كلية العلوم

القسم : **علم الحياة**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء حيوية بنيوية

المحاضرة : لرابعة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

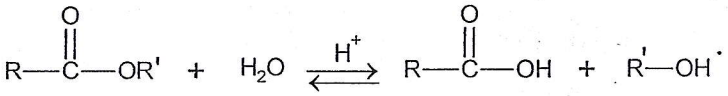
التجربة(VI)

حلمهة الاسترات Hydrolysis of Esters

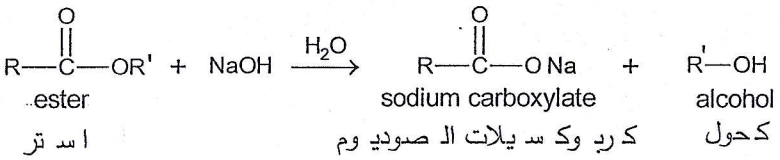
اصطناع الصابون (تفاعل التصبن *Saponification*)

يعد تفاعل حلمهة الاسترات التفاعل العكسي لتفاعل الاسترة الجاري بين حمض كربوكسيلي وكحول (أو فينول). تساهم الحموض والأسس في هذه التفاعلات بدور الوسيط، إذ تقود الحلمهة الحمضية للاسترات إلى الحصول على توازن عكوس بين منتجات تفاعل الحلمهة (الحمض الكربوكسيلي و الكحول) ومنتجات تفاعل الاسترة (الاستر والماء) مما يعيق الوصول إلى حلمهة كافية للاستر، إلا إذا كان بامكاننا إزاحة التوازن بالاتجاه المطلوب بسحب أحد نواتج التفاعل حسب مبدأ لوشاتولييه.

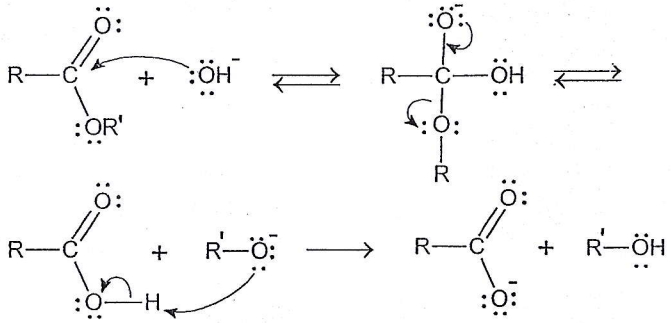
تتم الحلمهة الحمضية للاستر حسب المعادلة:



تجري الحلمهة أيضا في وسط قلوي، ويتم الحصول عندها على الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي، **تدعى هذه العملية بالتصبن Saponification:**

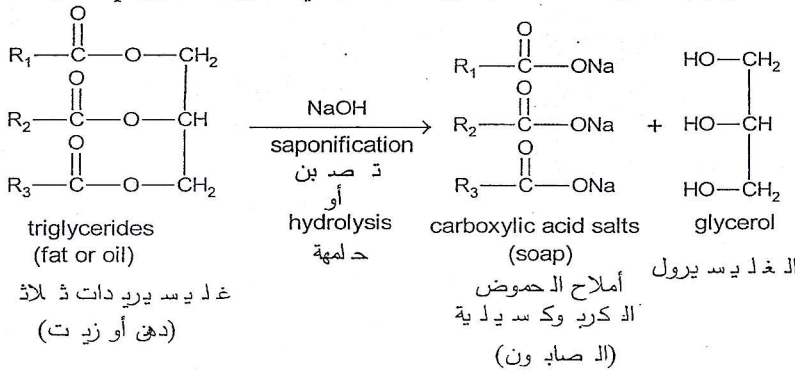


يعتبر تفاعل التصبن غير عكوس لأن شاردة الكربوكسيلات ثابتة في الأوساط المائية بسبب الطنين. يتم تفاعل الحلمهة القلوية للاسترات بالآلية التالية:



يظهر من هذه الآلية أن المراحل الأولى فيها عكوسة، بينما المرحلة الأخيرة غير عكوسة. نستنتج مما تقدم بأن الأسس تستطيع أن تتوسط تفاعل حلمهة الاسترات بينما لا يمكنها أن تتوسط تفاعل تشكيل الاسترات لأن التفاعل الأخير في الآلية المقترحة غير قابل للانعكاس.

تستعمل تفاعلات الحلمهة في الصناعة على نطاق واسع، إذ تتحلمه الغليسريدات الثلاثية Triglycerides (استرات الحموض الدسمة مع الغليسرول) بالقلويات محررة الغليسرول الحر مع الأملاح الصوديومية أو البوتاسيومية للحموض الكربوكسيلية ذي السلسلة الكربونية الطويلة المشبعة أو غير المشبعة والتي تدعى بالصابون soap وذلك حسب المعادلة التالية:



يمكن للجذور الألكيلية R_1و R_2 و R_3 أن تمثل سلاسل نظامية مشبعة أو غير مشبعة – متماثلة – أو مختلفة، ويتراوح عدد ذرات الكربون فيها بين $C_{12} - C_{18}$، تتضمن السلسلة رابطة مضاعفة واحدة أو أكثر. فيما يلي أهم الحموض الدسمة الأكثر شيوعا في الغليسيريدات:

حمض الغار (اللوريك) Lauric acid	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
حمض النخل (البالمتيك) palmitic acid	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
حمض الشمع (الستياريك) stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
حمض الزيت (الاوليئيك) oleic acid	$CH_3(CH_2)_7 CH=CH-(CH_2)_7COOH$
حمض الكتان (اللينوليئيك) linoleic acid:	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH\ (CH_2)_7COOH$

يتشكل الصابون عموما من الناحية العملية من مزيج أملاح هذه الحموض بنسب مختلفة، تتعلق خواص الصابون الناتج بطول السلسلة الكربونية للجذر R في الحمض الدسم وبعدد الروابط المضاعفة فيها، فيفضل أن يكون طول السلسلة الكربونية متراوحا بين C_{12} و C_{18}، فإذا زاد طول السلسلة عن C_{18} فإن الصابون يكون صلبا وصعب الانحلال في الماء مما يخفض المقدرة الاستحلابية للصابون على التنظيف.

أما إذا كان طول السلسلة أقل من C_{12} فإن ذلك يجعل الصابون مادة سهلة الانحلال في الماء ولا يساعد ذلك على التنظيف الجيد.

تختلف الخواص النوعية للصابون بحسب طبيعة القلوي المستعمل لتشكيله في تفاعل الحلمهة، فمثلا تكون الأملاح الصوديومية معتدلة الصلابة وقابلة للانحلال وأملاح البوتاسيوم أكثر ليونة (الصابون السائل وصابون الحلاقة)، بينما تكون أملاح الكالسيوم صلبة وصعبة الانحلال.

يستفاد من تفاعل حلمهة الغليسيريدات في الحصول على الغليسيرول كناتج ثانوي في التفاعل ويتم فصل الغليسيرول الناتج بغسل الصابون الناتج بمحلول ملحي مشبع، حيث ينحل الغليسرول في هذا المحلول بينما لا ينحل الصابون المتشكل فيه.

يتمتع الصابون بإمكانية خفض التوتر السطحي للماء بشكل حاد مما يكسبه خواص تشكل رغوة، كما وتعطي الطبيعة البنيوية لجزيء الصابون (رأس قطبي – قابل للانحلال في الماء، وذيل لاقطبي – قابل للانحلال في الزيوت أو الدهون) إمكانية انحلال ذيله غير القطبي في المواد الدهنية أو الزيتية، حيث تتجمع داخل كريات ويشكل الرأس القطبي فيها سطحها الخارجي، مما يساعدها على السباحة في الوسط المائي وخروجها مع الماء الشطف عند الغسيل.

يقود تفاعل الصابون مع محاليل الحموض الممدة إلى تحرر الحموض الكربوكسيلية المؤلفة للصابون، وهي عادة حموض صلبة غير قابلة للانحلال في الماء وقابلة للعزل بسهولة من الوسط، أما إذا كان أحد هذه الحموض الكربوكسيلية يملك رابطة مضاعفة في بنيته فإن هذا الحمض يكون سائلا في الدرجة العادية من الحرارة، ويعطي المزيج الحمضي عندئذ التفاعلات الخاصة بالالكنات كضم البروم والأكسدة بواسطة محلول برمنغنات البوتاسيوم.

التجارب العملية

الهدف من التجارب: الحلمهة القلوية للاسترات ودراسة التفاعلات العامة للصابون

الأدوات اللازمة: ميزان حرارة، بيشر سعة 500 ml، بيشر سعة 250 ml، بيشر سعة 150 ml عدد 3، ميزان حرارة، قمع ترشيح، قمع فصل، زجاجة ساعة، قطع شاش، قضيب تحريك زجاجي، أنابيب اختبار عدد 5.

المواد اللازمة: زيت نباتي، كحول ايتلي، ماءات صوديوم صلبة، محلول ماءات الصوديوم ممدد، حمض الكبريت ممدد، محلول مشبع من ملح الطعام 40%، محلول البروم في الكلوروفورم أو رباعي كلور الكربون 2%، محلول كلوريد الكالسيوم 1%، محلول كلوريد الحديدي 1%، محلول كلوريد المغنيزيوم 1%، ورق ترشيح، ورق عباد الشمس، ماء مقطر، صابون تجاري مبروش، الكيل سلفات (أحد المنظفات التجارية)، خلات الرصاص 0.1 N.

تجربة تحضير الصابون

ضع 10 g من الزيت في بيشر سعة 250 ml وأضف إليه المحلول المحضر بإذابة 5 g من ماءات الصوديوم في مزيج مؤلف من 20 ml ماء و 20 ml كحول اتيلي 95%. ضع البيشر في حمام مائي ساخن وحرك المزيج بين فترة وأخرى. استمر في التسخين لمدة لا تقل عن 45 min. من أجل اكتمال تفاعل الحلمهة، لهذه الغاية يمكن التحقق من انتهاء تفاعل الحلمهة وذلك بأخذ قطرة من المزيج التفاعلي في أنبوب اختبار وتمديدها بالماء والتأكد من عدم وجود أي جزء غير منحل أو اية بقعة زيتية طافية على سطح المحلول أو ضمنه، وهذا دليل على انتهاء تفاعل الحلمهة. حضر جانبا 40 ml أخرى من محلول ايتانول – ماء بنسبة 50:50 وأضفه بكميات صغيرة إلى مزيج التفاعل (بعد انتهاء فترة الـ 45 min. السابقة) وحرك المزيج باستمرار.

حضر محلول مشبع من كلوريد الصوديوم وذلك بحل 50 g من كلوريد الصوديوم في 150 ml ماء في بيشر سعة 500 ml (سخن المحلول قليلا لاتمام الاذابة فقط)، ثم اضف إليه وبسرعة المزيج الصابوني. حرك المزيج عدة دقائق.برد حتى درجة حرارة الغرفة في حمام ثلجي.رشح الناتج عبر قطعة من الشاش. اغسل الراسب (الصابون) وهو على قمع الترشيح مرتين بالماء البارد. ماذا تحتوي الرشاحة؟ خذ قسما من الصابون الناتج من أجل التجارب اللاحقة، وعطر بقية الناتج بقطرات من عطر مناسب. امزجه جيدا وضعه في قالب صغير مناسب (علبة كبريت فارغة مثلا) واتركه عدة أيام يجف.

التفاعلات العامة للصابون

✓ التجربة انحلال الصابون في الماء

استخدم الصابون الذي حضرته لتحضير محلول صابوني لإجراء التفاعلات اللاحقة عليه ولتحقيق ذلك:

أذب 1 g من الصابون الذي حضرته وكذلك من الصابون التجاري ومن الكيل سلفات (أحد المنظفات) كلا على حده في بيشر سعة 150 ml بواسطة 100 ml من الماء المقطر وحرك جيدا ماذا تلاحظ؟ سخن البياشر السابقة على لهب مصباح بنزن ولاحظ أن الصابون ينحل بسرعة في الماء بالتسخين. احتفظ بالمحاليل الثلاثة السابقة لمقارنتها في الإختبارات التالية.

✓ فصل الحموض الدهنية الحرة من الصابون

خذ 15 ml من كل من محلول الصابون الذي حضرته والصابون التجاري في أنبوبي اختبار، حمض الوسط بإضافة قطرات من محلول ممدد لحمض كلور الماء حتى يصبح الوسط حمضيا بالنسبة لورقة عباد الشمس (حرك جيدا بعد كل إضافة) ماذا تلاحظ؟ رشح الحمض الصلب الذي سقط في الوسط وجففه على ورقة الترشيح. احتفظ بالرشاحة. خذ قسما من هذا الراسب ولاحظ امكانية انحلاله في محلول ممدد لماءات الصوديوم. سجل ملاحظاتك واكتب معادلات التفاعلات الجارية.

✓ البرهان على عدم إشباع الحموض الدهنية

خذ قسما من الراسب المتشكل في (التجربة 6) وأذبه بـ 1 ml من الكلوروفورم أو رباعي كلور الكربون. أضف للمحول الناتج عدة قطرات من محلول مخفف من البروم في رباعي كلور الكربون. ماذا تلاحظ؟ سجل ملاحظاتك واستنتاجاتك واكتب معادلة التفاعل. كرر التجربة مع الرشاحة التي جمعتها في التجربة 6. هل يعطي الزيت الذي استخدمته في تحضير الصابون نفس التفاعل السابق؟ سجل استنتاجاتك.

✓ احتراق الحموض الدهنية

خذ القسم المتبقي من الراسب المتشكل (في التجربة السابقة) وضعه على زجاجة ساعة أو جفنة من البورسلان واختبر امكانية انصهاره بالتسخين اللطيف. اغمس قطعة صغيرة من ورقة الترشيح في الصهارة الناتجة ولاحظ احتراقها في اللهب بالمقارنة مع احتراق ورقة الترشيح العادية. يستعمل مزيج من حمض الستياريك مع البارافينات في صنع الشموع.

✓ قدرة الصابون على استحلاب الدهون

خذ 10 ml من كل من المحاليل الثلاثة التي حضرتها في ثلاثة أنابيب اختبار، واضف إلى كل منها أربع قطرات من زيت نباتي أو معدني. اخلط جيدا. ماذا تلاحظ؟ علل مشاهداتك. كرر هذه التجربة مع 10 ml من الماء العادي عوضا عن المحلول الصابوني. هل تلاحظ اختلافات تذكر؟ سجل ملاحظاتك واستنتاجاتك.

يعتبر الصابون بالمقارنة مع بعض المنظفات الأخرى صديق للبيئة، لأنه يتفكك حيويا. بمعنى آخر، تستطيع بعض الكائنات الدقيقة الموجودة في الطبيعة تفكيك جزيئات الصابون الهيدروكربونية الخطية إلى ثاني اوكسيد الكربون وماء.