة (5) دخول الماء بارد (6) الخليط التفاعلي

2 - على ماذا نحصل في الكأس ؟

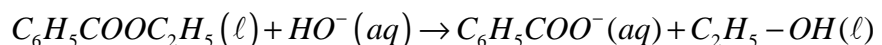
نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإيثيل مع أيونات الهيدروكسيد $\text{HO}^- (aq)$

3 - ما النوع الكيميائي الذي تفاعل مع $\text{H}_3\text{O}^+ (aq)$ 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 ، علما أننا حصلنا كذلك على الإيثانول .

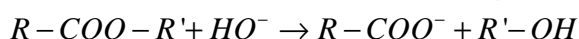


5 - قارن هذه الحلمأة مع حلمأة الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق .

الجلماة بوجود قاعدة مركزة تؤدي إلى تفاعل كلي وسريع .
خلاصة :

يمكن تعميم هذه النتائج على جميع الاسترات ، حيث يتحول الإستر تحت تأثير أيونات هيدروكسيد $HO^-(aq)$ إلى أيونات كربوكسيلات وكحول ، يدعى هذا التحول تصبنا . (لكونه يؤدي إلى تحضير الصابون انطلاقا من مواد دهنية) .

في وسط قاعدي يكون الحمض الكربوكسيلي أقليا 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 للتقدم الأقصى أي تفاعل كلي .
 بصفة عامة ، تؤدي الجلماة القاعدية (أو التصبن) لإستر إلى تكون أيون كربوكسيلات وكحول وفق تحول سريع وكلي . نكتب معادلة التفاعل :



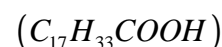
2 - تطبيقات في تصبن الأجسام الدهنية .

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

2 - 1 الأجسام الدهنية

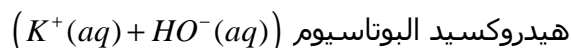
الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساسا من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة بين البروبان - 1,2,3 ثلاثي أول (أو الغليسول) والأحماض الدهنية .
 الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي على عدد زوجي من ذرات الكربون .

أمثلة : حمض اللوريك (Acide laurique) $(C_{11}H_{23}COOH)$ وحمض الأوليك (Acide oleique)

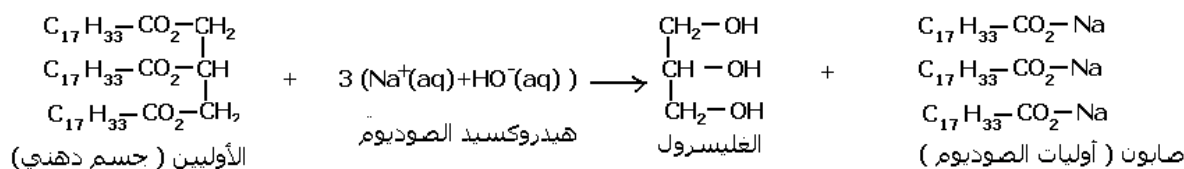


2 - 2 تحضير الصابون

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



يتم في هذا التصبن تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للغليسريد مع الأيونات HO^- حيث يتكون الغليسول 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

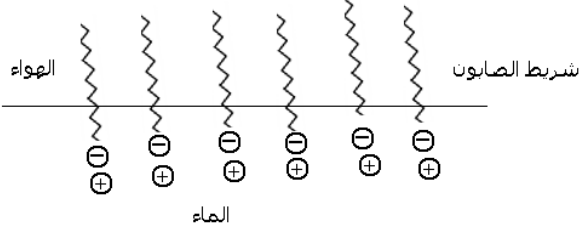
أ - الصابون في الماء

الذوبانية :

يذوب الصابون في الماء المقطر إلى حدود $100g / \ell$ ، 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 *Hydrophyle* (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 السلسلات 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 تنفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في المحلول .

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

