

كيفية التحكم في تطور المجموعات الكيميائية

I – لماذا تغيير المتفاعل ؟

تعتبر التحولات 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 م

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 .

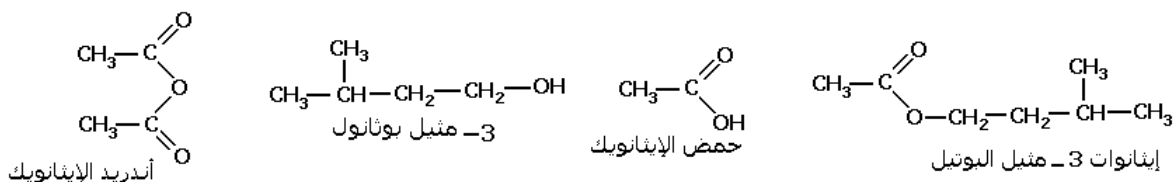
تتسم الأندريدات الحمض بتفاعليتها ، حيث تعوض الأحماض الكربوكسيلية في عدة تفاعلات خصوصاً منها المتعلقة بتخل

1 – تفاعل أندريد الحمض مع كحول

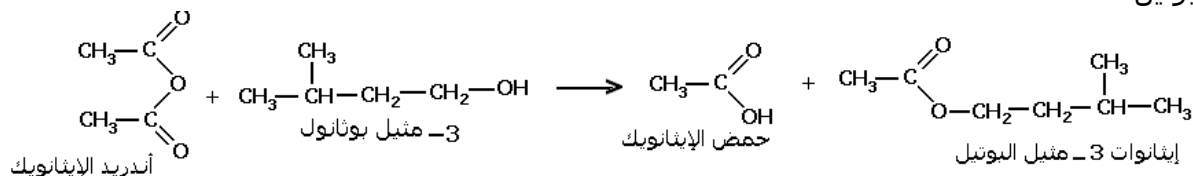
نشاط تجريبي 1

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 .

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- 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 الأسترة التي تم التطرق إليها سابقاً ؟

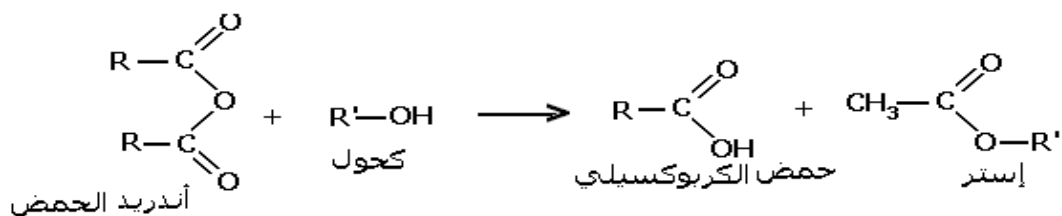
يتميز هذا التفاعل عن سابقه أنه سريع وكلي حيث يكون التقدم النهائي للتفاعل قصوياً .

4 – لماذا لا تحدث حملة الأستر الناتج ؟

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

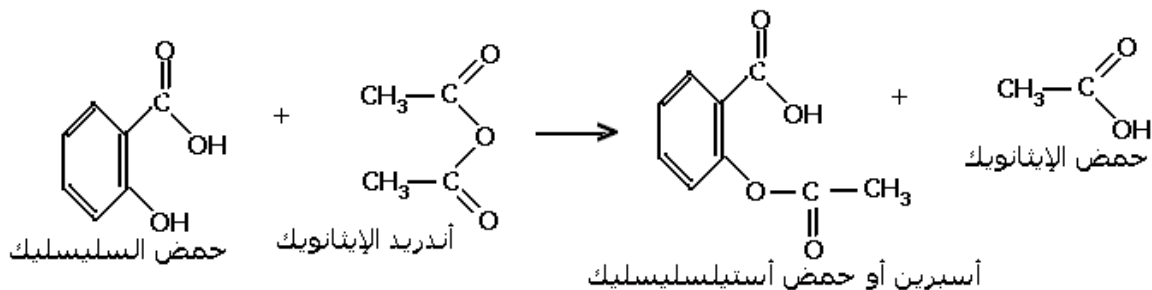
بصفة عامة :

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 يحضر انطلاقاً من حمض السليسيليك (حمض الصفصاف) وأندريد الإيثانويك للحصول على مردود أقصى :



III - الحلمة القاعدية للإسترات : التصبن

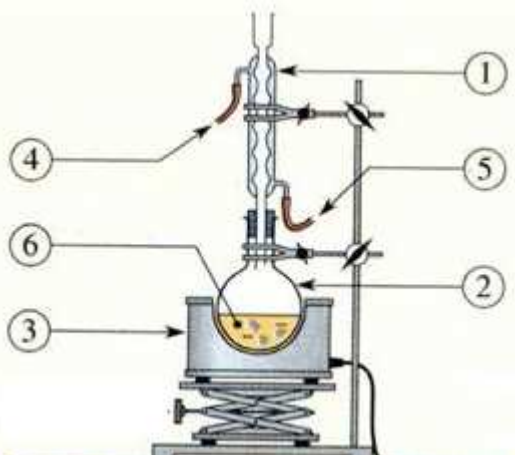
1 - تفاعل إستر مع الأيونات $\text{HO}^- (\text{aq})$

رأينا في الدرس السابق أن حلمة إستر بالماء هو تفاعل بطيء ومحدود . يمكن لهذا التحول أن يكون كلياً إذا تم إنجاز التحول بوجود قاعدة مركزية 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

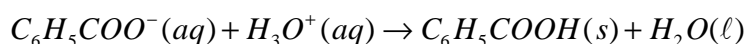
دافئة (5) دخول الماء بارد (6) الخليط التفاعلي

2 - على ماذا نحصل في الكأس ؟

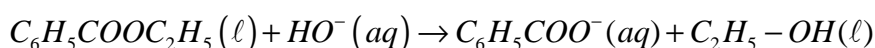
نحصل في الكأس على أيونات بنزوات نتيجة تفاعل بنزوات الإيثيل مع أيونات الهيدروكسيد $\text{HO}^- (\text{aq})$

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



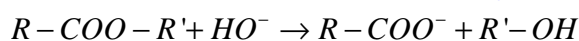
5 - قارن هذه الحلمة مع حلمة الإستر التي تم التطرق إليها في الدرس السابق .

الحمأة 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) .

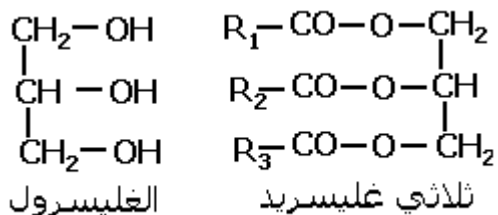
في وسط قاعدي يكون الحمض الكربوكسيلي أقليا والنوع الأكثر هو القاعدة المرافقة ، أيون كربوكسيلات $RCOO^-$ ، الذي لا يتفاعل مع الكحول . وبالتالي لا يمكن أن يحدث تفاعل الأسترة ، ونحصل على تقدم التفاعل النهائي مساو للتقدم الأقصى أي تفاعل كلي .
بصفة عامة ، تؤدي الحمأة القاعدية (أو التصبن) لإستر إلى تكون أيون كربوكسيلات وكحول وفق تحول سريع وكلي . نكتب معادلة التفاعل :



2 - تطبيقات في تصبن الأجسام الدهنية .

يتم تحضير الصابون بتصبن الأجسام الدهنية التي تحتوي على

2 - 1 الأجسام الدهنية

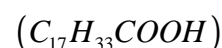


الجليسرول

ثلاثي غليسريد

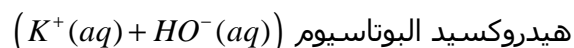
الأجسام الدهنية السائلة أو الصلبة ، مثل الزيوت والزبدة والدهون ، مركبات عضوية طبيعية ، نباتية وحيوانية تتكون أساسا من ثلاثي غليسريد وهو ثلاثي إستر ناتج عن تفاعل أسترة بين البرويان 1,2,3 ثلاثي أول (أو الغليسول) والأحماض الدهنية .
الأحماض الدهنية أحماض كربوكسيلية ذات سلسلة كربونية طويلة غير متفرعة تحتوي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

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



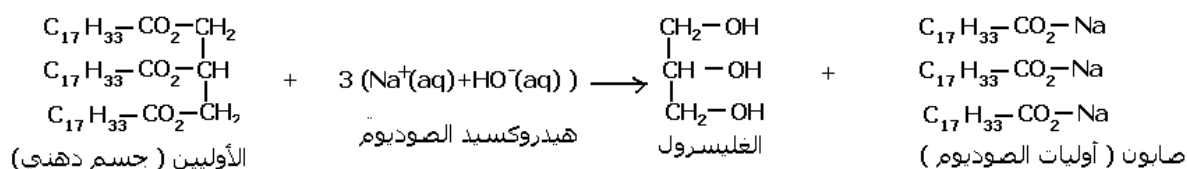
2 - 2 تحضير الصابون

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



يتم في هذا التصبن تفاعل المجموعات المميزة الثلاث إستر للجليسرول مع الأيونات HO^- حيث يتكون الجليسول وثلاث أيونات كربوكسيلات .

ينتج الصابون عن تصبن ثلاثي الجليسريد . وهو عبارة عن كربوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم ، القواعد المرافقة للأحماض الدهنية ذات سلاسل طويلة بين 10 إلى 20 ذرة كربون .



الأولين (جسم دهني)

هيدروكسيد الصوديوم

الجليسرول

صابون (أوليات الصوديوم)

2 - 3 خاصيات الصابون

أ - الصابون في الماء

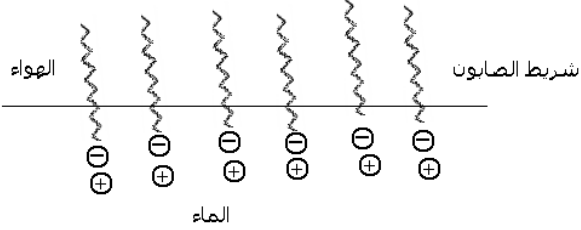
الذوبانية :

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 تفصل البقع الدهنية عن الثوب محبوسة داخل الميسيلات في المحلول .

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

