

به نام خدا

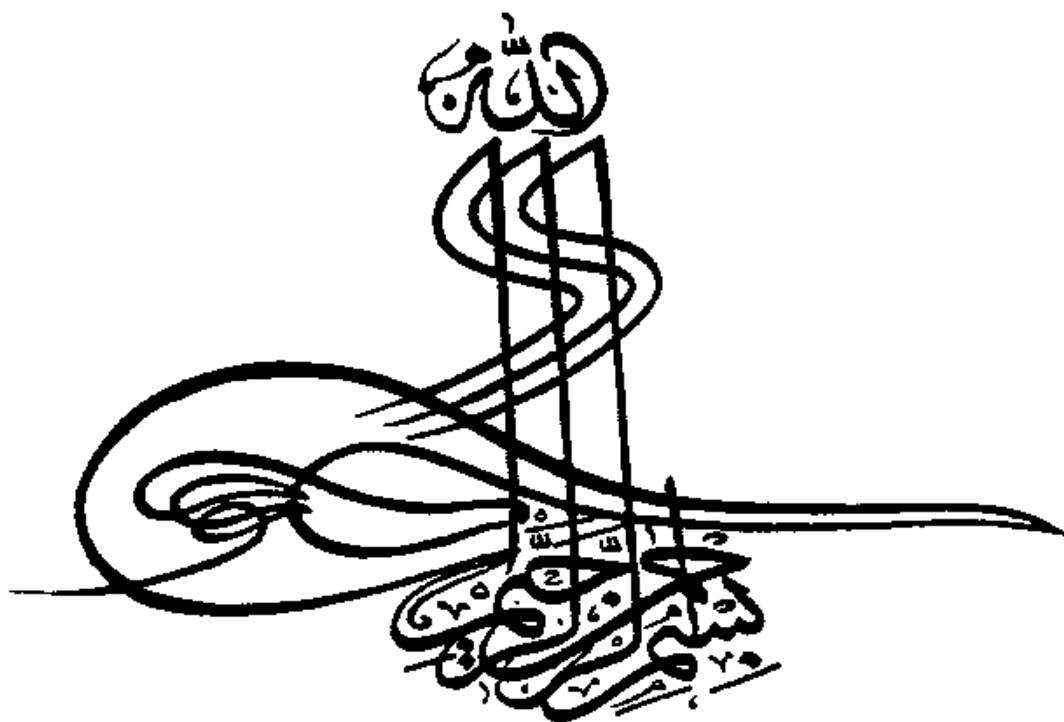


دانشگاه کاشان

دانشکده‌ی شیمی - گروه شیمی آلی

دستور کار  
آزمایشگاه شیمی آلی ۲

جواد صفری



## فهرست

۴	سرفصل آزمایش‌های آزمایشگاه شیمی آلی ۲
۴	مقررات آزمایشگاه شیمی آلی
۵	بارم نمره‌ها و چگونگی ارایه‌ی گزارش کار
۶	مقدمه
۷	آزمایش اول: واکنش اکسایش
۹	تهیه‌ی بنزوئیک‌اسید از بنزالدهید
۱۱	آزمایش دوم: واکنش کانیزارو
۱۱	تهیه‌ی بنزیل‌الکل و بنزوئیک‌اسید
۱۳	آزمایش سوم: واکنش دی‌آزویی کردن
۱۴	تهیه‌ی پارا- نیتروفنل آزوبتا- نفتل
۱۷	آزمایش چهارم: تهیه‌ی اکسیم
۱۷	تهیه‌ی بنزوفنون اکسیم
۱۹	آزمایش پنجم: تهیه‌ی یک ترکیب دارویی
۲۰	تهیه‌ی آسپیرین
۲۲	آزمایش ششم: واکنش صابونی شدن
۲۲	تهیه‌ی صابون
۲۳	تعیین عدد صابونی شدن آسپیرین
۲۵	آزمایش هفتم: واکنش استری شدن فیشر
۲۶	تهیه‌ی استر متیل بنزوات
۲۸	آزمایش هشتم: واکنش تراکم آلدولی
۲۹	تهیه‌ی ترانس بنزال استوفنون
۳۰	آزمایش نهم: تهیه‌ی اپوکسید
۳۰	تهیه‌ی ۳- فنیل -۲،۳- اپوکسی - فنیل پروپانول
۳۴	آزمایش دهم: تهیه‌ی یک ترکیب دارویی
۳۴	تهیه‌ی دیلانتین
۳۵	آزمایش یازدهم: آب کافت نیتریل‌ها
۳۵	تهیه‌ی فنیل استیک‌اسید
۳۶	آزمایش دوازدهم: تبدیل ایزومری
۳۷	تهیه‌ی فوماریک‌اسید از مالئیک‌اسید
۳۹	آزمایش سیزدهم: واکنش ویلیامسون
۳۹	تهیه‌ی آلفا- نفتیل بنزیل اتر
۴۱	آزمایش چهاردهم: واکنش جانشیننی هسته‌دوستی یک مولکولی
۴۱	تهیه‌ی ترشیو- بوتیل‌الکل
۴۲	آزمایش پانزدهم: واکنش جانشیننی الکترون دوستی (نیترودار کردن)
۴۲	تهیه‌ی دی‌نیتروبنزن
۴۶	نکته‌های ایمنی و هشدارهای R و S
۵۰	فهرست منابع

## سرفصل آزمایش‌های آزمایشگاه شیمی آلی ۲

تعداد واحد: ۱

نوع واحد: عملی

پیش‌نیاز: آزمایشگاه شیمی آلی ۲ یا هم‌زمان

هدف: کسب تجربیاتی در زمینه‌ی واکنش‌های شیمی آلی

### سرفصل دروس: (۱۱ جلسه‌ی ۳ ساعته)

۱. اکسایش (تهیه‌ی سیکلوهگزانون از سیکلوهگزانول، تهیه‌ی آدی‌پیک‌اسید از سیکلوهگزانون، تهیه‌ی بنزوئیک‌اسید از تولوئن، تهیه‌ی بوتیرآلدهید از بوتانول، تهیه‌ی بنزیل از بنزوئین و ...).
۲. کاهش (تهیه‌ی آنیلین از نیتروبنزن، تبدیل نیتروبنزن به فنیل‌هیدروکسیل‌آمین، تبدیل بنزوفنون به بنزوهیدرول و ...).
۳. نوآرایی (بنزیل به بنزلیک‌اسید، استوفنون‌اکسیم به استانیلید، سیکلوهگزانون‌اکسیم به کاپرولاکتام، بنزوفنون‌اکسیم به بنزوئیل‌آنیلین، پیناکول به پیناکولون، تبدیل استامید به متیل‌آمین و ...).
۴. تبدیل ایزومری (تبدیل مالئیک‌اسید به فوماریک‌اسید و ...).
۵. تهیه‌ی یک صابون و یک پاک‌کننده.
۶. دی‌آزویی‌کردن (تهیه‌ی متیل‌اورانج، واکنش دی‌آزویی‌کردن و جفت‌کردن آن با بتا - نفتول (قرمز پارا)، تهیه‌ی پارا-نیتروآنیلین از پارانیترواستانیلید، رنگ‌کردن پنبه، پشم و پلی‌استر با قرمز پارا و پیکریک‌اسید و ...).
۷. تراکم (تراکم بنزالدهید به بنزوئین، تراکم بنزالدهید و استون به دی‌بنزال‌استون، تهیه‌ی بنزال‌استوفنون از بنزالدهید و استوفنون و ...)
۸. استری‌شدن (تهیه‌ی اتیل‌استات، تهیه‌ی ایزوآمیل‌استات یا اسانس موز و ...)
۹. تهیه‌ی اکسیم (تهیه‌ی سیکلوهگزانون‌اکسیم، تهیه‌ی استوفنون‌اکسیم، تهیه‌ی بنزوفنون‌اکسیم و ...).
۱۰. واکنش نورشیمیایی (تبدیل بنزوفنون در ۲- پروپانول به بنزوپیناکول و ...).
۱۱. تهیه‌ی چند ترکیب (آسپیرین، استانیلید، بنزن‌سولفونیل‌کلرید از بنزن‌سدیم‌سولفونات، بنزن‌سولفونامید از بنزن‌سولفونیک‌اسید و ...).
۱۲. واکنش دیلز-آلدر (تهیه‌ی تترافنیل‌سیکلوپنتادی‌انون و اثر مالئیک‌انیدرید بر آن، اثر فتالیک‌انیدرید بر سیکلوپنتادی‌ان، اثر ۲،۳-دی‌متیل‌بوتادی‌ان بر مالئیک‌انیدرید و ...).
۱۳. واکنش گرینیارد (تهیه‌ی تری‌فنیل‌متانول از بنزوفنون و فنیل‌منیزیم‌برمید و ...).

### مقررات آزمایشگاه شیمی آلی

۱. سر ساعت مقرر به آزمایشگاه وارد شوید.
۲. بدون روپوش وارد آزمایشگاه نشوید.
۳. در صورت غیبت در آزمایشگاه، جلسه‌ی مزبور صفر در نظر گرفته می‌شود.
۵. آزمایشگاه را جدی بگیرید و کارکردن با مواد شیمیایی را شوخی نگیرید.
۶. رعایت نکات ایمنی از اصول اولیه‌ی کار در آزمایشگاه است.
۷. از دهانه‌ی لوله‌ای که در حال جوشیدن است، به درون لوله نگاه نکنید و آن را به طرف دیگران نگه ندارید.
۸. هیچ‌گاه محلول اتری را در مکانی که شعله‌ی آتش به چشم می‌خورد، تبخیر نکنید.
۹. هرگز در شیشه‌ی اتر و حلال‌های قابل اشتعال را باز نگذارید.

۱۰. محلول سیانور را با پی‌پت نکشید و همیشه برای برداشتن آن از بورت استفاده کنید.
۱۱. اثر سوزندگی فنل را بر پوست بدن با مالش آمونیاک برطرف نمایید.
۱۲. اگر اسیدی به دهان یا بدنتان رسید، آن را با سدیم‌بی‌کربنات یا آب آهک بی‌اثر کنید.
۱۳. هنگام بروز حادثه (از قبیل آتش‌سوزی، تماس بدن با مواد سمی و سوزنده)، خود را نبازید؛ در این قبیل موارد به مسؤول آزمایشگاه مراجعه نمایید.
۱۴. محتویات لوله‌های آزمایش و ظروف دیگر را در دستشویی داخل هود بریزید.
۱۵. در مواقع ضروری، حتماً از عینک ایمنی استفاده نمایید.
۱۶. هنگام کار کردن با مواد شیمیایی از دستکش ایمنی استفاده کنید.
۱۷. قبل از شروع هر آزمایش، آزمون گرفته می‌شود.

## بارم نمره‌ها در آزمایشگاه شیمی آلی

گزارش کار	۳۰ درصد
امتحان هر جلسه	۳۰ درصد
امتحان پایان ترم	۴۰ درصد
جمع کل	۱۰۰ درصد

## چگونگی ارزیابی گزارش کار

۱. مواردی که باید در بالای صفحه‌ی اول گزارش کار ذکر شود:
  - الف) اسامی گروه آزمایش‌کننده
  - ب) شماره‌ی دانشجویی
  - ج) گروه آزمایشی و تاریخ انجام آن
  - د) نام و هدف آزمایش
۲. تمیز بودن گزارش کارها و نوشتن جمله‌های بامفهوم
۳. بخش نظری گزارش کار که قبل از شروع آزمایش تهیه شده باشد. به منظور نوشتن بخش نظری آزمایش، به کتاب‌های شیمی آلی و مراجع آخر کتاب مراجعه کنید.
۴. شرح روش کار انجام‌شده و نوشتن مشاهده‌ها به‌طور کامل و بدون نقص
۵. ذکر دلایل هریک از کارهای انجام‌شده در روش کار و محاسبات مربوط به بازدهی محصول
۶. ارزیابی همه‌ی ثابت‌های فیزیکی مربوط به مواد اولیه و محصول‌ها
۷. ذکر وسایل و مواد مورد نیاز قبل از نوشتن روش کار
۸. ارزیابی نکته‌های ایمنی مربوط به مواد مورد استفاده در بخش نظری آزمایش
۹. منابع و مراجع

### توجه توجه:

- ❖ در پایان انجام آزمایش، گزارش کار تحویل گرفته می‌شود.
- ❖ گزارش کارها روی دو طرف کاغذ کلاسور نوشته شود. یک طرف کاغذ سفید نباشد.

## مقدمه

يُنَبِّتُ لَكُمْ بِهِ الزَّرْعَ وَالزَّيْتُونَ وَالنَّخِيلَ وَالْأَعْنَابَ وَمِنْ كُلِّ الثَّمَرَاتِ إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَةً لِّقَوْمٍ يَتَفَكَّرُونَ.

واحدهای آزمایشگاهی شیمی، کامل‌کننده‌ی قسمت نظری درس‌های شیمی است. شما به‌طور مستقیم می‌آموزید که ترکیب‌ها و واکنش‌هایی که در درس توصیف می‌شوند، تنها علایم اختصاری نیستند. علاوه بر این، بسیاری از مفاهیم نظری که در درس مورد بحث قرار می‌گیرند، می‌توان در سطح مقدماتی آزمایش کرد و متوجه خواهید شد که جمع‌آوری و تفسیر نتایج به قالب نظری موضوع، صورت واقعی می‌دهد.

مهم‌ترین هدف آزمایشگاه شیمی آلی ۲ و سنتز (تهیه‌ی) مواد آلی، ایجاد آشنایی با مهارت‌ها و روش‌های عملی است تا پژوهشگران و دانشجویان رشته‌ی شیمی، بتوانند در وادی این علم گامی فراتر نهند. افزون بر این، شیمیدان آلی باید بتواند واسطه‌های مسیر واکنش را حدس بزند و به بیان دیگر تغییر و تبدیل‌های پیچیده‌ی آلی را با استفاده از فرمول‌ها بنویسد. این مهارت برای طراحی تهیه‌ی ترکیب‌ها نه تنها سودمند، بلکه ضروری است.

به‌طور مسلم فراگیری طرز کار با مواد شیمیایی آلی و به‌کاربردن صحیح دستگاه‌ها بخش اصلی آموزش شیمیدان است. بنابراین برای بهتر کارکردن در آزمایشگاه لازم است:

هیچ‌گاه آزمایشی را شروع نکنید، مگر این‌که مفهوم کلی آن آزمایش و دلایل مبهم آن را درک نمایید. این کار مستلزم مطالعه‌ی آزمایش (نه فقط خواندن)، قبل از آمدن به آزمایشگاه است. در این صورت، نه تنها در آزمایشگاه بهتر کار می‌کنید، بلکه از نظر معلومات و نمره نیز بهره‌ی بیش‌تری می‌برید.

پاکیزگی قسمت مهمی از فن خوب است؛ عدم توجه در به‌کارگیری مواد شیمیایی، نه تنها ممکن است به نتایج ناچیز و بی‌ثمری منجر شود، بلکه اغلب مطمئن هم نیست. هم‌چنین بی‌دقتی در سوارکردن دستگاه‌ها، علاوه بر ظاهر ناخوشایند آن، خطرناک نیز می‌باشد.

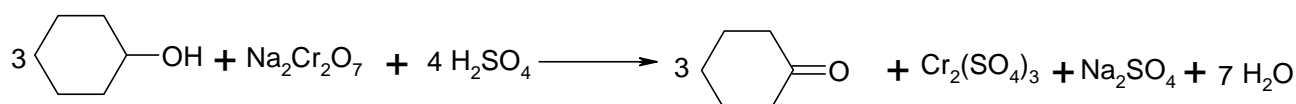
دستور کارهایی که در این کتاب داده شده است، باید به دقت دنبال شود. اگرچه ممکن است در ابتدا دلیل این کار برای دانشجویان مبتدی روشن نباشد، ولی دلیلی برای آن وجود دارد و هر تجربه را باید به‌طور دقیق به همان روشی که توضیح داده شده، انجام داد.

ان‌شاء... دانشجویان گرامی با اجرای دقیق روش‌های عملی آرایه‌شده در مورد تهیه‌ی ترکیب‌های آلی، با اصول علمی بیش‌تر آشنا شوند و شیمی آلی را بهتر درک کنند.

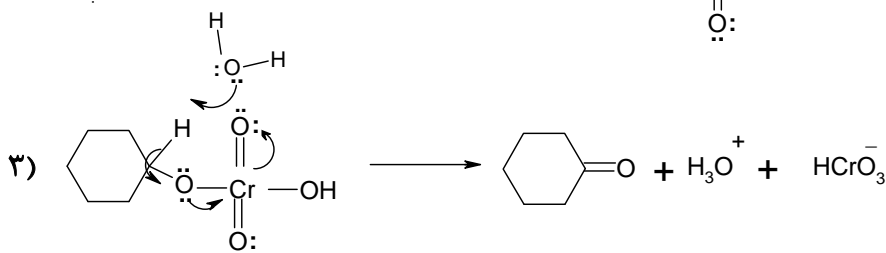
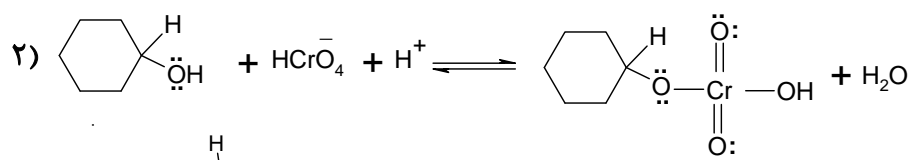
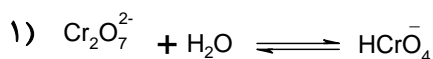
## آزمایش اول

### واکنش اکسایش

ترکیب‌های آلی در حضور شناساگرهای اکسیدکننده، می‌توانند در واکنش‌های اکسایش شرکت کنند. اکسایش الکل‌ها به عنوان فرایندی در تهیهی آلدهیدها و کتون‌ها، بسیار مهم است؛ چون ترکیب‌هایی با گروه کربونیل، واسطه‌های مهمی در تهیهی بسیاری از مواد آلی هستند. آلدهیدها و کتون‌ها از اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم تهیه می‌شوند. انواع شناساگرهای اکسیدکننده در این سری واکنش‌ها شامل پتاسیم‌پرمنگنات، سدیم‌دی‌کرومات، پیریدینیوم کلروکرومات، سدیم‌هیپوکلریت، نیتریک‌اسید و... می‌باشد.



سازوکار احتمالی تبدیل الکل به کتون در حضور اکسیدکنندهی دی‌کرومات به صورت زیر است:



اکسایش آلدهیدها در حضور اکسیدکننده تا مرحلهی کربوکسیلیک‌اسید ادامه می‌یابد. به‌طور معمول برای جلوگیری از اکسایش یک آلدهید، شناساگر اکسیدکننده نباید به مقدار اضافی در محلول وجود داشته باشد و آلدهید با دمای جوش پایین را، باید با همان سرعتی که تشکیل می‌شود، از مخلوط واکنش تقطیر نمود. کتون‌ها نیز در صورت وجود شرایط انولی‌شدن، ممکن است شکسته شوند. آلدهیدها و کتون‌ها را می‌توان در مقیاس بالاتر به‌وسیلهی کاتالیزگرهای فلزی مانند پلاتین، نقره، مس، و آلیاژ مس-روی با بهره‌ی بالا تهیه کرد.

اکسایش زنجیره‌های جانبی در ترکیب‌های آروماتیک نیز در تهیهی کربوکسیلیک‌اسیدها بسیار مهم است. تمام زنجیره‌های جانبی که با یک اتم کربن به حلقه‌ی بنزن متصل هستند، ممکن است به یک کربوکسیلیک‌اسید اکسید شوند. شناساگرهای متداولی که در این نوع اکسایش به‌کار می‌رود، شامل کرومیک‌اسید، پتاسیم‌پرمنگنات و پتاسیم‌فری‌سیانید است. حضور گروه‌های هالوژن، نیترو و سولفونیک‌اسید در اکسایش گروه آلکیل دخالت نمی‌کنند؛ اما حضور گروه‌های هیدروکسیل و آمین در حلقه‌ی بنزن، باعث تخریب کامل مولکول می‌گردد.

### موازنه‌ی معادلات اکسایش و کاهش

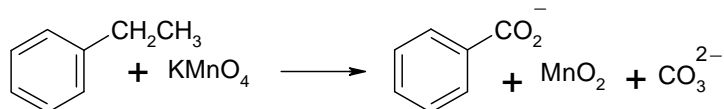
همان‌طور که بیان شد، بیش‌تر ترکیب‌های آلی می‌توانند اکسید شوند و تعدادی زیادی از آن‌ها نیز احیا می‌شوند. برای بررسی جزئیات واکنش‌های اکسایش - کاهش و مطالعه‌ی یک تعادل یا واکنش شیمیایی، باید از استوکیومتری دقیق فرایند در واکنش آگاه باشیم. به بیان دیگر قادر به نوشتن معادله‌ی موازنه‌شده باشیم. بیش‌تر واکنش‌های آلی را می‌توان با بررسی موازنه کرد؛ فقط واکنش‌های اکسایش و کاهش هستند که ایجاد اشکال می‌کنند و احتیاج به مطالعه‌ی بیش‌تری دارند. در مورد این واکنش‌ها یکی از بهترین روش‌ها، روش نیمه واکنش است. ابتدا لازم است نیمه واکنش مربوط را برای جسمی که اکسید و احیا می‌شود، بنویسید. سپس در سه مرحله، واکنش‌ها موازنه می‌گردد:

۱- در صورتی که محیط اسیدی باشد، بارها را با استفاده از  $H^+$  موازنه کنید. در محیط بازی نیز با  $OH^-$  موازنه نمایید.

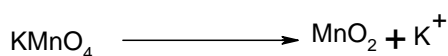
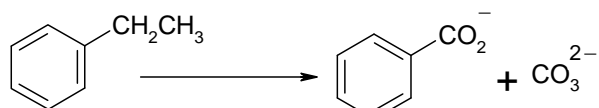
۲- تعداد اکسیژن را با  $H_2O$  موازنه کنید.

۳- تعداد هیدروژن را با (H) موازنه نمایید.

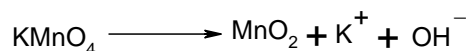
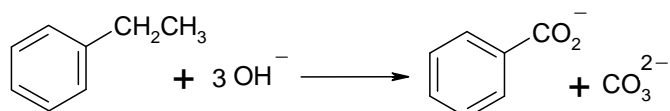
سپس نیمه واکنش‌ها را مطابق معمول بر هم بیفزایید. برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



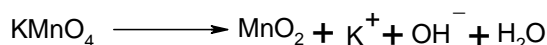
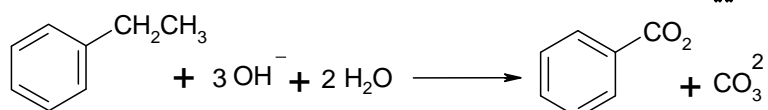
ابتدا دو نیمه واکنش موازنه نشده را بنویسید:



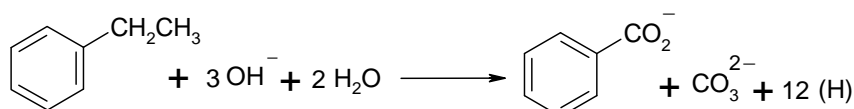
این واکنش در محیط بازی انجام می‌شود؛ پس برای موازنه‌ی بارها از  $OH^-$  استفاده نمایید:



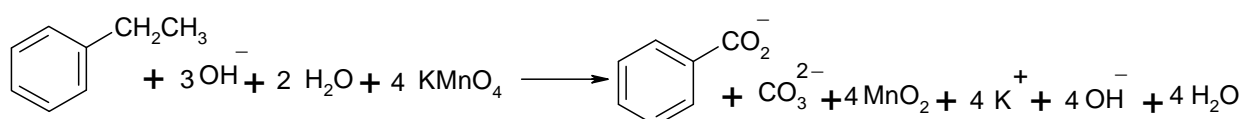
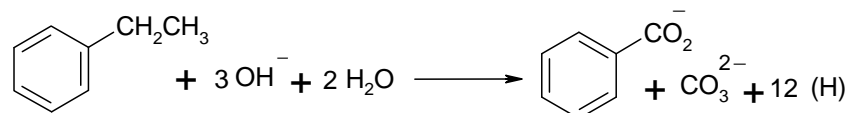
سپس اکسیژن را با افزودن مولکول  $H_2O$  موازنه نمایید.



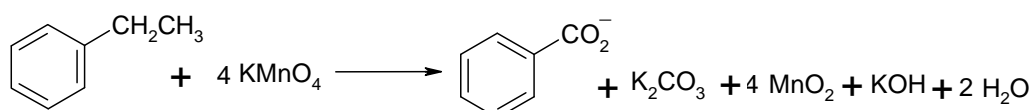
هیدروژن را با (H) موازنه نمایید.



آخرین معادله را در عدد ۴ ضرب کرده و به دیگری می‌افزایید.

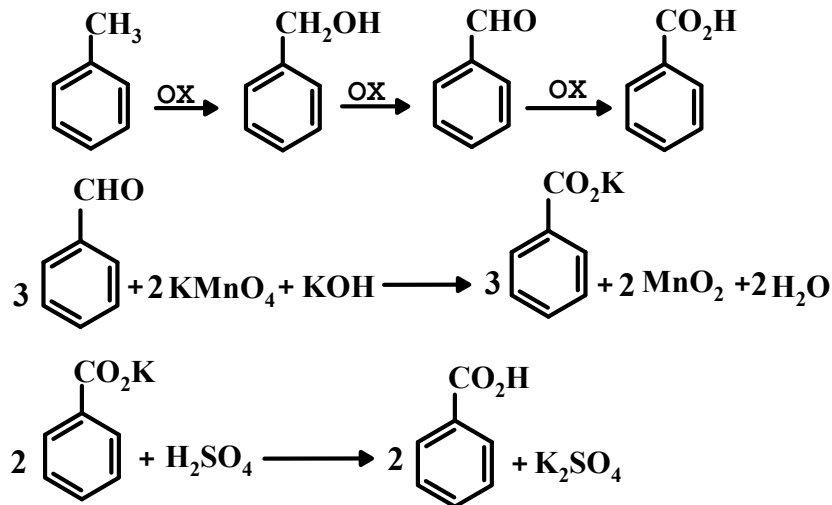


از آنجا که آب و  $OH^-$  در دو طرف معادله می‌باشد، تا جایی که امکان دارد باید آن‌ها را حذف کرد:





## ❖ تهیه بنزوئیک اسید از بنزالدهید



### روش کار

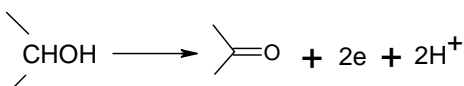
در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، یک گرم پتاسیم هیدروکسید، ۱٫۵ میلی لیتر بنزالدهید، ۸۰ میلی لیتر آب معمولی و ۲ گرم پتاسیم پرمنگنات را آرام آرام به مخلوط واکنش بیفزایید. مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد نگه دارید (دما توسط دماسنج کنترل شود) و مرتب مخلوط را توسط همزن هم بزنید (هم زدن متوقف نشود). پس از پایان واکنش، یک قطره از مخلوط واکنش را، روی یک تکه کاغذ صافی قرار دهید؛ حلقه‌ی بنفش رنگ در اطراف منگنزدی اکسید قهوه‌ای، نشان دهنده‌ی وجود پتاسیم پرمنگنات در محلول است. پتاسیم پرمنگنات اضافی موجود در محیط واکنش را، با افزودن قسمت‌های کوچکی از سدیم بی سولفیت جامد به مخلوط واکنش، از بین ببرید تا آزمایش لکه‌ای جواب دهد.

مخلوط را به کمک صافی صاف کنید. ظرف واکنش و رسوب روی صافی را با دو قسمت ۱۰ میلی لیتری آب بشویید. محلول آبی زیر صافی را توسط فسفریک اسید غلیظ، اسیدی کنید. اسید را تا حدی اضافه نمایید که محیط نسبت به کاغذ pH اسیدی شود. مخلوط را در حمام یخ سرد کنید. بنزوئیک اسید حاصل را صاف و بازدهی واکنش را گزارش نمایید. دمای ذوب بنزوئیک اسید خالص ۱۲۲ درجه سانتی گراد است.

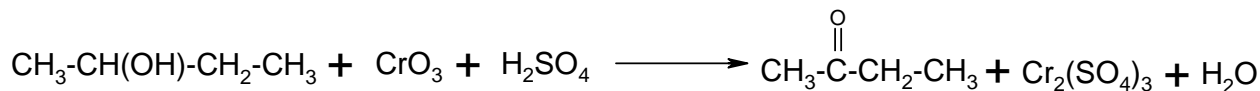
### پرسش‌های مربوط به آزمایش اول

۱- در آزمایش تهیه بنزوئیک اسید از بنزالدهید:

- الف) چرا از سدیم بی سولفیت استفاده می‌شود؟ چه مواد دیگری را به جای آن می‌توان در آزمایشگاه استفاده کرد؟
  - ب) چرا در پایان واکنش، محیط واکنش اسیدی می‌شود؟
  - ج) چرا باید مخلوط واکنش را مرتب هم زد؟
  - د) سازوکار واکنش را بنویسید.
- ۲- چرا بهره‌ی واکنش اکسایش تولوئن به بنزوئیک اسید در حضور یک اکسنده بیش تر از پارانیترتولون می‌باشد؟
- ۳- در اکسایش یک الکل به ترکیب کربونیلی، دو الکترون به ماده‌ی اکسیدکننده منتقل می‌شود.



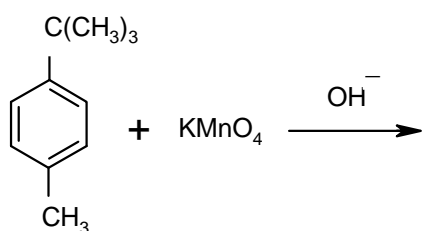
در واکنش اکسایش ۲-بوتانول به ۲-بوتانون در محلول اسیدی، معادله‌ی واکنش را موازنه کنید و مقدار  $\text{CrO}_3$  لازم برای اکسایش ۲. میلی لیتر ۲-بوتانول را محاسبه نمایید.



۴- معادله‌ی شیمیایی موازنه‌شده‌ای را برای واکنش اگزالیک‌اسید با پتاسیم‌دی‌کرومات در محلول آبی سولفوریک‌اسید بنویسید.

۵- ترکیب مجهول A با فرمول  $\text{C}_9\text{H}_{10}$  با پتاسیم‌پرمنگنات در محیط اسیدی به ترکیب B با فرمول  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  تبدیل می‌شود. ساختارهای A و B، معادله و موازنه‌ی واکنش را به روش نیمه واکنش بنویسید.

۶- الف) واکنش زیر را کامل و موازنه نمایید:



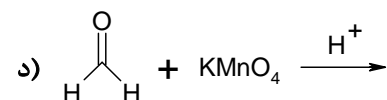
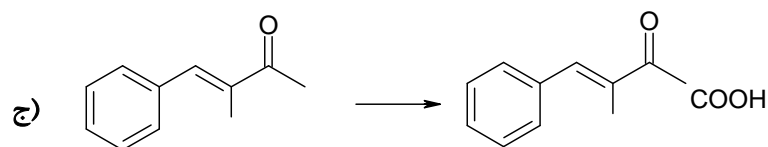
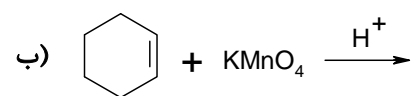
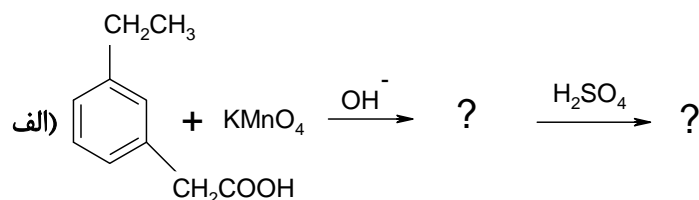
ب) چند گرم پتاسیم‌پرمنگنات ( $M_{\text{KMnO}_4} = 158$ ) برای واکنش با ۱۰۰ مول پارا-ترشیوبوتیل‌تولون مورد نیاز است؟

۷- با مراجعه به کتاب‌های آزمایشگاهی، روشی برای تهیه‌ی بنزوئیک‌اسید از تولون و بنزیل‌الکل پیشنهاد نمایید.

۸- چگونه پتاسیم‌پرمنگنات برای اکسیدکردن ترکیب‌های آلی نامحلول در آب استفاده می‌شود؟

۹- چرا در تهیه‌ی سیکلوهگزانون از سیکلوهگزانونول، محصول‌های فرعی آدیپیک‌اسید، سیکلوهگزون و سیکلوهگزیل‌اتر تشکیل می‌شود؟

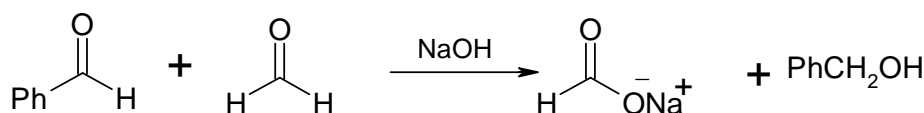
۱۰- واکنش‌های زیر را کامل کنید:



## واکنش کانیزارو

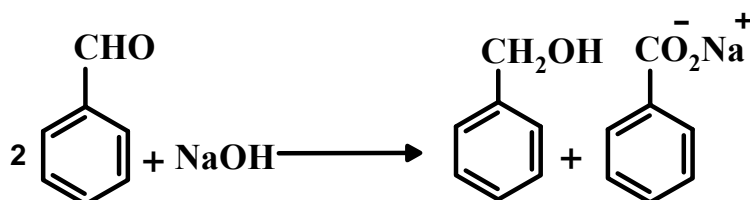
آلدهیدهای آروماتیک مانند آلدهیدهای آلیفاتیک، واکنش‌های افزایشی را با گروه کربونیل انجام می‌دهند و تولید استال، اکسیم، فنیل‌هیدرازون و ... می‌نمایند. این ترکیب‌ها می‌توانند در واکنش‌های تراکمی مانند واکنش کانیزارو شرکت کنند. واکنش کانیزارو یک واکنش خوداکسایش و کاهش آلدهیدها در مجاورت یک باز قوی می‌باشد. آلدهیدهایی این واکنش را انجام می‌دهند که هیدروژن‌های اسیدی مجاور گروه کربونیل (هیدروژن‌های  $\alpha$ ) را نداشته باشند. به بیانی دیگر واکنش کانیزارو عبارت از تسهیم نامتناسب<sup>۱</sup> دو مولکول آلدهید در حضور یک باز قوی است که مخلوط مساوی از الکل و اسید تشکیل می‌شود. برای مثال اگر بنزالدهید (آلدهید بدون هیدروژن آلفا)، تحت تأثیر باز قوی قرار گیرد، نمک بنزوئیک‌اسید و بنزیل‌الکل به دست می‌آید.

اگر این واکنش در مورد دو آلدهید متفاوت انجام شود، آن را واکنش کانیزاروی مختلط<sup>۲</sup> می‌نامند.



در واکنش کانیزارو ابتدا یون هیدروکسیل به عامل کربونیل یک مولکول آلدهید افزوده می‌شود. سپس یون هیدرید از این محصول افزایشی، به مولکول دوم آلدهید منتقل می‌گردد. در آخر تعویض پروتون صورت گرفته، نمک کربوکسیلیک‌اسید و الکل به وجود می‌آید.

## ❖ تهیه بنزیل‌الکل و بنزوئیک‌اسید



## روش کار

۵ گرم سدیم‌هیدروکسید را توسط درپوش شیشه‌ای بسایید و به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. سپس به آن ۶ میلی‌لیتر بنزالدهید اضافه کنید. مخلوط حاصل را توسط همزن شیشه‌ای به مدت ۱۰-۱۵ دقیقه هم بزنید تا رنگ مخلوط، زرد روشن (کرم‌رنگ) شود. آن‌گاه مخلوط را سرد کرده، به آن ۵۰ میلی‌لیتر آب بیفزایید تا رسوب سدیم‌بنزوات حل شود. محلول را در قیف جداکننده بریزید و آن را دو مرتبه، هر بار با قسمت‌های ۱۵ میلی‌لیتری دی‌کلرومتان استخراج کنید. لایه‌ی آلی شامل بنزیل‌الکل را، در مجاورت منیزیم‌سولفات خشک کنید. منیزیم‌سولفات را از لایه‌ی آلی با قیف ساده جدا نمایید. دی‌کلرومتان را تقطیر کنید. بنزیل‌الکل باقی‌مانده، در دمای جوش ۲۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد تقطیر می‌شود. محلول آبی سدیم‌بنزوات را توسط فسفریک‌اسید، اسیدی کنید تا حدی که محیط نسبت به کاغذ pH اسیدی شود. مخلوط را در حمام یخ سرد کنید. رسوب را صاف و بازدهی واکنش را گزارش نمایید.

1 - Disproportionation

2 - Crossed Cannizzaro

## پرسش‌های مربوط به آزمایش دوم

۱- در واکنش کانیزاروی انجام‌شده:

(الف) بیش‌ترین مقدار بنزوئیک‌اسید چند درصد است؟

(ب) لایه‌ی آلی و آبی در قیف جداکننده شامل چه موادی است؟

(ج) چرا واکنش در محلول رقیق پتاسیم‌هیدروکسید آهسته‌تر انجام می‌شود؟

(د) سازوکار واکنش را به‌طور کامل شرح دهید.

۲- در واکنش کانیزارو موارد زیر را توضیح دهید:

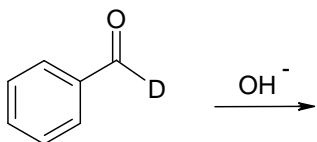
(الف) چگونه لایه‌ی آلی و آبی در قیف جداکننده تشخیص داده می‌شود؟

(ب) لایه‌ی آلی با چه موادی به جز منیزیم‌سولفات خشک می‌شود؟

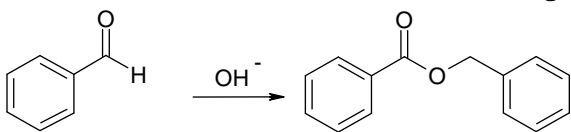
(ج) هر یک از محصول‌های این واکنش چگونه خالص‌سازی می‌شود؟

(د) اگر واکنش کانیزارو در محیط  $D_2O$  انجام شود، دوتریم روی کدام یک از محصول‌ها دیده نمی‌شود؟

۳- سازوکار واکنش زیر را به همراه محصول‌های آن بنویسید:



۴- احتمال تشکیل محصول واکنش زیر را به همراه سازوکار آن نشان دهید:



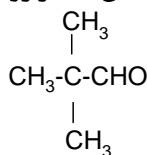
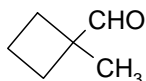
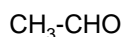
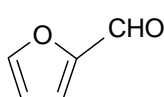
۵- روابطی جهت واکنش بنزالدهید با هریک از واکنشگرهای زیر را بنویسید:

(الف) متانول (در حضور کاتالیزگر هیدروکلریک‌اسید)

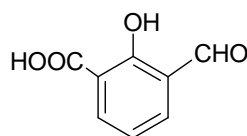
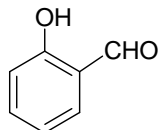
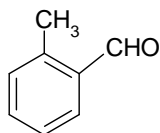
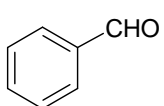
(ب) سمی‌کربازید

(ج) پارابوتیل‌منیزیم‌برومید

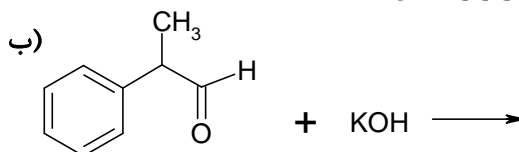
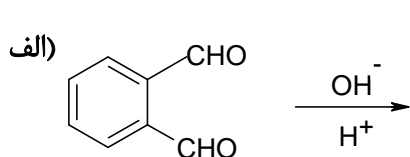
۶- کدام یک از ترکیب‌های زیر در واکنش کانیزارو شرکت می‌کند؟ محصول‌های مورد نظر را بنویسید:



۷- ترتیب ترکیب‌های زیر را در واکنش کانیزارو با ذکر دلیل بنویسید:



۸- واکنش‌های زیر را کامل کنید:



۹- چرا در واکنش کانیزاروی مختلط، فرمالدهید همیشه نمک کربوکسیلیک‌اسید را تشکیل می‌دهد؟

۱۰- هنگامی که مخلوط هم‌ارز مولی از بنزالدهید و سیکلوهگزانون را با سمی‌کربازید هیدروکلرید و سدیم‌استات واکنش

دهند، در چند دقیقه، محلول سمی‌کربازون سیکلوهگزانون به دست می‌آید. اما اگر مخلوط واکنش را برای یک شب یا

بیش‌تر به حال خود باقی بگذارند، محصول سمی‌کربازون بنزالدهید می‌باشد. تفاوت در محصول را بررسی نمایید.

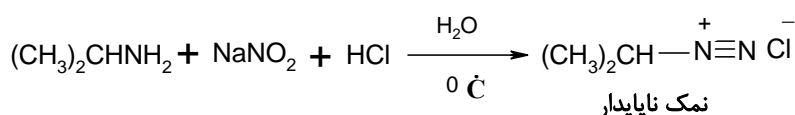
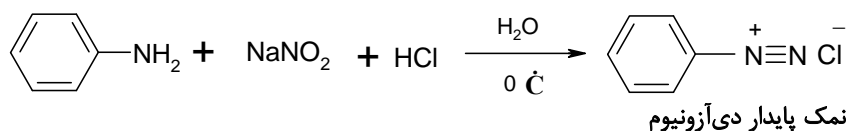
## تهیه رنگ آزو

رنگ‌های آزو از معروف‌ترین و معمولی‌ترین رنگ‌هایی هستند که امروزه نیز برای رنگ‌آمیزی انواع پارچه‌ها، مواد غذایی، جوهرهای نوشتنی و... مصرف می‌شوند. این ترکیب‌ها دارای فرمول  $Ar-N=N-Ar'$  می‌باشند. وجود گروه آزو یعنی  $N=N$  به عنوان گروه رنگ‌ساز، عامل رنگ در این نوع ترکیب‌ها است. برای تهیه رنگ‌های آزو، یک آمین آروماتیک را با نیترواسید واکنش می‌دهند. نمک دی‌آزونیوم به صورت حدواسط تشکیل می‌گردد. واکنش‌های نمک دی‌آزونیوم به سه دسته تقسیم می‌شود:

- ۱- واکنش‌های جاننشینی: در این نوع واکنش‌ها گاز نیتروژن ( $N_2$ ) خارج می‌شود و اتم یا گروه دیگری مانند: یون‌های هالید، سیانید، کربوکسی، هیدروکسیل و... جایگزین می‌گردد.
- ۲- واکنش‌های جفت‌شدن: در این واکنش‌ها نمک دی‌آزونیوم به عنوان یک الکترون‌دوست، می‌تواند با فنل‌ها و آمین‌های آروماتیک که سرشار از الکترون هستند، جفت شوند.
- ۳- احیا جزئی یا کامل گروه دی‌آزونیوم

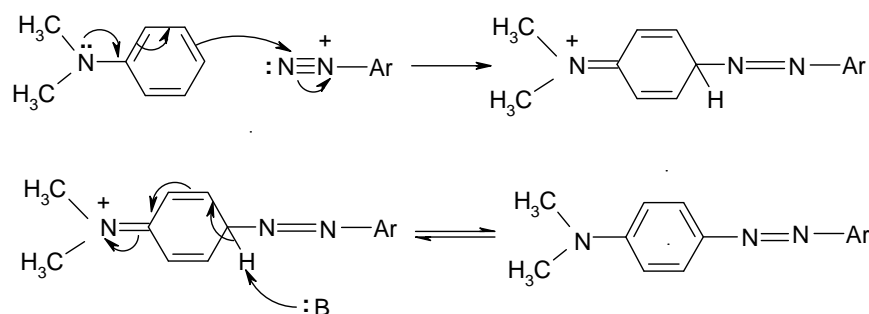
### الف) تشکیل نمک دی‌آزونیوم

در اثر نیترواسید روی آمین‌های آروماتیک یا آلیفاتیک، محصول‌های متنوعی حاصل می‌شود. نمک اسیدی یک آمین نوع اول آروماتیک، وقتی در محلول آبی سرد سدیم‌نیتريت وارد شود، نمک دی‌آزونیوم پایدار می‌دهد؛ ولی آمین‌های آلیفاتیک نوع اول بسیار ناپایدار هستند و گاز نیتروژن آزاد می‌کنند.



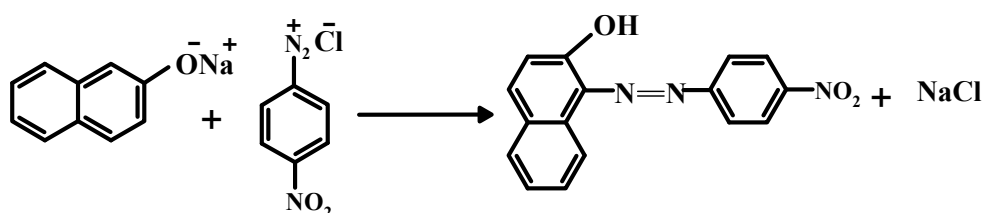
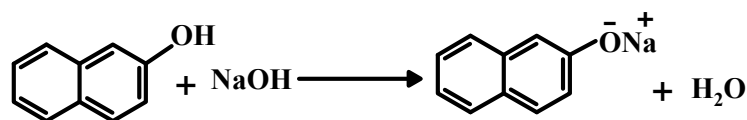
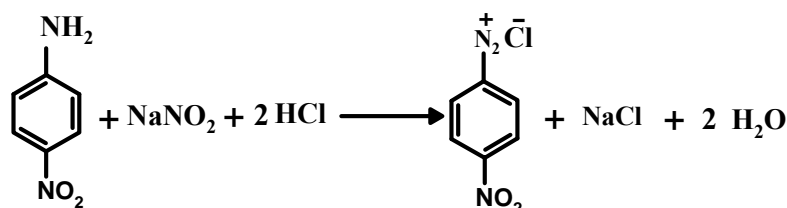
### ب) واکنش جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم

واکنش جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم با فنل‌ها و آمین‌های آروماتیک به روش زیر است:



به‌طور معمول جفت‌شدن یون دی‌آزونیوم با آمین‌های آروماتیک یا فنل‌ها، در موقعیت پارا صورت می‌گیرد؛ مگر این‌که در موقعیت پارا استخلاف وجود داشته باشد. گروه‌های الکترون‌کشنده موجود در حلقه، سبب کندی یا توقف واکنش جفت‌شدن می‌شود. میزان pH محیط نیز در این واکنش‌ها بسیار مهم است. برای آمین‌های آروماتیک محیط باید اسیدی ضعیف یا خنثی و برای فنل‌ها، شرایط واکنش باید قلیایی ضعیف باشد.

## ❖ تهیهی پارا-نیتروفنیل آزوبتا-نفتول



### روش کار

#### ❖ تهیهی نمک دی آزونیم

در یک بشر کوچک، ۲٫۵ میلی لیتر پارا-نیتروآنیلین را در مخلوطی از ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۱۰ میلی لیتر آب حل کنید. بشر را در ظرف یخ بگذارید و تا دمای زیر ۵ درجهی سانتی گراد سرد کنید. در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، ۲ گرم سدیم نیتريت را در ۲۰ میلی لیتر آب حل نمایید و بشر را در حمام یخ قرار دهید. پس از سرد شدن تا دمای زیر ۵ درجهی سانتی گراد، در حجم های کم، محلول سدیم نیتريت را به محلول اسیدی آنیلین بیفزایید (هر مرتبه دو میلی لیتر و قطره قطره) و به شدت هم بزنید. باید دقت شود که درجهی حرارت محیط واکنش از ۱۰ درجهی سانتی گراد تجاوز نکند؛ در غیر این صورت ترکیب دی آزونیم تجزیه شده، واکنش اصلی انجام نمی شود. اگر لازم شد، مقداری یخ درون ظرف واکنش بریزید.

#### ❖ تهیهی پارا-نیتروفنیل آزوبتا-نفتول (قرمز پارا)

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، ۳٫۸ گرم بتا-نفتول پودر شده را در ۲۵ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد به دقت حل کنید. محلول را در یخ تا دمای ۵ درجهی سانتی گراد سرد نمایید. محلول نمک دی آزونیم را خیلی آرام به محلول بتا-نفتول بیفزایید (دقت کنید در هنگام افزایش، رنگ قرمز ظاهر می شود) و به شدت هم بزنید تا محلول سفت شود. مخلوط واکنش را برای نیم ساعت در یخ باقی بگذارید و گاه گاهی هم بزنید. سپس آن را صاف کنید و با آب بشویید و بگذارید رسوب روی قیف بماند تا رطوبت آن گرفته شود. رسوب را در استیک اسید نوبلور کنید و با اتانول سرد شست و شو دهید. دمای ذوب جسم خالص ۱۳۱ درجهی سانتی گراد است.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش سوم

۱- در تهیهی نمک‌های دی‌آزونیوم، علت موارد زیر پاسخ دهید:

الف) دمای پایین محیط واکنش

ب) افزودن آرام سدیم‌نیتريت به محیط واکنش

ج) اگر به جای افزودن نمک دی‌آزونیوم به محلول بتا - نفتول در سدیم‌هیدروکسید، محلول بتا - نفتول را به نمک

دی‌آزونیوم اضافه شود، چه روی می‌دهد؟

د) چرا برای تهیهی نمک دی‌آزونیوم، مقدار اسید را بیش از حد مورد نیاز استفاده می‌شود؟

۲- در  $\text{pH}=5-6$  ترکیب ۷- آمینو-۲- نفتول واکنش جفت‌شدن را در موقعیت ۸ انجام می‌دهد؛ ولی در  $\text{pH}=10$  در

موقعیت ۱ واکنش جفت‌شدن انجام می‌شود. این رفتار را توجیه کنید.

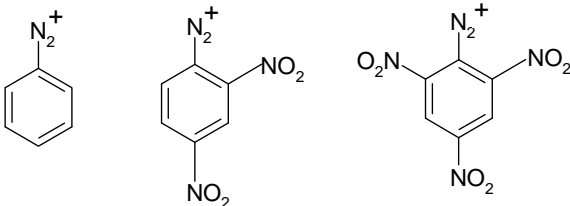
۳- در واکنش‌های جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم:

الف) چرا فقط به آمین‌های آروماتیک و فنل‌ها محدود می‌شود؟

ب) چرا بهترین شرایط جفت‌شدن برای آمین آروماتیک، محیط اسیدی و در مورد فنل‌ها یک محیط بازی ضعیف است؟

ج) منظور از گروه‌های رنگ‌یار (اکسوکروم) و رنگ‌ساز (کروموفور) چیست؟

د) کدام یک از نمک‌های دی‌آزونیوم زیر با ۱،۳،۵- تری‌متیل‌بنزن جفت می‌شود؟ چرا؟



۴- واکنش نیترواسید با هریک از ترکیب‌های زیر را با هم مقایسه کنید:

الف) آنیلین در صفر درجه‌ی سانتی‌گراد

ب) N- آنیلین

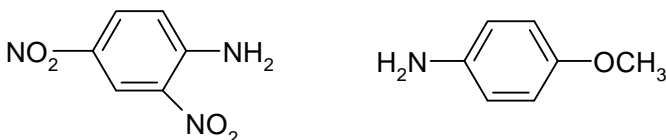
ج) N,N- دی‌متیل آنیلین

۵- الف) سازوکار واکنش تشکیل نمک دی‌آزونیوم را شرح دهید.

ب) ترکیبی به فرمول  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  در هیدروکلریک‌اسید آبی رقیق حل می‌شود و با نیترواسید گاز نیتروژن متصاعد

می‌کند، اگر این ترکیب فعال نوری باشد، فرمول ساختاری مناسبی پیشنهاد کنید؟

۶- الف) نمک دی‌آزونیوم کدام یک از ترکیب‌های زیر آسان‌تر تهیه می‌شود؟ چرا؟



ب) استخلاف‌های زیر چه اثری بر میزان جفت‌شدن نمک دی‌آزونیوم با N,N- دی‌متیل آنیلین دارد:

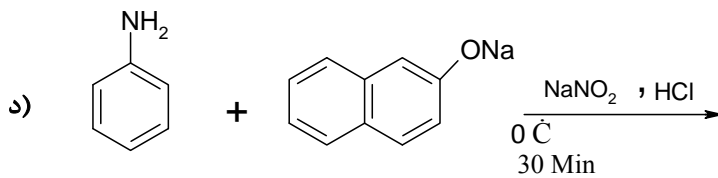
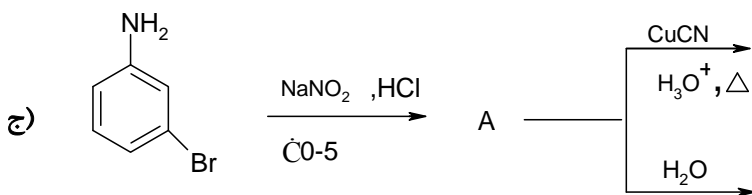
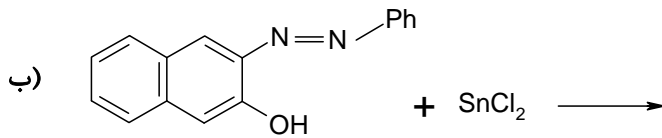
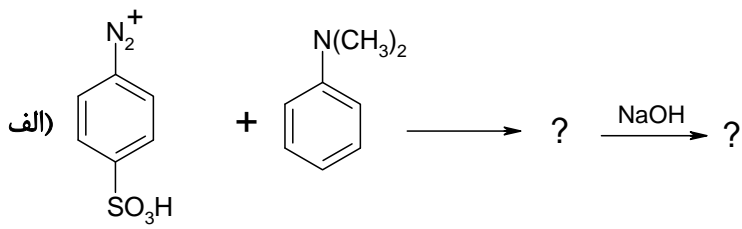
الف) پارانیتر (ب) متانیتر (ج) پارامتوکسی (د) ۲،۴- دی‌متیل

۷- الف) چرا در تهیهی رنگ‌های آزو در محلول غلیظ قلیایی، واکنش جفت‌شدن انجام نمی‌شود؟

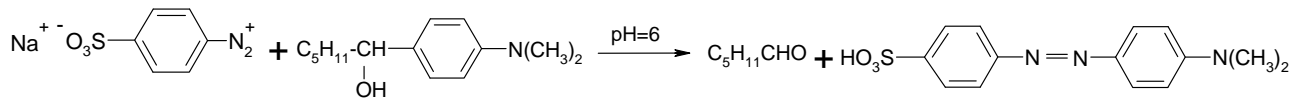
ب) چرا  $\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$  در واکنش جفت‌شدن با N,N- دی‌متیل آنیلین شرکت می‌کند، ولی با ۲،۴- دی‌متیل N,N-

دی‌متیل آنیلین جفت نمی‌شود؟

۸- واکنش‌های زیر را کامل کنید:



۱۰- سازوکار واکنش زیر را بنویسید:

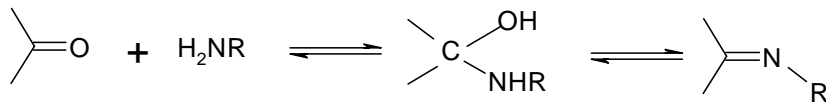




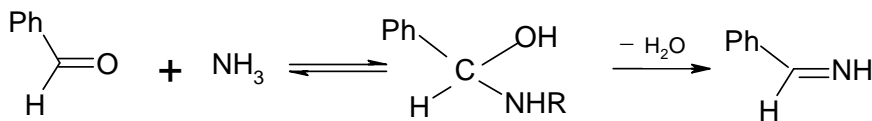
## آزمایش چهارم

### تهیه اکسیم

آمونیاک و مشتق‌های گوناگون آن، تحت تأثیر کاتالیزگر اسیدی با ترکیب‌های کربونیل‌دار متراکم می‌شوند و آب خارج می‌کنند. این واکنش‌ها به pH محیط بسیار حساس هستند. مقدار سرعت به نوع گروه R بستگی دارد.

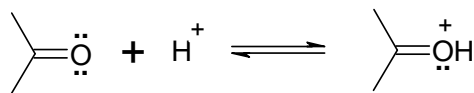


تراکم آلدهید یا کتون به آسانی برگشت‌پذیر است. در بسیاری از کتون‌ها، تعادل‌های موجود برای تشکیل ترکیب‌های اضافی ابتدایی به‌طور کامل نامناسب هستند. اگرچه چند ترکیب اضافی از آمونیاک و آلدهید شناخته شده است، به‌طور معمول این ترکیب‌ها اضافی اولیه آب از دست می‌دهند و به ایمین تبدیل می‌شوند.

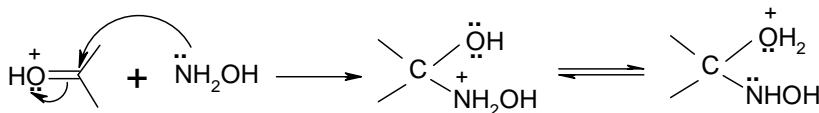


برای تهیه مشتق‌های عوامل کربونیل‌دار از نوع آلدهید یا کتون، می‌توان از هیدروکسیل‌آمین که مشتقی از آمونیاک است، استفاده کرد. محصول چنین واکنشی را اکسیم می‌نامند. در اغلب موارد محصول واکنش با فرایندی سریع به‌دست می‌آید و تشکیل اکسیم، فنیل‌هیدرازون و سمی‌کربازون به‌عنوان شیوه‌ای سریع برای تهیه مشتق جامد از آلدهیدها و کتون‌ها شناخته شده است. سازوکار واکنش اکسیم شامل مراحل زیر است:

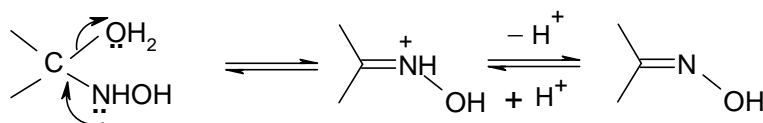
۱- فعال‌سازی گروه کربونیل با کاتالیزگر اسیدی



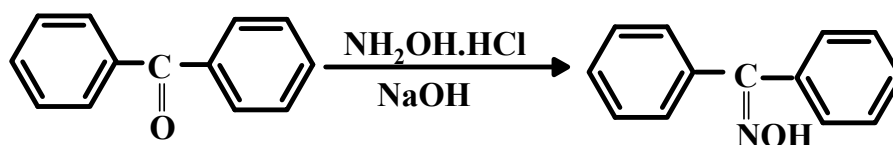
۲- حمله‌ی هسته‌دوست به گروه کربونیل



۳- حذف مولکول آب و پروتون‌زدایی از محصول



### تهیه بنزوفنون اکسیم



### روش کار

در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۳ گرم بنزوفنون و ۲٫۵ گرم هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید را در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر آب حل کنید. سپس ۸ گرم سدیم‌هیدروکسید را آرام آرام به بشر بیفزایید و مخلوط را به شدت توسط همزن

هم بزیند. بعد از افزودن سدیم هیدروکسید، مخلوط را به مدت ۱۵ دقیقه تا دمای جوش حرارت دهید (روی هیتز). سپس مخلوط را سرد و به آن ۵۰ میلی لیتر آب اضافه کنید. آن گاه محیط را توسط هیدروکلریک اسید غلیظ اسیدی کنید (با کاغذ pH کنترل نمایید). رسوب را صاف و بازدهی واکنش را محاسبه نمایید. محصول را برای واکنش نوآرایی بکمن مورد استفاده قرار دهید. دمای ذوب محصول ۱۴۱ درجه سانتی گراد می باشد.

## پرسش های مربوط به آزمایش چهارم

۱- در تهیهی اکسیم:

الف) چرا باید حداکثر مقدار pH برابر ۳٫۵ باشد؟ اگر pH کم تر یا بیش تر باشد، چرا اکسیم تشکیل نمی شود؟

ب) چرا به جای هیدروکسیل آمین، از نمک هیدروکسیل آمین هیدروکلرید استفاده می شود؟

ج) آیا به جای سدیم هیدروکسید، می توان از بازهای سدیم استات یا پیریدین استفاده کرد؟ توضیح دهید.

د) چرا در پایان واکنش محیط را با هیدروکلریک اسید، اسیدی می شود؟

۲- میزان قدرت اسیدی اکسیم و هیدروکسیل آمین را با ذکر دلیل مقایسه کنید.

۳- اگر در آزمایش تهیهی سیکلوهگزانون اکسیم، ۷ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلرید و ۸ میلی لیتر سیکلوهگزانون ( $d=0.95 \text{ gr/ml}$ ) استفاده شود، بهرهی واکنش ۸۵ درصد می باشد.

الف) معادلهی این واکنش را بنویسید

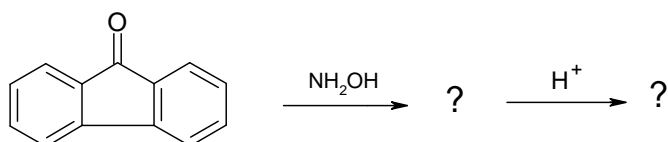
ب) سیکلوهگزانون اکسیم در چه شرایطی باید تهیه شود؟

ج) بهرهی واکنش را محاسبه نمایید.

د) چرا در این واکنش از استات سدیم استفاده می شود؟

۴- ترکیب A به فرمول  $C_4H_8Cl_2$  در اثر آب کافت به ترکیب B تبدیل می شود. این اکسیم با فرمول  $C_4H_8O$  به آزمون تولنس جواب نمی دهد. ساختارهای A و B را تعیین نمایید.

۵- در واکنش زیر:



الف) محصول واکنش را در هر مرحله بنویسید.

ب) رابطهی سرعت و pH را در واکنش مورد بحث قرار دهید.

ج) چه نوآرایی در این واکنش دیده می شود؟

د) کاربرد این نوآرایی در صنعت را عنوان کنید؟

۶- الف) برای تهیهی آلدو اکسیم و کتو اکسیم چه شرایطی برای انجام واکنش باید وجود داشته باشد؟

ب) چرا متیل آریل کتون ها سریع تر از کتون ها به اکسیم تبدیل می شوند؟

۷- اکسیم ها به عنوان مشتقی از آلدیدها و کتون ها شناخته می شوند؛ انواع دیگری از مشتق های آلدیدها و کتون ها را با ذکر یک مثال نام ببرید.

۸- بنزالدئید دو ایزومر فضایی از اکسیم ها را به وجود می آورد که دمای ذوب ۳۵ و ۱۳۰ درجه سانتی گراد دارند.

چگونه می توان پیکربندی (کنفیگوراسیون) آن ها را تعیین کرد؟

۹- هنگامی که استالدهید با مقدار اضافی از فرمالدهید در حضور کاتالیزگر بازی واکنش می دهد، پنتاریترول ( $C(CH_2OH)_4$ ) (مخلوط آلدول + واکنش کانیزاروی مختلط) به دست می آید. مراحل این واکنش را بنویسید.

## تهیه‌ی یک ترکیب دارویی

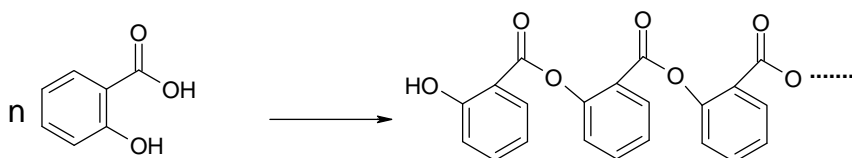
آسپیرین نام تجاری استیل سالیسیلیک اسید می‌باشد. این ترکیب رایج‌ترین دارویی است که به عنوان مسکن، تب‌بر و ضد التهاب مصرف می‌شود. قرص‌های آسپیرین در حدود ۳٫۲ گرم وزن دارند و محتوی ۰٫۳۲ گرم استیل سالیسیلیک اسید می‌باشند.

سالیسیلیک اسید (ارتو - هیدروکسی بنزوئیک اسید) یک ترکیب دو عاملی است که می‌تواند به عنوان اسید یا الکل عمل نماید. این ترکیب دو نوع واکنش استری شدن را انجام می‌دهد:

۱- در حضور استیک‌انیدرید به آسپیرین تبدیل می‌شود.

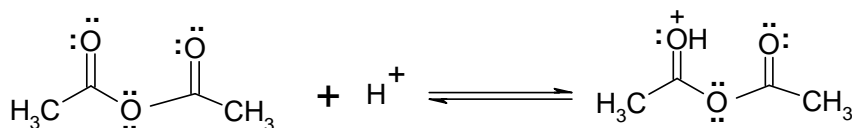
۲- در حضور الکل‌های مانند متانول، به یک استر مانند متیل سالیسیلات تبدیل می‌شود.

البته در تهیه‌ی آسپیرین، سالیسیلیک اسید به علت وجود گروه کربوکسیلات و هیدروکسیل فنلی، یک نوع بسیار به عنوان محصول فرعی تشکیل می‌دهد. برای جدا کردن این محصول فرعی از سدیم‌بیکربنات استفاده می‌شود (استیل سالیسیلیک اسید نمک سدیم انحلال‌پذیر در آب تشکیل می‌دهد).

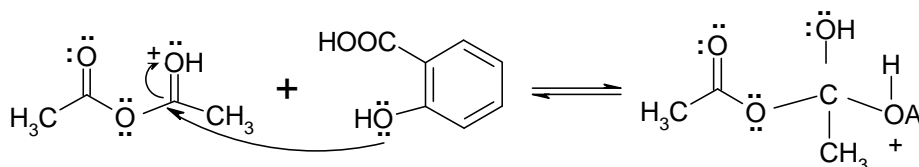


سازوکار تهیه‌ی آسپیرین شامل چهار مرحله است:

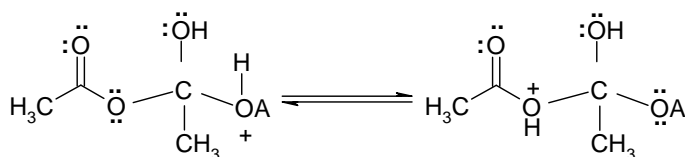
۱- فعال‌سازی گروه کربونیل به وسیله‌ی اسید



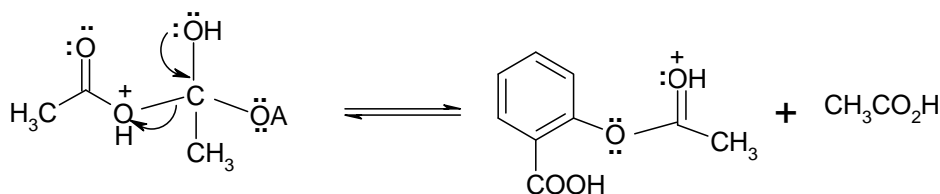
۲- افزایش هسته‌دوست

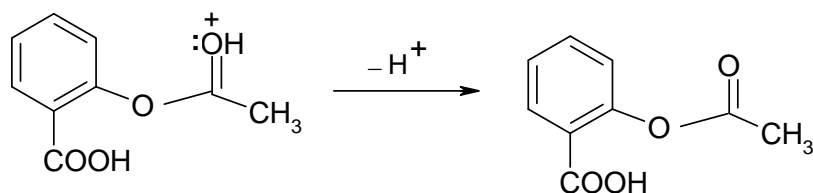


۳- انتقال پروتون



۴- حذف گروه ترک‌کننده

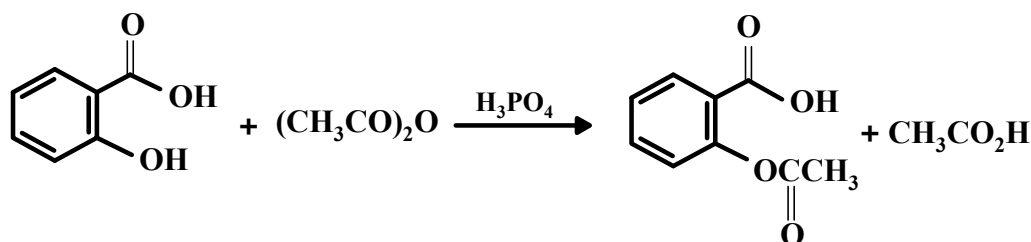




سالیسیلیک اسید به عنوان محتمل ترین ناخالصی در تهیهی آسپیرین است که از استیل دارشدن ناکامل یا آب کافت محصول در طی مراحل تفکیک ایجاد می شود. این ناخالصی با تبلور برطرف می گردد. در جدول زیر ویژگی های فیزیکی مواد اولیه و محصول ها آمده است:

نام ترکیب	دمای ذوب	جرم مولکولی	حلالیت
سالیسیلیک اسید	۱۵۹ درجهی سانتی گراد	۱۳۸٫۱۲	به مقدار کم در آب حل می شود و در اتانول محلول است.
آسپیرین	۱۳۵ درجهی سانتی گراد	۱۸۰٫۱۷	به مقدار کم در آب حل می شود و در اتانول محلول است.
انیدرید استیک	-	۱۰۲٫۰۹	در آب تجزیه می شود.

## ❖ تهیهی آسپیرین



### روش کار

۳ گرم سالیسیلیک اسید را در یک بشر بریزید و به آن ۸ میلی لیتر استیک انیدرید و ۸ قطره فسفریک اسید ۸۵ درصد بفرزاید. مخلوط را مرتب هم بزنید. آن گاه به مدت ۱۵ دقیقه، در دمای ۸۵ درجهی سانتی گراد (روی هیتر) به هم زدن ادامه دهید. اجازه دهید مخلوط سرد شود. دو میلی لیتر آب به آن اضافه کنید (ممکن است در این مرحله مخلوط به جوش آید). هنگامی که استیک انیدرید عمل نکرده تجزیه شد، ۵۰ میلی لیتر آب و یخ به بشر افزوده، به طور مرتب هم بزنید تا بلورهای جامد ظاهر شود. بلورها را به وسیلهی کاغذ صافی جدا کنید. استیل سالیسیلیک اسید ناخالص را در ۱۰ میلی لیتر الکل داغ حل نموده، محلول را به ۲۰ میلی لیتر آب داغ بیفزایید. اگر در این حالت محلول کدر شد، مخلوط را گرم کنید تا به طور کامل شفاف شود. مخلوط را سرد کنید تا بلورهای سوزنی استیل سالیسیلیک اسید جدا شود. آسپیرین را توسط صافی جدا نموده، بازدهی عمل را گزارش نمایید. دمای ذوب محصول ۱۳۵ درجهی سانتی گراد می باشد.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش پنجم

۱- در تهیه‌ی آسپرین:

الف) چرا ظرف واکنش باید خشک باشد؟

ب) آیا در تهیه‌ی آسپرین می‌توان از سولفوریک‌اسید غلیظ یا هیدروکلریک‌اسید غلیظ استفاده کرد؟ چرا؟

ج) واکنش تهیه‌ی آسپرین در چه محیطی (اسیدی، بازی، خنثی) انجام می‌گیرد؟

د) چگونه در کتاب‌های مرجع می‌توانید نام شیمیایی آسپرین را بیابید؟

۲- الف) در نوبلور کردن آسپرین ناخالص، از چه حلال‌هایی استفاده می‌شود؟ چرا؟

ب) آیا می‌توان برای تبلور آسپرین از آب استفاده کرد؟

۳- در تهیه‌ی آسپرین به جای استیک‌انیدرید از کدام یک از مواد زیر می‌توان استفاده کرد؟ ترتیب سرعت واکنش را با ذکر دلیل بیان نمایید.

الف) استیک‌اسید      ب) استیل کلرید      ج) اتیل استات

۴- الف) در تهیه‌ی آسپرین چگونه می‌توان به کامل بودن واکنش پی برد؟

ب) در مورد خلوص آسپرین، چه آزمایشی را پیشنهاد می‌نمایید؟

۵- ۷٫۵ گرم سالیسیلک‌اسید با ۱۱٫۵ گرم انیدرید استیک در محیط اسیدی حرارت داده می‌شود و ۸٫۸ گرم آسپرین به دست می‌آید. بازده واکنش را محاسبه نمایید.

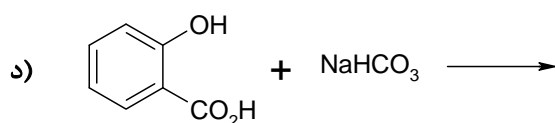
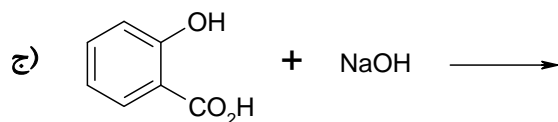
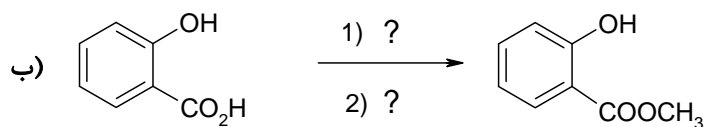
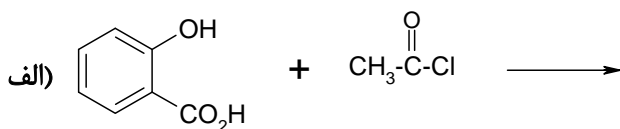
۶- با چه آزمایشی وجود نشاسته در قرص آسپرین تأیید می‌شود؟

۷- تاریخچه‌ی دارویی آسپرین را بیان نمایید.

۸- گروه استیل در ترکیب‌های آلی دارای خواص دارویی است؛ استامینوفن و فناستین دارای چه ساختاری هستند؟

۹- ویژگی‌های دارویی آسپرین را بیان نمایید؟

۱۰- واکنش‌های زیر را کامل نمایید:



## آزمایش ششم

واکنش صابونی شدن<sup>۱</sup>

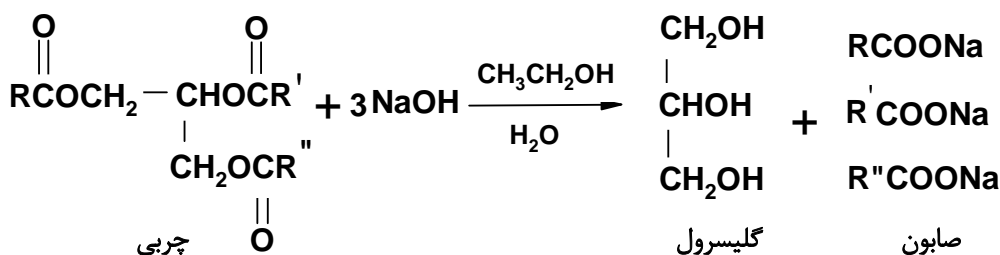
عبارت صابونی شدن از هنر صابون سازی دوران باستان می آید که توسط حرارت دادن چربی ها و روغن های چرب با محلول پتاسیم هیدروکسید حاصل از خاکستر چوب و محلول آب آهک، صابون تهیه شده است. اکنون این عبارت به فرایند آب کافت (هیدرولیز) یک استر با قلیاهای قوی گفته می شود.

چربی های حیوانی و روغن های گیاهی، استر کربوکسیلیک اسیدهایی با وزن مولکولی زیاد و گلیسرول هستند. از نظر شیمیایی این چربی ها و روغن ها را تری آسیل گلیسرول می نامند و به تری گلیسرید یا چربی های خنثی معروف می باشند. پیوند استری در تری آسیل گلیسرول ها به آسانی در محیط بازی آب کافت می شود؛ اگر چربی و یا روغن را به روشی صابونی کنند (در محیط بازی آب کافت کنند)، تولید گلیسرول و نمک سدیم یا پتاسیم آن چربی را خواهد کرد. این نمک قلیایی اسید چرب را صابون می نامند. رایج ترین چربی ها و روغن هایی که در تهیه صابون استفاده می شوند، چربی های حیوانی و پیهی آب کرده از منابع حیوانی و روغن زیتون، نخل و نارگیل از منابع گیاهی هستند.

طول زنجیر هیدروکربن و تعداد پیوندهای دوگانه در قسمت کربوکسیلیک اسید چربی یا روغن، ویژگی های صابون را تعیین می کند. برای مثال نمک اسید با زنجیر طولانی اشباع شده، صابون نامحلول تر و سخت تر ایجاد می کند. طول زنجیر نیز در حلالیت آن اثر می گذارد.

ویژگی تمیزکنندگی صابون نیز به دلیل ساختار دوقطبی آن می باشد؛ مولکول صابون دارای انتهای قطبی است که در آب حل می شود (نمک کربوکسیلات) و انتهای زنجیر بلند هیدروکربن نیز دارد که در روغن محلول است. سر هیدروکربنی صابون، در مادهی روغنی حل می شود و انتهای یونی خود را خارج از سطح روغن نگاه می دارد؛ وقتی به اندازهی کافی مولکول صابون در اطراف لکهی چربی قرار بگیرد، ذرات چربی، سطح لباس یا پوست را ترک خواهند کرد. به همین دلیل صابون توانایی حلالیت و تمیزکردن لکه های چربی را دارد.

## ❖ تهیه صابون



## روش کار

۲۵ گرم سدیم هیدروکسید را در ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کنید و آن را حرارت دهید تا به طور کامل مخلوط گردد. سپس آن را در یک بشر که محتوی ۲۵ گرم روغن می باشد، بریزید و به مدت نیم ساعت حرارت دهید. در صورتی که حجم مخلوط کاهش پیدا کند، اتانول ۵۰ درصد به آن بفزایید (۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۲۵ میلی لیتر اتانول). واکنش زمانی کامل می گردد که مخلوط حاصل یکنواخت شود. به صابون ۱۵ میلی لیتر آب بیفزایید. این مخلوط را در ظرفی که محتوی ۱۵ گرم سدیم کلرید در ۱۰۰ میلی لیتر آب است، بریزید و مرتب هم بزنید. صابون جامد را بر روی پارچهی تمیزی صاف و محصول را قالب گیری نمایید.

## ❖ تعیین عدد صابونی شدن آسپیرین

وزن متوسط مولکولی یک تری‌آسیل‌گلیسرول را می‌توان از طریق صابونی کردن آن به دست آورد. صابونی شدن در واقع وزن اکی‌والان استرها یا تعیین مقدار باز لازم برای واکنش با اسید حاصل است. وزن ملکولی استر، مضرب صحیحی از معادل صابونی شدن استر است. در صنعت، استفاده از عدد (اندیس) صابونی شدن، بیش‌تر از معادل صابونی شدن مورد استفاده قرار می‌گیرد. عدد صابونی شدن عبارت است از: تعداد میلی‌گرم‌های پتاسیم‌هیدروکسید لازم برای صابونی کردن یک گرم استر (چربی یا روغن). عدد صابونی شدن به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{۵۶۱ \times \text{تعداد میلی‌اکی‌والان پتاسیم‌هیدروکسید}}{\text{وزن استر (گرم)}}$$

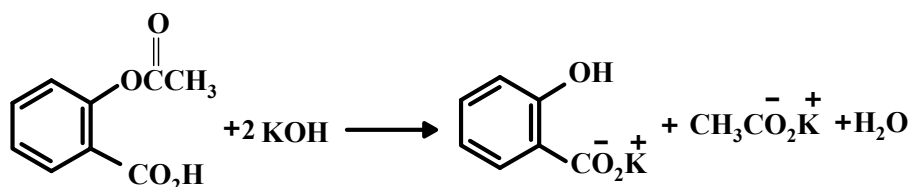
### روش کار

الف) ۸ گرم پتاسیم‌هیدروکسید را در ۲۵۰ میلی‌لیتر اتانول ۹۵ درصد به‌طور کامل حل کنید. محلول را صاف کرده تا مایع شفافی به دست آید. این محلول را باید به صورت تازه با هیدروکلریک‌اسید معلوم ۰٫۵ نرمال در حضور فنل‌فتالین هم‌ارز نمایید (تیترا کنید).

ب) یک گرم آسپیرین را در یک بالن ته‌گرد ریخته، به آن ۳۵ میلی‌لیتر از محلول استاندارد فوق (۰٫۵ نرمال) بیفزایید. آن‌گاه مخلوط را به مدت دو ساعت تقطیر برگشتی نمایید. پس از سرد کردن مخلوط، ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر از بالای خنک‌کننده به آن اضافه کنید و در همان ظرف، با افزودن یکی دو قطره فنل‌فتالین، آن را تیترا نمایید.

به این مثال توجه کنید:

الف) عدد صابونی شدن آسپیرین را محاسبه کنید؟



$$۱۸۰٫۱۷$$

$$۱$$

$$۲ \times ۵۶۰۰۰$$

$$X = ۶۲۴$$

$X =$  عدد صابونی شدن آسپیرین خالص

ب) برای خنثی کردن پتاسیم‌هیدروکسید (پتاس) تهیه شده، ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید ۰٫۵ نرمال مصرف شده است. برای ۰٫۲۲ گرم آسپیرین بعد از تقطیر برگشتی نیز، ۱۵٫۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید ۰٫۵ نرمال مصرف گردیده است. عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص و درجه‌ی خلوص آن را تعیین کنید؟

HCl

$$۱۰۰۰ \times ۱N$$

$$(۲۰ - ۱۵٫۶) \times ۰٫۵$$

میلی‌گرم KOH

$$۵۶۱۰۰$$

$$X = ۱۲۳٫۴۲$$

گرم آسپیرین	میلی گرم KOH
۰٫۲۲	۱۲۳٫۴۲
۱	X=۵۶۱

X = عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص

$$\text{درجه‌ی خلوص} = \frac{۵۶۱}{۶۲۴} \times ۱۰۰ = ۸۹\%$$

به روش زیر نیز می‌توان عدد صابونی شدن آسپیرین ناخالص را حساب کرد:

$$\text{عدد صابونی شدن} = \frac{(۲۰-۱۵٫۶) \times ۰٫۵ \times ۱۰۰۰ \times ۵۶۱}{۰٫۲۲} = ۵۶۱$$

### پرسش‌های مربوط به آزمایش ششم

- ۱- الف) سازوکار تهیه‌ی صابون را به طور کامل بنویسید.
- ب) معادل صابونی شدن دی‌اتیل‌سوکسینات با جرم مولکولی ۲۰۲ را تعیین نمایید.
- ۲- در تهیه‌ی صابون:
  - الف) نقش اتانول در واکنش صابونی شدن چیست؟
  - ب) چرا باید از اتانول ۵۰ درصد استفاده کرد؟
  - ج) چرا سدیم کلرید در انتهای واکنش افزوده می‌شود؟
  - د) صابونی شدن جزء کدام دسته از واکنش‌های شیمیایی است؟
- ۳- چرا برای تهیه‌ی صابون، از محیط قلیایی استفاده می‌شود؟ در محیط اسیدی چه واکنشی روی می‌دهد؟
- ۴- الف) تفاوت صابون پتاسیم و سدیم چیست؟
  - ب) چگونه می‌توان صابون پتاسیمی را به صابون سدیمی تبدیل کرد؟
- ۵- الف) چرا صابون در آب‌های سخت کف نمی‌کند؟ برای رفع مشکل چه راهی را پیشنهاد می‌کنید؟
  - ب) تفاوت صابون و شوینده‌ها در چیست؟
- ۶- چگونه گلیسرول در واکنش صابونی شدن استخراج می‌شود؟ درباره‌ی این استخراج توضیح دهید.
- ۷- چگونه معادل صابونی شدن نمونه‌ای از  $\pi$ - بوتیل استات توسط حضور ناخالصی‌های زیر تحت تأثیر قرار می‌گیرد:
 

الف) آب	ب) بوتیل‌الکل	ج) استیک اسید
---------	---------------	---------------
- ۸- اگر صابون با محلول برم در تتراکلرید کربن ( $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ ) مجاور شود، مشاهده‌های زیر را توجیه کنید
 

الف) بی‌رنگ شدن لایه‌ی آلی	ب) عدم تغییر رنگ لایه‌ی آلی
----------------------------	-----------------------------
- ۹- از آب کافت قلیایی  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}(=\text{O})\text{-OC}_2\text{H}_5^*$  چه محصول‌هایی ایجاد می‌شود؟
- ۱۰- الف) چربی‌ها جزء کدام دسته از ترکیب‌ها هستند و فرمول عمومی آن‌ها چیست؟
  - ب) تفاوت بین چربی و روغن را بیان کنید؟



## آزمایش هفتم

# واکنش استری شدن فیشر

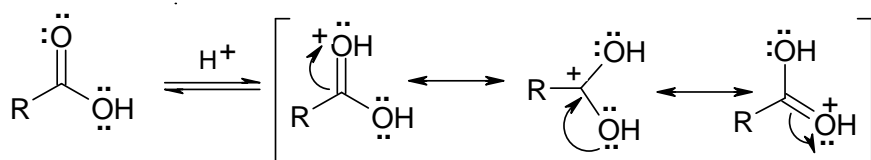
استرها ترکیب‌هایی هستند که در طبیعت به وفور یافت می‌شوند و دارای فرمول عمومی  $R-C(=O)-OR'$  می‌باشند. اغلب استرها از بوی خوشی برخوردار هستند. وجود عامل استری، رایحه‌ی خوش گل‌ها و بوی مطبوع میوه‌ها را به همراه دارد. دو روش استاندارد برای تهیه‌ی استرها وجود دارد:

۱- واکنش یک کربوکسیلیک‌اسید با یک الکل در مجاورت یک اسید معدنی که استری شدن فیشر نام دارد.

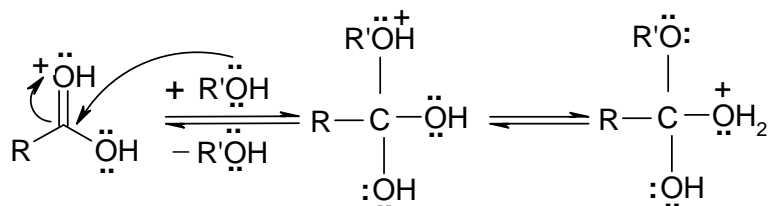
۲- واکنش الکل یا فنل با مشتق‌های کربوکسیلیک‌اسیدهای فعال مانند: اسید کلریدها، انیدریدها و....

در استری شدن فیشر، استر کربوکسیلیک‌اسیدها از ترکیب اسید و الکل در مجاورت یک کاتالیزگر اسیدی به دست می‌آید. واکنش بعد از چندین ساعت بازروانی به حالت تعادل می‌رسد. سازوکار این واکنش شامل مراحل زیر است:

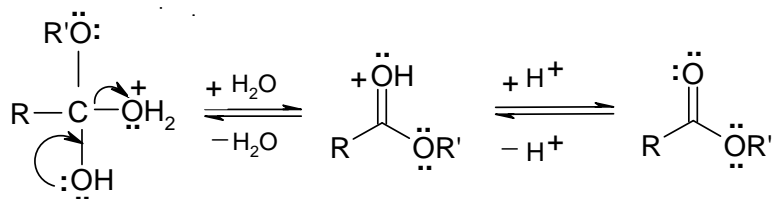
۱- پروتون‌دار کردن اکسیژن گروه کربونیل



افزایش الکل و انتقال هیدروژن به گروه هیدروکسیل



۲- حذف آب و پروتون‌زدایی



تمام مراحل این واکنش، تعادلی است و برای آن که بازدهی واکنش استری شدن زیاد شود، باید تعادل به طرف محصول‌ها (آب و استر) برود. برای جابه‌جا کردن تعادل روش‌های زیر استفاده می‌شود:

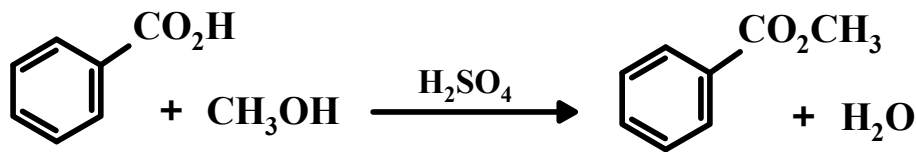
۱- استفاده از مقادیر زیاد الکل یا اسید؛ با در نظر گرفتن قانون اثر جرم در رابطه با مواد اولیه و محصول‌ها، می‌توان اثر مقادیر اضافی از مواد اولیه را استنباط کرد.

۲- حذف یکی از محصول‌ها؛ با ایجاد مخلوط آزنوتروپ سه‌جزیی (بنزن، آب، الکل) و تقطیر مخلوط برای خارج کردن آب، سرعت واکنش به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

۳- استفاده از حلال مناسب؛ حلالی مانند اتیلن کلرید که استر در آن محلول، ولی در آب نامحلول است.

لازم به یادآوری است که استفاده از کاتالیزگر و ساختار الکل و اسید نیز بر روی ثابت تعادل استری شدن اثر می‌گذارد.

## ❖ تهیهی استر متیل بنزوات



### روش کار

۵۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ گرم بنزوئیک‌اسید را در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری، با یک‌دیگر مخلوط نمایید. در هنگام تکان‌دادن و خنک‌کردن مخلوط، ۷ میلی‌لیتر سولفوریک‌اسید غلیظ آرام آرام به آن بیفزایید و به مدت ۱٫۵ ساعت، تقطیر برگشتی نمایید. اکنون بالن را که شامل استر، الکل، سولفوریک‌اسید و بنزوئیک‌اسید عمل‌نکرده می‌باشد تا دمای محیط سرد نمایید. به مخلوط واکنش ۵۰ میلی‌لیتر آب اضافه کنید. لایه‌ی آلی را از لایه‌ی آبی جدا کنید. لایه‌ی آلی را با ۵۰ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۵ درصد استخراج کنید تا بنزوئیک‌اسید عمل‌نکرده خارج شود. لایه‌ی آلی را با ۴۰ میلی‌لیتر آب شست‌وشو دهید. لایه‌ی آلی (متیل‌بنزوات) را با منیزیم‌سولفات (یک گرم) خشک نمایید و آن را تحویل دهید. دمای جوش متیل‌بنزوات ۱۹۹ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد.

### پرسش‌های مربوط به آزمایش هفتم

۱- در تهیهی استر:

الف) سولفوریک‌اسید چه نقشی در واکنش استری شدن دارد؟

ب) آیا به‌جای سولفوریک‌اسید می‌توان از هیدروکلریک‌اسید استفاده کرد؟

ج) لایه‌ی آلی و آبی دارای چه ترکیب‌هایی می‌باشد؟

د) به فرض آن‌که ثابت تعادل ( $K_e$ ) برابر ۳ باشد، درصد تبدیل بنزوئیک‌اسید به متیل‌بنزوات (در حال تعادل) را در نسبت مولی یک به یک از مواد اولیه محاسبه نمایید (جواب در حدود ۹۶ درصد است).

۲- الف) سازوکار تهیهی ترشیو- بوتیل‌استات را از ترشیو- بوتانول و استیک‌اسید، در مجاورت سولفوریک‌اسید غلیظ بنویسید.

ب) در صورتی که بعد از تهیهی استر، محصول با سدیم‌بی‌کربنات استخراج شود، در هنگام استخراج چه گازی آزاد می‌شود؟ واکنش مربوط به آن را بنویسید.

۳- اگر ۳۳٫۶ گرم اتیل‌استات از واکنش ۳۵ گرم استیک‌اسید و ۷۵ گرم اتانول جدا شده باشد، درصد تولید استر را محاسبه نمایید.

۴- چرا استری شدن فنل‌ها در مقایسه با الکل‌ها با سرعت کم‌تری انجام می‌گیرد؟ برای سرعت بخشیدن به این واکنش‌ها چه پیشنهادی دارید؟

۵- ترتیب سرعت استری شدن ترکیب‌های زیر را با اتانول توضیح دهید:

الف) استیک‌اسید

ب) پروپیونیک‌اسید

ج) تری‌متیل‌استیک‌اسید

د) ایزوبوتیریک‌اسید

۶- الف) در تهیهی استرها به جای کربوکسیلیک اسیدها، چه موادی سرعت واکنش با الکل را تسریع می‌کنند؟

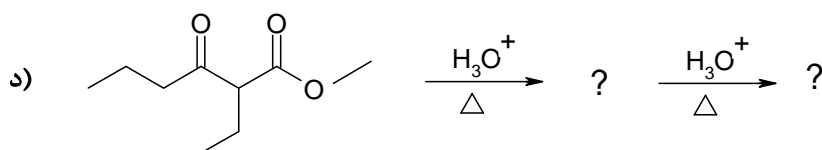
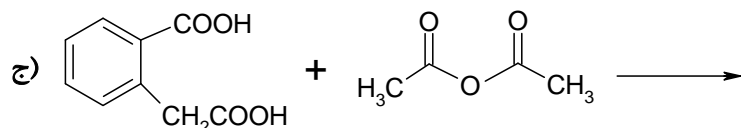
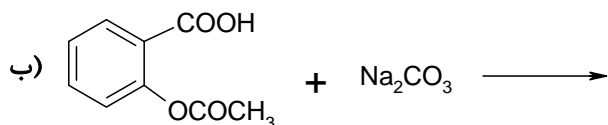
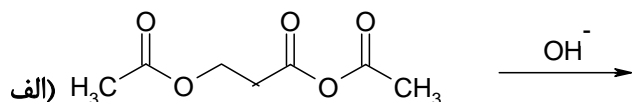
ب) چرا تهیهی استر در اتانول مطلق سریع‌تر از اتانول ۹۵ درصد است؟

۷- با بیان سازوکار واکنش استری شدن در محیط اسیدی، توجیه کنید:

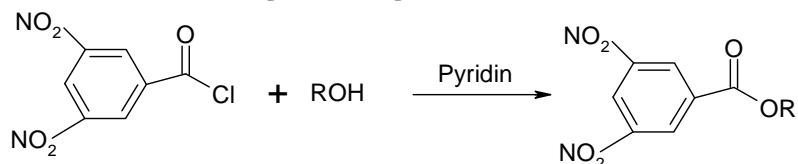
الف) اسید کدام مرحلهی واکنش استری شدن را سرعت می‌بخشد؟

ب) وظیفهی اسید در هر مرحله چیست؟

۸- واکنش‌های زیر را کامل کنید:



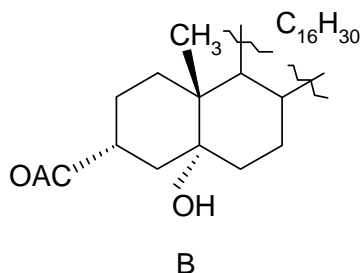
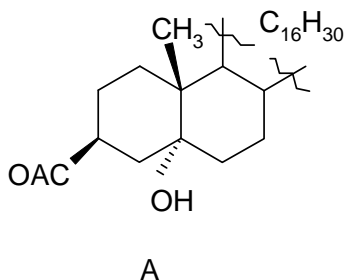
۷- چرا الکل‌های نوع اول، دوم و سوم در واکنش استری شدن با ترکیب زیر، به خوبی واکنش می‌دهند؟



۱۰- ترکیب A ( $3\beta$  - Acetoxycholestan -  $5\alpha$  - ol) در واکنش با پتاسیم بی‌کربنات آبی (در متانول) و در دمای اتاق

پس از ۶۵ ساعت، فقط ۱۸ درصد دی‌اول می‌دهد؛ اما ترکیب B ( $3\alpha$  - Acetoxycholestan -  $5\alpha$  - ol) در همان شرایط

واکنش، ۷۰ درصد آب‌کافت می‌شود. دلیل اختلاف در فعالیت این دو ترکیب را توضیح دهید.

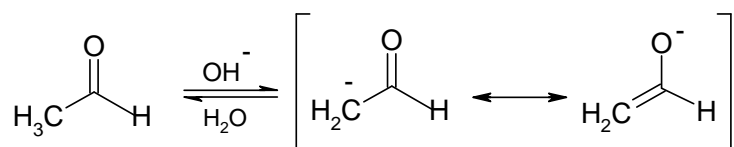


## آزمایش هشتم

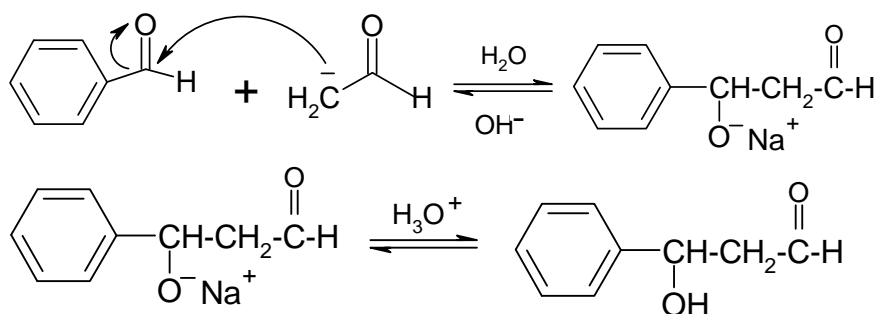
## واکنش تراکم آلدولی

گروه کربونیل به عنوان گروه عاملی کلیدی در شیمی آلی شناخته می‌شود. واکنش‌های تراکمی مانند: آلدولی، کلایزن، نووناژل و... از مهم‌ترین واکنش‌های این گروه عاملی می‌باشد. در این بخش به بررسی واکنش تراکم آلدولی می‌پردازیم. آلدئیدها و کتون‌ها در محلول‌های اسیدی و بازی توانایی انجام واکنش‌های تراکمی را دارند. اضافه شدن خودبه‌خود دو مولکول آلدئید و یا کتون یکسان، ساده‌ترین شکل تراکم آلدولی است. برای انجام این واکنش‌ها لازم است که مولکول، یک عامل کربونیل فعال و یک یا بیش‌تر هیدروژن‌های فعال مجاور گروه کربونیل (هیدروژن‌های آلفا) داشته باشد. سرعت واکنش به خصوصیات مواد اولیه و شرایط واکنش بستگی دارد. اسیدها و بازها به عنوان کاتالیزگرهای واکنش تراکم آلدولی هستند؛ اما کاتالیزگرهای بازی ترجیح داده می‌شوند. سازوکار واکنش آلدولی به شرح زیر است:

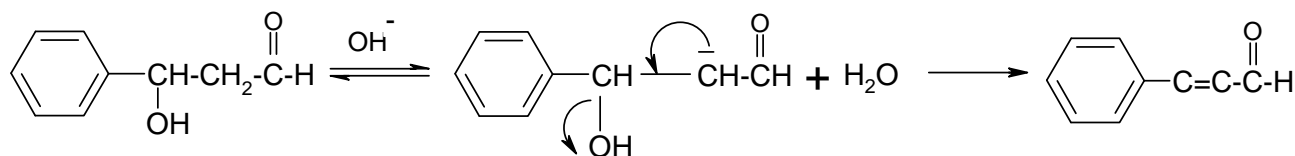
مرحله اول: فرایند تشکیل آنیون انولات توسط باز بر روی متیلن فعال است.



مرحله دوم: کربانیون حاصل با گروه کربونیل ترکیب شده، در نتیجه‌ی مبادله‌ی پروتون با حلال ایجاد آلدول مختلط می‌نماید.



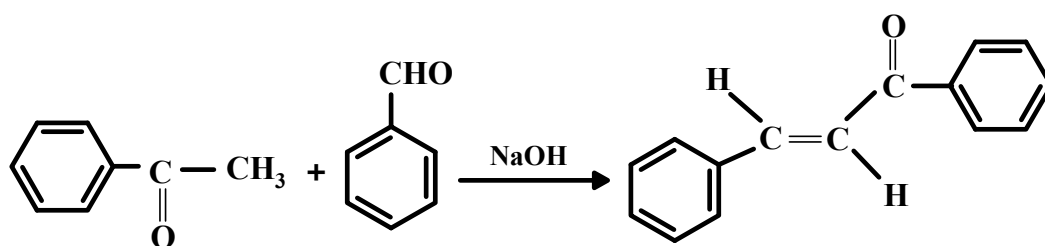
مرحله سوم: محصول حاصل از تراکم آلدولی یک بتا-هیدروکسی آلدئید یا کتون است. این ترکیب‌ها به سرعت آب از دست می‌دهند؛ زیرا منجر به محصولی می‌شوند که پیوند دوگانه ایجاد شده، با گروه کربونیل مزدوج می‌باشد.



در محیط بازی حذف آب به وسیله‌ی حذف هیدروژن آلفا انجام می‌گیرد و یون هیدروکسید دوباره بازیابی می‌شود و محصول با ممانعت فضایی کم‌تر، یعنی آلکن ترانس به دست می‌آید. در ابتدا به نظر می‌رسد برگشت‌پذیری واکنش تراکم آلدولی در مقایسه با انواع واکنش‌های شیمیایی، یک اشکال عمده است؛ اما با کنترل شرایط واکنش می‌توان به محصول مورد نظر دست یافت.

تراکم آلدولی مختلط بین آلدئیدهای آروماتیک و کتون‌ها که در نهایت به حذف آب نیز منجر می‌گردد، تراکم کلایزن-اشمیت نامیده می‌شود.

## ❖ تهیهی ترانس بنزال استوفنون (چالکون)



### روش کار

در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۷ گرم سدیم‌هیدروکسید را در ۲۵ میلی‌لیتر آب حل کنید (بشر را در ظرف یخ قرار دهید). ۱۰ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر استوفنون را به آن بیفزایید و به‌طور مرتب هم بزنید. سپس به آن ۳٫۵ میلی‌لیتر بنزالدهید اضافه کنید و مخلوط را ۱۰ دقیقه هم بزنید تا به تدریج به دمای اتاق برسد. سپس مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، حرارت دهید و به شدت هم بزنید.

بعد از جدا شدن لایه‌ی روغنی زردرنگ، برای تشکیل جسم بلوری، مقداری یخ داخل ظرف واکنش بریزید و به شدت هم بزنید تا بلورها به صورت کامل تشکیل شود. بلورهای بنزال استوفنون را روی صافی جمع‌آوری کنید و با آب سرد شست‌وشو دهید؛ آن‌گاه در اتانول نوبلور نمایید. دمای ذوب جسم خالص ۵۹ درجه‌ی سانتی‌گراد است. بازده‌ی عمل را گزارش کنید و محصول واکنش را تحویل دهید.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش هشتم

۱- در واکنش تراکم آلدولی:

الف) چرا ابتدا استوفنون در حمام یخ قرار می‌گیرد و سپس بنزآلدهید به آرامی به آن افزوده می‌شود؟

ب) چرا در شرایط عادی، خودتراکمی بنزآلدهید بر استوفنون غالب است؟

ج) چند کاتالیزگر بازی برای واکنش تراکم آلدولی را نام ببرید

د) چرا کروتونالدهید ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COH}$ ) در موقعیت گاما ( $\gamma$ ) تراکم آلدولی انجام می‌دهد؟

۲- اگر واکنش به روش زیر انجام شود، با چه اشکالاتی مواجه هستید؟

الف) اگر پیش از ناهار بنزآلدهید و بعد از ناهار استوفنون را به محلول پتاسیم‌هیدروکسید بیفزایید.

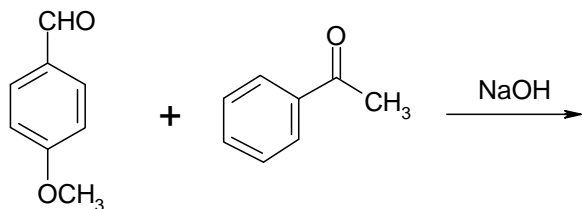
ب) اگر پیش از ناهار استوفنون و بعد از ناهار بنزآلدهید را به محلول پتاسیم‌هیدروکسید بیفزایید.

۳- بیش‌تر واکنش‌های آلی همراه با واکنش‌های جانبی می‌باشند؛ در تهیه‌ی چالکون دو واکنش مهم با تراکم آلدولی رقابت می‌کند. این دو واکنش را نام ببرید.

۴- با توجه به واکنش تراکمی بنزآلدهید و استوفنون در محیط بازی و بهره‌ی ۵۵ درصد، چند گرم بنزآلدهید برای تولید ۱۰ گرم بنزال استوفنون مورد نیاز است؟ چند گرم استوفنون استفاده می‌شود؟

۵- ترکیبی با فرمول  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  دارای دو ایزومر A و B است. ایزومر A در واکنش کانیزارو محصول‌های ۶،۲-دی‌متیل‌پروپانوئیک‌اسید و ۶،۲-دی‌متیل‌پروپان-۱-ال را می‌دهد. ترکیب B در محیط بازی تراکم آلدولی انجام می‌دهد و ۳-هیدروکسی-۲-پروپیل‌هپتانال می‌دهد. ساختار A و B را تعیین نمایید.

۶- در واکنش زیر:



الف) محصول‌های واکنش را در محیط بازی بنویسید.

ب) چرا در حضور یک باز در واکنش ذکرشده، خودتراکمی آنیزآلدهید صورت نمی‌گیرد؟

۷- در واکنش تراکمی استون، استوفنون و سیکلوهگزانون با بنزآلدهید در محیط قلیایی، از لحاظ تجربی و نظری کدام یک سریع‌تر انجام می‌شود؟ چرا؟

۸- چرا پیوندهای دوگانه در ترکیب‌های غیر اشباع مانند گروه کربونیل در تراکم آلدولی شرکت نمی‌کنند؟

۹- در واکنش بنزال استوفنون با واکنش‌گرهای زیر چه محصول‌هایی تشکیل می‌شود:

الف) فنیل‌منیزیم‌برومید و سپس آب و اسید رقیق

ب) دی‌اتیل‌آمین

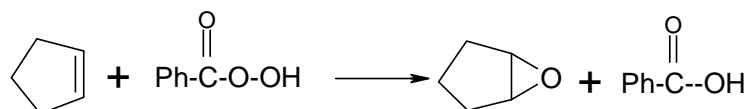
ج) فنیل‌هیدرازین و سپس حلقوی‌شدن با سولفوریک‌اسید

۱۰- الف) در فرایند تبلور مجدد، اگر محصول چالکون به صورت روغنی جدا و سپس جامد شود، چرا درجه‌ی خلوصش کم‌تر است؟

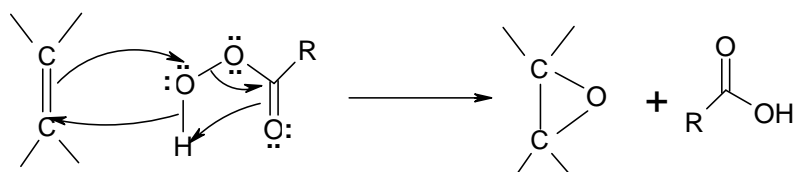
ب) چه روش‌هایی را برای رفع این مشکل پیشنهاد می‌کنید؟

## تهیه اپوکسید

اکسایکلوپروپان‌ها که به اپوکسید معروف هستند، ناجور حلقه‌های سه عضوی و جزء خانواده‌ی اترها می‌باشند. اما وجود حلقه‌ی سه‌عضوی باعث ایجاد ویژگی‌های غیر معمولی در آن‌ها می‌شود؛ به طوری که اپوکسیدها، طبقه‌ی بسیار مهمی از ترکیب‌ها را تشکیل می‌دهند. اپوکسیدها به روش‌های گوناگونی تهیه می‌شوند. اغلب آن‌ها از اکسایش آلکن‌ها به وسیله‌ی پروکسی کربوکسیلیک‌اسیدها مانند پروکسی بنزوئیک‌اسید تهیه می‌شوند. به عنوان مثال:



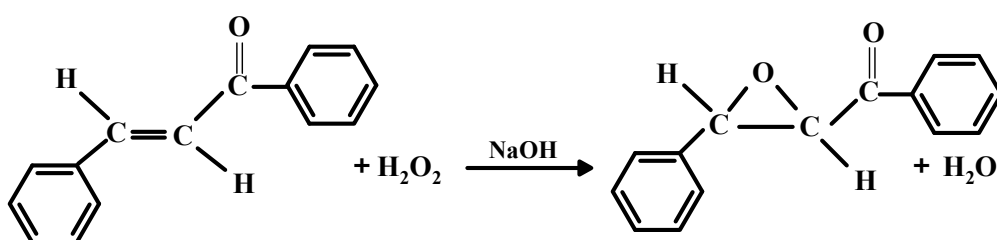
این واکنش چند مرحله‌ای نیست و به صورت هم‌زمان انجام می‌شود و فضاویژه است. سازوکار تشکیل اکسایکلوپروپان در حضور پراکسی کربوکسیلیک‌اسیدها به روش زیر است:



آلکن‌ها در شرایط قلیایی، با هیدروژن پراکسید، اکسایکلوپروپان تشکیل می‌دهند. این واکنش در دو مرحله انجام می‌شود. در این واکنش فضاویژگی وجود ندارد.

ساختار حلقوی در اپوکسیدها، دارای کشش زیادی است؛ بنابراین به آسانی به وسیله‌ی کاتالیزگرهای اسیدی باز می‌شوند. اپوکسیدها برخلاف اترهای معمولی، حتی با بازها می‌توانند گسسته شوند.

## ❖ تهیه ۳-فنیل-۲،۳-اپوکسی-فنیل پروپانون



## روش کار

به ۳ گرم از محصول چالکون (۱،۳-دی‌فنیل پروپانون)، در حدود ۲۰ میلی‌لیتر استون اضافه کنید و مخلوط را هم بزنید تا یکنواخت شود. به محلول حاصل، ۱۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۵ میلی‌لیتر سدیم‌هیدروکسید ۲ مولار بیفزایید. سپس مقادیر اضافی (حدود ۸ میلی‌لیتر) هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد اضافه نمایید. مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق به شدت هم بزنید. سپس آن قدر آب مقطر اضافه کنید تا مخلوط کدر شود (حدود ۶۰ میلی‌لیتر). رسوب حاصل را جمع‌آوری و بازدهی عمل را گزارش کنید. دمای ذوب محصول ۸۸ درجه‌ی سانتی‌گراد است.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش نهم

۱- در واکنش تهیهی اپوکسید:

الف) چرا از مقادیر اضافی هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود؟

ب) نقش متانول و استون در این واکنش چیست؟

ج) چرا سدیم هیدروکسید افزوده می‌شود؟

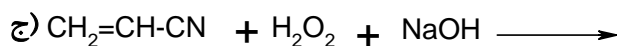
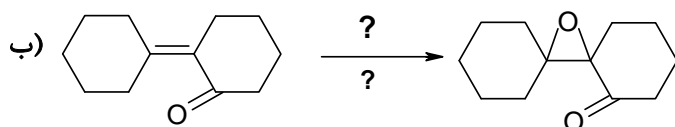
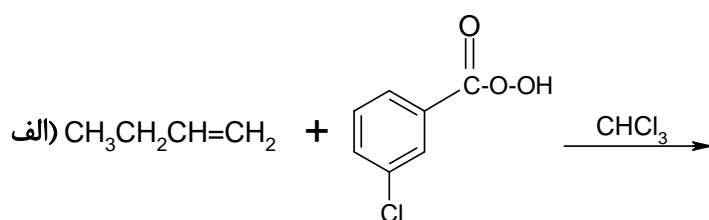
د) چند ترکیب دیگر برای اپوکسید کردن پیوندهای الفینی نام ببرید.

۲- آیا برای تهیهی اپوکسید چالکون، می‌توان از پراسیدها هم استفاده کرد؟ چرا؟

۳- واکنش آلکن‌ها در برابر پراکسی بنزوئیک اسیدها، با افزایش استخلاف R چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید.

۴- سازوکار تهیهی اپوکسید الفین‌ها، به وسیلهی هیدروژن پراکسید در محیط بازی را بنویسید.

۵- واکنش‌های زیر را کامل کنید:



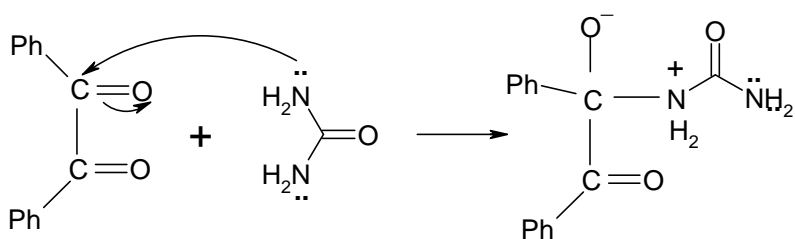


## تهیه یک ترکیب دارویی

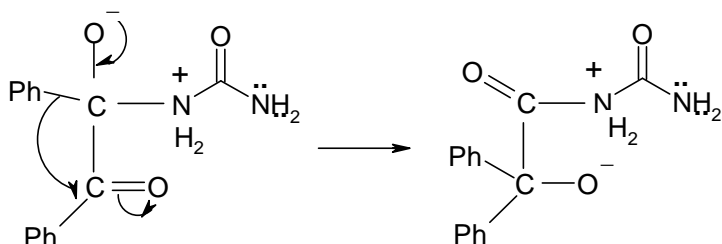
نمک سدیم هیدانتوئین (سدیم دیلانتین) یک داروی ضد تشنج است و در معالجه‌ی بیماری صرع به کار می‌رود. وقتی که بنزیل با اوره و سدیم هیدروکسید حرارت داده شود، واکنش تراکمی و نوآرایی رخ می‌دهد که محصول اصلی آن ۵،۵-دی‌فنیل هیدانتوئین می‌باشد.

سازوکار واکنش تهیه‌ی هیدانتوئین به شرح زیر است:

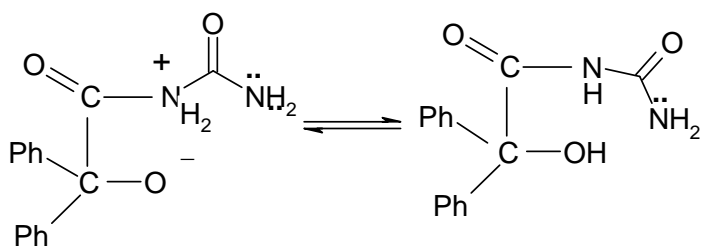
۱- حمله‌ی هسته‌دوستی نیتروژن به گروه کربونیل بنزیل



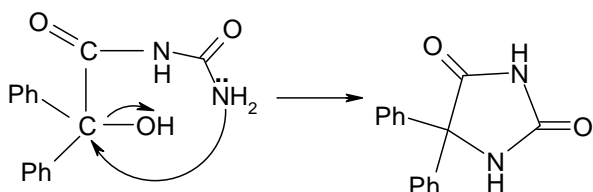
۲- مهاجرت گروه فنیل به موقعیت کربونیل مجاور



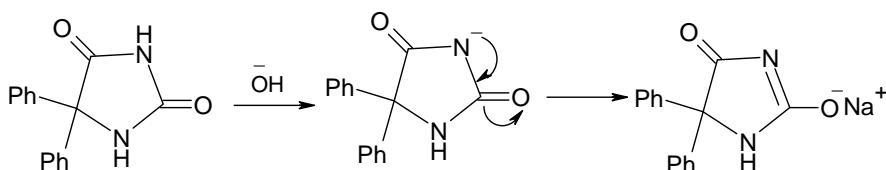
۳- تبادل پروتون



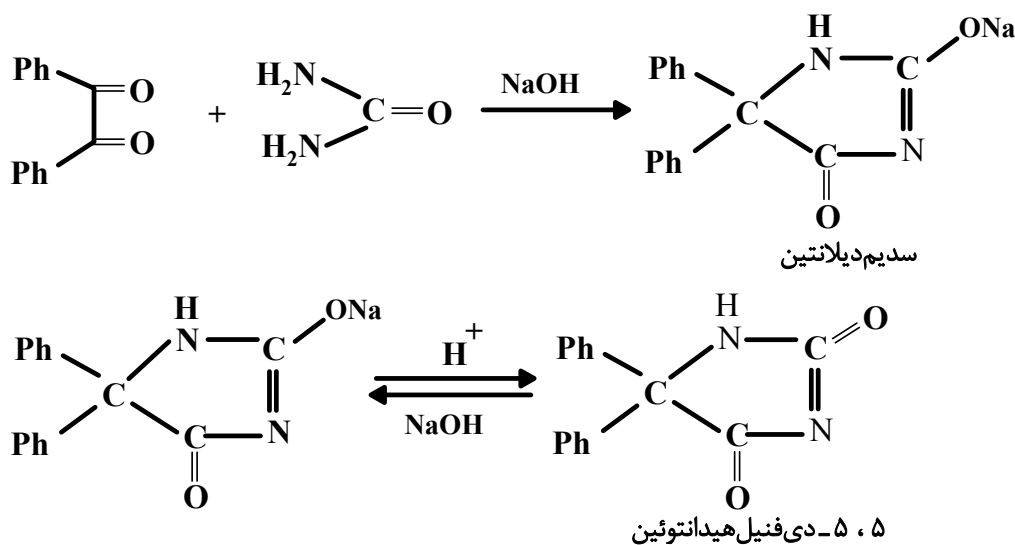
۴- تشکیل آمید حلقوی



۵- تشکیل سدیم دیلانتین



## ❖ تهیه ۵،۵-دی فنیل هیدانتوئین (دیپلانتین)



### روش کار

به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، دو گرم بنزیل، دو گرم اوره، ۲۵ میلی لیتر اتانول، ۱۰ میلی لیتر آب و ۲٫۵ گرم سدیم هیدروکسید اضافه کنید. مخلوط را مرتب هم بزنید و به مدت ۳۰ دقیقه تا ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت دهید. اگر حجم اتانول کم شد، همان مقدار اتانول به بشر بیفزایید. بعد از تمام شدن واکنش، مخلوط را سرد کنید و به آن ۵۰ میلی لیتر آب افزوده و با هیدروکلریک اسید غلیظ اسیدی نمایید. محصول را صاف کنید و با آب به طور کامل بشویید (هیدانتوئین را می توان در اتانول نوبلور کرد). بازدهی محصول را گزارش کنید و آن را تحویل دهید. دمای ذوب محصول ۳۱۰ درجه سانتی گراد می باشد.

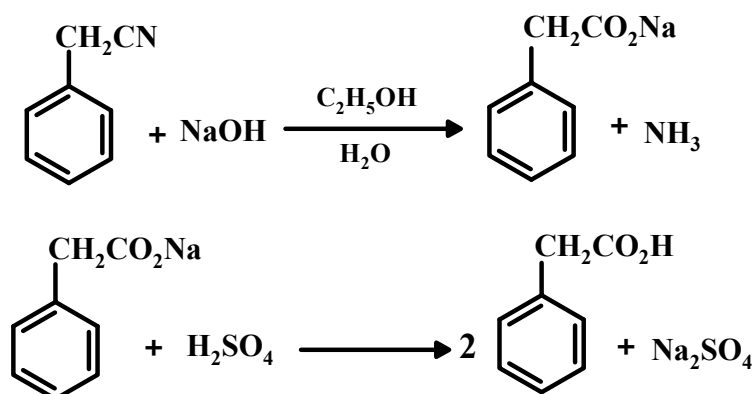
### پرسش های مربوط به آزمایش دهم

- ۱- در واکنش تهیه هیدانتوئین:
  - (الف) چرا به محیط واکنش سدیم هیدروکسید افزوده می شود؟
  - (ب) چرا pH محیط واکنش باید کنترل شود؟
  - (ج) نقش هیدروکلریک اسید در این واکنش چیست؟
  - (د) هر یک از مواد اولیه به چه میزان بر حسب میلی مول اضافه شده است؟
- ۲- سازوکار واکنش تشکیل هیدانتوئین با یک بنزیل نامتقارن را بنویسید.
- ۳- آیا توتومری در محیط اسیدی هم انجام می شود؟ دلایل خود را بیان نمایید.
- ۴- انواع داروهای ضد صرع مشابه داروی فوق را از کتاب های مرجع بیابید و خواص آنها را ذکر کنید.
- ۵- تاریخچه داروی هیدانتوئین را به طور کامل بیان کنید.

## آب کافت (هیدرولیز) نیتریل‌ها

یکی از روش‌های تهیه‌ی کربوکسیلیک‌اسیدها، آب کافت نیتریل‌ها می‌باشد. در اثر آب کافت نیتریل‌ها در اسید یا باز داغ، کربوکسیلیک‌اسید و آمونیاک ایجاد می‌شود. سازوکار این واکنش از طریق حدواسط آمید می‌گذرد و شامل مراحل افزایش و حذف است. به‌طور معمول شرایط آب کافت نیتریل‌ها دشوار است و مستلزم اسید یا باز غیظ و دمای بالا می‌باشد.

### ❖ تهیه‌ی فنیل‌استیک‌اسید (آلفا-تولوئیک‌اسید)



### روش کار

در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۵ میلی‌لیتر بنزیل‌سیانید، ۶ گرم سدیم‌هیدروکسید، ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و ۴۰ میلی‌لیتر آب اضافه نمایید و بالن را به یک خنک‌کننده مجهز کنید. مخلوط را به مدت دو ساعت تقطیر برگشتی نمایید. سپس مخلوط را به یک ارلن منتقل کرده، با سولفوریک‌اسید ۳۰ درصد، اسیدی کنید. ارلن را در حمام یخ قرار دهید تا فنیل‌استیک‌اسید رسوب کند. محصول را صاف کنید و بازدهی آن را گزارش دهید. دمای ذوب محصول ۷۷ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد.

### پرسش‌های مربوط به آزمایش یازدهم

- ۱- سازوکار آب کافت نیتریل‌ها در محیط اسیدی و بازی را مقایسه کنید.
- ۲- چرا باید مخلوط واکنش را بعد از افزودن اسید، سرد کرد؟
- ۳- اگر بازدهی واکنش از صد درصد بیش‌تر شود، علت چیست؟
- ۴- عامل محدودکننده در این واکنش را مشخص کنید. چرا؟
- ۵- اگر در آب کافت نیتریل‌ها، از سولفوریک‌اسید ۹۶ درصد استفاده شود، در مرحله‌ی آمید متوقف می‌شود. چرا؟
- ۶- چرا پیوند  $\text{C} \equiv \text{N}$  در نیتریل‌ها مشابه پیوند سه‌گانه در آلکین‌ها می‌باشد؟
- ۶- در اثر کاهش نیتریل‌ها چه محصول‌هایی ایجاد می‌شود؟ سازوکار آن را بررسی کنید.

## آزمایش دوازدهم

## تبدیل ایزومری

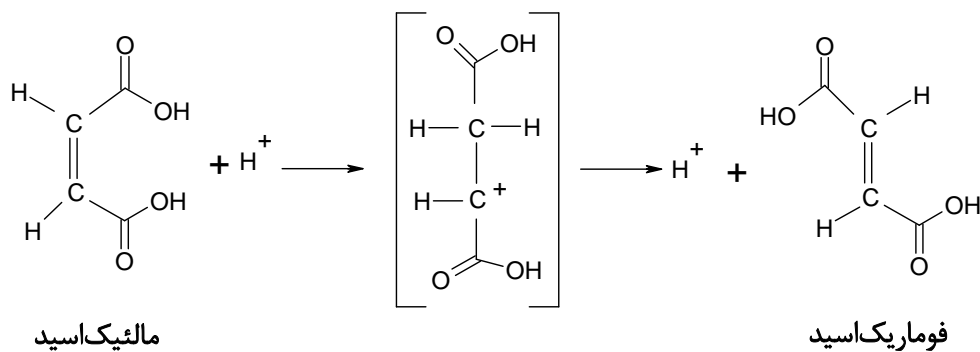
اغلب ترکیب‌هایی که دارای پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن هستند، به صورت دو ایزومر سیس و ترانس وجود دارند؛ از جمله مالتیک‌اسید و فوماریک‌اسید که ایزومرهای دی‌کربوکسیلیک‌اسید می‌باشند. با توجه به آزمایش‌های ساده‌ای که در مورد تبدیل مالتیک‌اسید به فوماریک‌اسید، با شناساگرهای متفاوت انجام شده، اطلاعاتی درباره‌ی سازوکار ایزومری‌شدن پیوند کربن-کربن به‌دست آمده است.

چندین سازوکار در مورد تبدیل ایزومر سیس به ترانس مورد بررسی قرار گرفته است که چند مورد از آن‌ها در این قسمت بیان می‌شود:

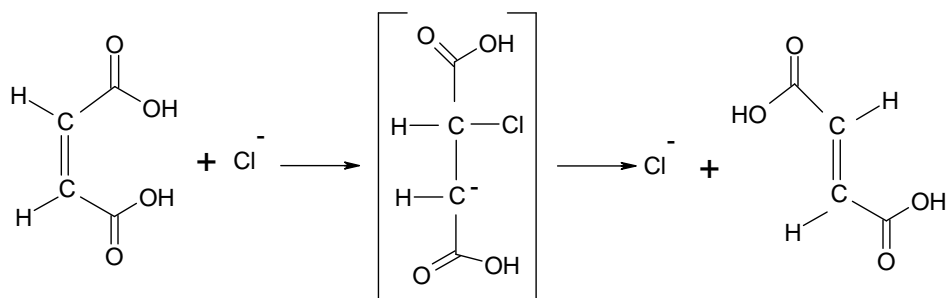
۱- تبدیل حرارتی: پیوند  $\pi$  شکسته می‌شود، دوران صورت می‌گیرد و دوباره پیوند  $\pi$  تشکیل می‌شود.

۲- تبدیل نورشیمیایی: مالتیک‌اسید نور فرابنفش را جذب می‌کند و برانگیخته می‌شود. دوران صورت می‌گیرد و فوماریک‌اسید برانگیخته به‌دست می‌آید. فوماریک‌اسید برانگیخته به حالت پایه باز می‌گردد.

۳- افزایش الکترون‌دوستی: با افزایش  $H^+$  به پیوند دوگانه، چرخش حول پیوند ساده آسان می‌شود.



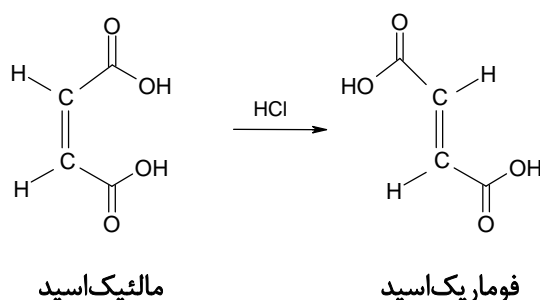
۴- افزایش هسته‌دوستی: افزایش یون  $Cl^-$  (آنیون اسید) به مالتیک‌اسید، اجازه می‌دهد که حول پیوند ساده دوران کند. حذف یک مولکول اسید از چنین ترکیبی، به تشکیل محصولی که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است، منجر می‌شود.



۵- اثر کاتالیزگری فلزهای سنگین: شاید حضور مقادیر ناچیزی از فلزهای سنگین در هیدروکلریک‌اسید تبدیل ایزومر سیس به ترانس را کاتالیز می‌کند.

با توجه به شرایط واکنش، کدام یک از سازوکارهای واکنش ایزومری شدن قابل قبول است؟

## ❖ تهیهی فوماریک اسید از مالئیک اسید



### روش کار ۱

پنج لوله‌ی آزمایش را شماره‌گذاری کنید. مقادیر تعیین‌شده از مالئیک اسید و آمونیوم کلرید را طبق جدول زیر اضافه نمایید (به دلیل آزاد شدن مقدار زیادی هیدروکلریک اسید از لوله‌ی آزمایش شماره‌ی ۴، آزمایش را در زیر هود انجام دهید).

شماره‌ی لوله	گرم اسید آلی	گرم آمونیوم کلرید	حلال (۳ میلی‌لیتر)
۱	یک گرم مالئیک اسید	۰	HCl : H <sub>2</sub> O ۲:۱
۲	یک گرم مالئیک اسید	۰	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O ۲:۱
۳	یک گرم مالئیک اسید	۱	H <sub>2</sub> O ۳
۴	یک گرم مالئیک اسید	۱	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O ۲:۱

لوله‌های آزمایش را در یک بشر آب جوش قرار دهید و هم بزنید تا محتویات آن حل شود. ۲۰ دقیقه لوله‌های آزمایش را حرارت دهید و مشاهدات خود را به دقت یادداشت کنید. اگر در یک یا چند لوله‌ی آزمایش جامدی به دست آمد، لوله‌ی آزمایش را سرد کنید و رسوب را آن را صاف نمایید. رسوب به دست آمده را با آب مقطر شست‌وشو دهید و خشک کنید. دمای ذوب آن را اندازه‌گیری و با دمای ذوب ترکیب‌های زیر مقایسه کنید.

نام ترکیب	دمای ذوب
L- مالئیک اسید	۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد
DL- مالئیک اسید	۱۲۹ درجه‌ی سانتی‌گراد
مالئیک اسید	۱۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد
فوماریک اسید	۳۰۲ درجه‌ی سانتی‌گراد
L- کلروسوکسینیک اسید	۱۷۶ درجه‌ی سانتی‌گراد
DL- کلروسوکسینیک اسید	۱۵۴ درجه‌ی سانتی‌گراد

## روش کار ۲

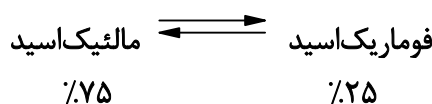
۷ گرم مالئیک اسید را در ۱۰ میلی لیتر آب حل کنید. ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ را در زیر هود به آن بیفزایید و مخلوط را تا دمای جوش حرارت دهید. بلورهای فوماریک اسید به سرعت در محلول داغ تشکیل می شوند. بعد از سرد شدن، رسوب را صاف کنید و در سه مرحله با ۵ میلی لیتر آب مقطر شست و شو دهید. رسوب را در هیدروکلریک اسید یک نرمال نوبلور کنید. محصول را خشک و دمای ذوب آن را تعیین نمایید.

## مقایسه‌ی خاصیت اسیدی مالئیک اسید و فوماریک اسید

۰٫۵ گرم مالئیک اسید را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل کنید. محلول حاصل را در سه لوله‌ی آزمایش (در هر سه به مقدار مساوی) بریزید. در لوله‌ی آزمایش شماره‌ی یک مقدار کمی سدیم کربنات، لوله‌ی آزمایش شماره‌ی دو، یک قطعه‌ی نوار منیزیم و در لوله‌ی سوم کاغذ pH قرار دهید و نتایج را یادداشت کنید. آزمایش‌های ذکر شده را با فوماریک اسید نیز انجام دهید و نتایج را با یکدیگر مقایسه کنید.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش دوازدهم

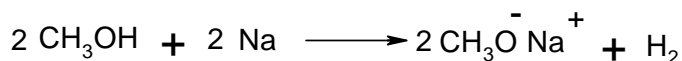
- ۱- نوآرایی این واکنش را به دقت بنویسید.
- ۲- در این واکنش نقش اسید مهم است یا نقش هسته‌دوست؟ علت را به طور کامل شرح دهید.
- ۳- مالئیک اسید و فوماریک اسید را از نظر دمای ذوب و جوش با هم مقایسه کنید؟
- ۴- الف) قدرت اسید ( $K_1$ ) کدام اسید بیش تر است؟ چرا؟  
ب) قدرت اسید ( $K_2$ ) کدام اسید بیش تر است؟ چرا؟  
ج) آب‌گیری کدام یک از اسیدها راحت تر است؟ چرا؟
- ۵- اگر ۰٫۵ گرم آمونیوم کلرید و ۳ میلی لیتر سولفوریک اسید ۶ نرمال، به یک گرم مالئیک اسید اضافه شود، فوماریک اسید تشکیل می‌شود؟ در مورد جواب خود توضیح دهید.
- ۶- کدام یک از اسیدهای زیر برای تبدیل مالئیک اسید به فوماریک اسید بهتر عمل می‌کند؟ چرا؟  
الف) HCl      ب) HBr      ج) HI      د)  $H_2SO_4$
- ۷- هرگاه محلول آبی هر یک از ایزومرهای مالئیک اسید و فوماریک اسید در معرض تابش اشعه‌ی فرابنفش قرار گیرد، مخلوط تعادلی به نسبت‌های زیر به دست می‌آید. دلیل خود را بیان نمایید.



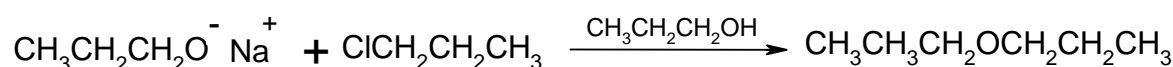
- ۸- برای تعیین دمای ذوب فوماریک اسید چه مشکلی وجود دارد؟
- ۹- چند روش دستگاهی برای شناسایی ایزومرهای مالئیک اسید و فوماریک اسید نام ببرید.
- ۱۰- انواع ایزومری را شرح دهید. ایزومرهای مالئیک اسید و فوماریک اسید جزء کدام دسته از ایزومرها هستند؟

## واکنش ویلیامسون

الکل‌ها، اسیدهای ضعیفی هستند که با فلزهای فعال ترکیب شده، آلوکسید تولید می‌کنند. آلوکسیدها هسته‌دوست‌های بسیار عالی می‌باشند که برای تهیه‌ی اترها استفاده می‌شوند.

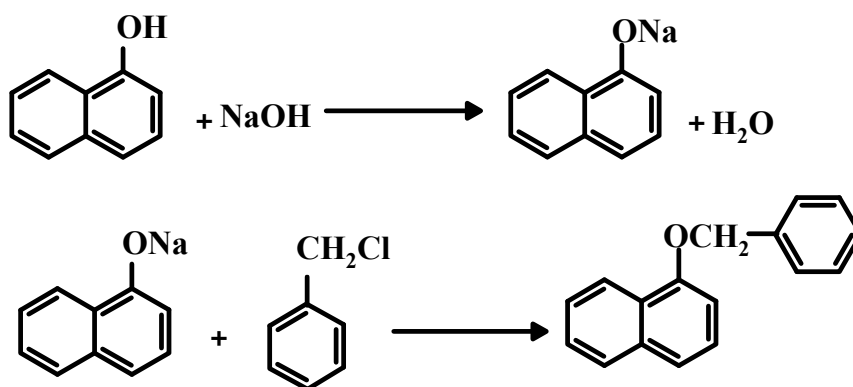


واکنش یک آلوکسید با یک هالوآلکان نوع اول یا یک استرسولفانات تحت شرایط واکنش جانشینی هسته‌دوستی دومولکولی ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )، تولید اتر می‌کند و به روش تهیه‌ی اتر ویلیامسون مشهور است.



از طریق واکنش ویلیامسون، می‌توان اترهای دارای یک گروه آروماتیک متصل به اکسیژن را تهیه کرد.

## ❖ تهیه‌ی آلفا-نفتیل-بنزیل اتر

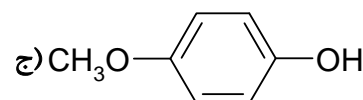
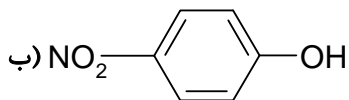
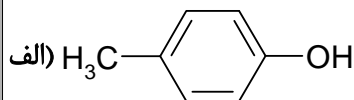


## روش کار

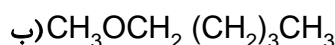
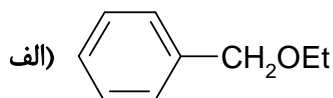
در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۳ گرم سدیم‌هیدروکسید، ۲۰ میلی‌لیتر آب، ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و ۳ گرم بتا-نفتول بیفزایید و آن قدر هم بزنید تا مخلوط یکنواختی به‌دست آید. آن‌گاه ۳ میلی‌لیتر بنزیل کلرید را به بالن اضافه کنید و به مدت نیم‌ساعت تقطیر برگشتی نمایید. سپس آن را داغ داغ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب سرد بریزید. این محلول را با سدیم‌هیدروکسید ۱۰ درصد نسبت به فنل‌فتالین، قلیایی کنید و به شدت هم بزنید. بنزیل-آلفا-نفتیل اتر به‌دست آمده را صاف و آن را در مخلوط آب و اتانول نوبلور کنید. بازدهی محصول را محاسبه نمایید. دمای ذوب جسم ۱۰۲ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد.

## پرسش‌های مربوط به آزمایش سیزدهم

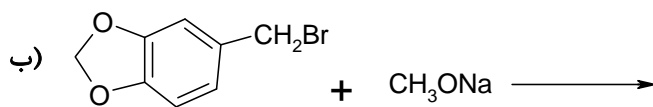
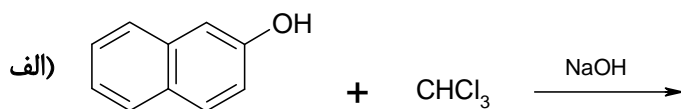
- ۱- اگر به جای آلفا- نفتول از الکل استفاده شود، چه تفاوتی می‌کند؟  
 ۲- چرا سدیم‌هیدروکسید در این واکنش استفاده می‌شود؟  
 ۳- در مورد انتخاب هسته‌دوست و الکترون‌دوست در این واکنش، توضیح کافی ارائه دهید.  
 ۴- ترتیب سرعت واکنش ترکیب‌های زیر را با اتیل‌یدید مشخص کنید.



۵- مواد اولیه برای تهیه اترهای زیر را مشخص نمایید.



۶- واکنش‌های زیر را کامل نمایید:



- ۷- چرا در واکنش ویلیامسون، از هالوآلکان‌های نوع دوم و سوم استفاده نمی‌شود؟  
 ۸- ترتیب سرعت الکل‌های نوع اول، دوم و سوم در واکنش ویلیامسون چگونه است؟  
 ۹- آیا واکنش ویلیامسون برای تهیه اترهای حلقوی کاربرد دارد؟  
 ۱۰- تاریخچه واکنش ویلیامسون را بیان کنید.

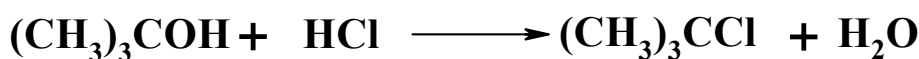


## آزمایش چهاردهم

# واکنش جانشینی هسته‌دوستی یک‌مولکولی

آلکیل‌هالیدها با روش‌ها و شناساگرهای گوناگونی تهیه می‌شوند. هالوژن‌دار کردن مستقیم آلکان‌ها برای ایجاد آلکیل‌کلرید و برمید، موجب تشکیل مخلوطی از ایزومرها می‌شود که جدا کردن آن با تجهیزات آزمایشگاهی معمولی مشکل است. تهیهی آلکیل‌هالیدها به‌وسیله‌ی واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی امکان‌پذیر است. دو سازوکار برای این‌گونه واکنش‌ها وجود دارد. واکنش جانشینی هسته‌دوستی یک‌مولکولی ( $S_N1$ ) و دومولکولی ( $S_N2$ ).

## ❖ تهیهی ترشیو-بوتیل‌کلرید



### روش کار

۱۰ میلی‌لیتر ترشیو-بوتیل‌الکل را در یک قیف جداکننده بریزید. سپس ۴۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید غلیظ را، به آرامی به قیف جداکننده اضافه نمایید. قیف جداکننده را چرخانده تا لایه‌ها مخلوط شوند. دهانه‌ی قیف را بسته، به مدت ۲-۳ دقیقه آن را به‌شدت تکان دهید. درپوش را بردارید تا فشار داخل قیف کم شود. دوباره درپوش قیف را بسته، به مدت ۱۰ دقیقه به شدت تکان دهید. قیف را در محل مناسبی قرار دهید و بگذارید تا لایه‌های آلی و آبی جدا شود (درپوش قیف را بردارید). لایه‌ی آلی و آبی را جدا کنید. لایه آلی را با دو مرحله استخراج، هر بار با ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۵ درصد سدیم‌بی‌کربنات بشویید (در هر بار شست‌وشو و تکان دادن قیف به خروج گاز توجه داشته باشید). لایه‌ی آلی را به‌وسیله‌ی ۲ گرم کلسیم‌کلرید، به مدت ۱۰ دقیقه خشک نمایید. بازدهی واکنش را گزارش کنید.

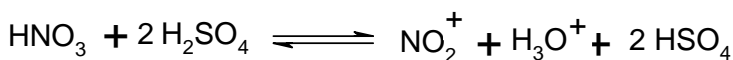
### پرسش‌های مربوط به آزمایش چهاردهم

- ۱- در شستن ترشیو-بوتیل‌کلرید با محلول سدیم‌بی‌کربنات، چرا محلول باید در حال جوشیدن باشد؟
- ۲- فعالیت نسبی ایزوبوتیل‌کلرید در واکنش‌های الف)  $S_N1$  ب)  $S_N2$  چگونه است؟
- ۳- آیا  $n$ -بوتیل‌الکل می‌تواند مانند ترشیو-بوتیل‌الکل تنها با تکان دادن با هیدروکلریک‌اسید غلیظ به کلریدهای مربوطه تبدیل شود؟ توضیح دهید.
- ۴- سازوکار واکنش تهیهی ترشیو-بوتیل‌کلرید را شرح دهید.
- ۵- شرایط واکنش‌های  $S_N1$  و  $S_N2$  را با هم مقایسه کنید.
- ۶- با مراجعه به کتاب‌های مرجع، روش تهیهی  $n$ -بوتیل‌برمید را بنویسید.

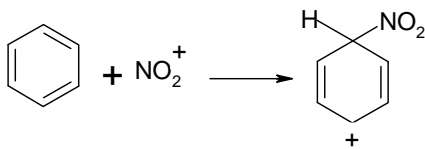
## آزمایش پانزدهم

## واکنش جانشینی الکترون دوستی

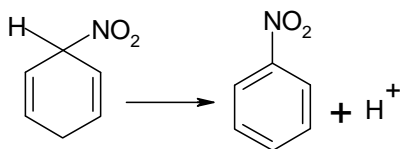
نیترودار کردن (نیتراسیون) یکی از مهم ترین مثال های مربوط به واکنش های جانشینی الکترون دوستی دومولکولی ( $S_E2$ ) می باشد. ترکیب های آروماتیک دارای گروه نیترو، واسطه های مهمی برای تهیه آمین ها هستند. واکنش های نیترودار کردن توسط نیتریک اسید خالص، مخلوطی از نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ، و مخلوط هایی از نیتریک اسید و استیک اسید بدون آب یا انیدرید استیک انجام می شود. فرایند نیترودار کردن به وسیله عامل  $NO_2^+$  (یون نیترونیوم) انجام می شود. برای به دست آوردن این عامل، از مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ استفاده می شود:



یون نیترونیوم به سیستم آروماتیک حمله می کند:

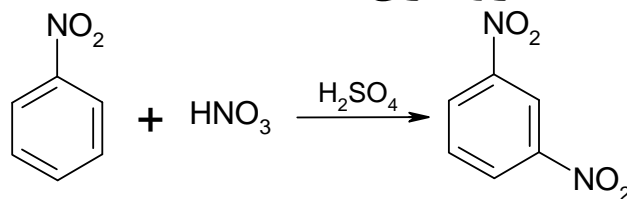


سپس حذف سریع پروتون انجام می شود و مشتق نیترو تهیه می گردد:



نیترودار کردن واکنش برگشت پذیری نمی باشد. اگرچه حضور گروه نیترو با اثر کشندگی الکترون، باعث غیرفعال شدن حلقه نسبت به واکنش های استخلافی الکترون دوستی می شود، ولی فعالیت را برای واکنش های استخلافی هسته دوستی در موقعیت ارتو و پارا به وجود می آورد.

## ❖ تهیه متادی نیتروبنزن



## روش کار

در یک ارلن، ۷۰ میلی لیتر سولفوریک اسید بریزید و به آن ۵ میلی لیتر نیتریک اسید به آرامی بیفزایید. درجهی حرارت نباید بالا برود. سپس ۵ گرم نیتروبنزن را به تدریج به ارلن اضافه نمایید (نیتروبنزن با پوست تماس پیدا نکند). بالن را در زیر هود به مدت نیم ساعت گرم کنید (با حمام بخار آب) و مرتب به هم بزنید. سپس آن را سرد کرده، وارد یخ کنید. محصول را صاف نموده، خشک نمایید. دمای ذوب متا-دی نیتروبنزن ۹۰ درجهی سانتی گراد است. بازده را گزارش کنید.

## پرسش های مربوط به آزمایش پانزدهم

- ۱- لایه ی آلی و آبی در این واکنش، شامل چه ترکیب هایی است؟
- ۲- هنگام نیترو شدن مواد زیر، گروه نیترو وارد شونده در چه موقعیتی قرار می گیرد؟  
الف) فنل      ب) استانیلید      ج) تولوئن      د) بنزآلدهید
- ۳- گروه های الکترون کشنده و الکترون دهنده چه اثری در واکنش نیترو شدن دارند؟
- ۴- از احیاء نیتروبنزن در حضور اسیدها چه ترکیبی تهیه می شود؟

# Fluka

# Hazardous Products

### Risk Phrases

- R 1 Explosive when dry.
- R 2 Risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition.
- R 3 Extreme risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition.
- R 4 Forms very sensitive explosive metallic compounds.
- R 5 Heating may cause an explosion.
- R 6 Explosive with or without contact with air
- R 7 May cause fire.
- R 8 Contact with combustible material may cause fire.
- R 9 Explosive when mixed with combustible material.
- R 10 Flammable.
- R 11 Highly flammable.
- R 12 Extremely flammable.
- R 14 Reacts violently with water.
- R 15 Contact with water liberates extremely flammable gases
- R 16 Explosive when mixed with oxidizing substances.
- R 17 Spontaneously flammable in air
- R 18 In use, may form flammable/explosive vapour-air mixture.
- R 19 May form explosive peroxides.
- R 20 Harmful by inhalation.
- R 21 Harmful in contact with skin.
- R 22 Harmful if swallowed.
- R 23 Toxic by inhalation.
- R 24 Toxic in contact with skin.
- R 25 Toxic if swallowed.
- R 26 Very toxic by inhalation.
- R 27 Very toxic in contact with skin.
- R 28 Very toxic if swallowed.
- R 29 Contact with water liberates toxic gas.
- R 30 Can become highly flammable in use.
- R 31 Contact with acids liberates toxic gas.
- R 32 Contact with acids liberates very toxic gas.
- R 33 Danger of cumulative effects.
- R 34 Causes burns.
- R 35 Causes severe burns.
- R 36 Irritating to eyes.
- R 37 Irritating to respiratory system.
- R 38 Irritating to skin.
- R 39 Danger of very serious irreversible effects.
- R 40 Possible risk of irreversible effects.
- R 41 Risk of serious damage to eyes.
- R 42 May cause sensitization by inhalation.
- R 43 May cause sensitization by skin contact
- R 44 Risk of explosion if heated under confinement.
- R 45 May cause cancer
- R 46 May cause heritable genetic damage.
- R 48 Danger of serious damage to health by prolonged exposure.
- R 49 May cause cancer by inhalation.
- R 50 Very toxic to aquatic organisms.
- R 51 Toxic to aquatic organisms.
- R 52 Harmful to aquatic organisms.
- R 53 May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
- R 54 Toxic to flora
- R 55 Toxic to fauna
- R 56 Toxic to soil organisms.
- R 57 Toxic to bees.
- R 58 May cause long-term adverse effects in the environment.
- R 59 Dangerous for the ozone layer.
- R 60 May impair fertility.
- R 61 May cause harm to the unborn child.
- R 62 Possible risk of impaired fertility
- R 63 Possible risk of harm to the unborn child.
- R 64 May cause harm to breastfed babies.

### Combination Risk Phrases

- R 14/15 Reacts violently with water liberating extremely flammable gases.
- R 15/29 Contact with water liberates toxic, extremely flammable gas.
- R 20/21 Harmful by inhalation and in contact with skin
- R 20/22 Harmful by inhalation and if swallowed.
- R 20/21/22 Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 21/22 Harmful in contact with skin and if swallowed.
- R 23/24 Toxic by inhalation and in contact with skin,
- R 23/25 Toxic by inhalation and if swallowed.
- R 23/24/25 Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 24/25 Toxic in contact with skin and if swallowed.
- R 26/27 Very toxic by inhalation and in contact with skin.
- R 26/28 Very toxic by inhalation and if swallowed.
- R 26/27/28 Very toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 27/28 Very toxic in contact with skin and if swallowed.
- R 36/37 Irritating to eyes and respiratory system.
- R 36/38 Irritating to eyes and skin.
- R 36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin.
- R 37/38 Irritating to respiratory system and skin.
- R 39/23 Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation.
- R 39/24 Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin.
- R 39/25 Toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed.
- R 39/23/24 Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and in contact with skin.
- R 39/23/25 Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed.
- R 39/24/25 Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed.
- R 39/23/24/25 Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 39/26 Very toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation.
- R 39/27 Very toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin.
- R 39/28 Very toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed.
- R 39/26/27 Very toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and in contact with skin.
- R 39/26/28 Very toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed.
- R 39/27/28 Very toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed.
- R 39/26/27/28 Very toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 40/20 Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation.
- R 40/21 Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin.
- R 40/22 Harmful: possible risk of irreversible effects if swallowed.

- R 40/20/21 Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and in contact with skin.
- R 40/20/22 Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and if swallowed
- R 40/21/22 Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin and if swallowed.
- R 40/20/21/22 Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 42/43 May cause sensitization by inhalation and skin contact.
- R 48/20 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation.
- R 48/21 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin
- R 48/22 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed.
- R 48/20/21 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin
- R 48/20/22 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed.
- R 48/21/22 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed.
- R 48/20/21/22 Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 48/23 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation.
- R 48/24 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin.
- R 48/25 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed.
- R 48/23/24 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin.
- R 48/23/25 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed.
- R 48/24/25 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed.
- R 48/23/24/25 Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, in contact with skin and if swallowed.
- R 50/53 Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
- R 51/53 Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
- R 52/53 Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment.

## Safety Phrases (S)

### Safety phrases (S)

S 1 ■ Keep locked up.	S 23 ■ Do not breathe gas/fumes/vapour/spray.	S 43.2 □ water or powder extinguisher.	S 3/8/14.5 □ acids.
S 2 ■ Keep out of reach of children.	S 23.1 □ Do not breathe gas.	S 43.3 □ powder extinguisher - never use water.	S 3/9/14.6 □ alkalis
S 3 ■ Keep in a cool place.	S 23.2 □ Do not breathe vapour.	S 43.4 □ CO <sub>2</sub> - never use water.	S 3/9/14.7 □ metals.
S 4 ■ Keep away from living quarters.	S 23.3 □ Do not breathe spray.	S 43.5 □ halons - never use water.	S 3/9/14.8 □ oxidizing and acidic substances.
S 5 ■ Keep contents under ...	S 23.4 □ Do not breathe fumes.	S 43.6 □ sand - never use water.	S 3/9/14/49 ■ Keep only in the original container in a cool, well-ventilated place away from...
S 5.1 □ water	S 23.5 □ Do not breathe vapour/spray.	S 43.7 □ metal fire powder - never use water.	S 3/9/14.1/49 reducing agents, heavy metal compounds, acids and alkalis.
S 5.2 □ petroleum.	S 24 ■ Avoid contact with skin.	S 43.8 □ sand, CO <sub>2</sub> or powder extinguisher - never use water.	S 3/9/14.2/49 □ oxidizing and acidic substances as well as heavy metal compounds.
S 6 ■ Keep under.	S 25 ■ Avoid contact with eyes.	S 44 ■ If you feel unwell, seek medical advice (show the label where possible).	S 3/9/14.3/49 □ iron.
S 6.1 □ nitrogen.	S 26 ■ In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.	S 45 ■ In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show the label where possible).	S 3/9/14.4/49 □ water and alkalis.
S 6.2 □ argon.	S 27 ■ Take off immediately all contaminated clothing.	S 46 ■ If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label.	S 3/9/14.5/49 □ acids.
S 6.3 □ CO <sub>2</sub> .	S 28 ■ After contact with skin, wash immediately with plenty of.	S 47 ■ Keep at temperature not exceeding... °C (to be specified by the manufacturer).	S 3/9/14.6/49 □ alkalis
S 7 ■ Keep container tightly closed	S 28.1 □ water.	S 48 ■ Keep wetted with...	S 3/8/14.7/49 □ metals.
S 8 ■ Keep container dry.	S 28.2 □ water and soap.	S 49 ■ Keep only in the original container.	S 3/9/14.8/49 □ oxidizing and acidic substances.
S 9 ■ Keep container in a well ventilated place.	S 28.3 □ water and soap, if possible also with polyethylene glycol 400	S 50 ■ Do not mix with...	S 3/9/49 ■ Keep only the original container in a cool well-ventilated place.
S 12 ■ Do not keep the container sealed	S 28.4 □ polyethylene glycol 300 and ethanol (2:1) followed by plenty of water and soap	S 50.1 □ acids.	S 3/14 ■ Keep in a cool place away from ...
S 13 ■ Keep away from food, drink and animal feeding stuffs	S 28.5 □ polyethylene glycol 400	S 50.2 □ alkalis.	S 3/14.1 □ reducing agents, heavy metal compounds, acids and alkalis.
S 14 ■ Keep away from.	S 28.6 □ polyethylene glycol 400, then rinse with plenty of water.	S 50.3 □ strong acids, strong bases, non-ferrous metals or their salts.	S 3/14.2 □ oxidizing and acidic substances as well as heavy metal compounds.
S 14.1 □ reducing agents, heavy metal compounds, acids and alkalis	S 28.7 □ water and acidic soap.	S 51 ■ Use only in well ventilated areas.	S 3/14.3 □ iron.
S 14.2 □ oxidizing and acidic substances as well as heavy metal compounds	S 29 ■ Do not empty into drains.	S 52 ■ Not recommended for interior use on large surface areas.	S 3/14.4 □ water and alkalis.
S 14.3 □ iron.	S 30 ■ Never add water to this product.	S 53 ■ Avoid exposure - obtain special instructions before use.	S 3/14.5 □ acids.
S 14.4 □ water and alkalis.	S 33 ■ Take precautionary measures against static discharges.	<b>Combination of S-phrases</b>	
S 14.5 □ acids.	S 34 ■ Avoid shock and friction.	S 1/2 ■ Keep locked up and out of reach of children.	S 3/14.6 □ alkalis.
S 14.6 □ alkalis.	S 35 ■ This material and its container must be disposed of in a safe way.	S 3/7/9 ■ Keep container tightly closed in a cool, well-ventilated place.	S 3/14.7 □ metals.
S 14.7 □ metals	S 36 ■ Wear suitable protective clothing.	S 3/9 ■ Keep in a cool, well-ventilated place.	S 3/14.8 □ oxidizing and acidic substances.
S 14.8 □ oxidizing and acidic substances.	S 37 ■ Wear suitable gloves.	S 3/9/14 ■ Keep in a cool, well-ventilated place away from...	S 7/8 ■ Keep container tightly closed and dry.
S 14.9 □ flammable organic substances.	S 38 ■ In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment.	S 3/9/14.1 □ reducing agents, heavy metal compounds, acids and alkalis.	S 7/9 ■ Keep container tightly closed and in a well-ventilated place.
S 14.10 □ acids, reducing agents and flammable material	S 39 ■ Wear eye/face protection.	S 3/9/14.2 □ oxidizing agents and acidic substances as well as heavy metal compounds.	S 20/21 ■ When using do not eat, drink or smoke.
S 14.11 □ flammable material	S 40 ■ Clean floor and all contaminated objects with plenty of...	S 3/9/14.3 □ iron.	S 24/25 ■ Avoid contact with skin and eyes
S 15 ■ Keep away from heat	S 40.1 □ water	S 3/9/14.4 □ water and alkalis.	S 36/37 ■ Wear suitable protective clothing and gloves
S 16 ■ Keep away from sources of ignition - No smoking.	S 41 ■ In case of fire and/or explosion do not breathe fumes	S 3/9/14.5 □ acids.	S 36/37/39 ■ Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
S 17 ■ Keep away from combustible material	S 42 ■ During fumigation/spraying wear suitable respiratory equipment (appropriate wording to be specified by the manufacturer)	S 3/9/14.6 □ alkalis.	S 36/39 ■ Wear suitable protective clothing and eye/face protection.
S 18 ■ Handle and open container with care	S 43 ■ In case of fire, use...	S 3/9/14.7 □ metals.	S 37/39 ■ Wear suitable gloves and eye/face protection.
S 20 ■ When using do not eat or drink	S 43.1 □ water.	S 3/9/14.8 □ oxidizing and acidic substances.	S 47/49 ■ Keep only in the original container at temperature not exceeding... °C (to be specified by the manufacturer)
S 21 ■ When using do not smoke			
S 22 ■ Do not breathe dust.			

### Typical Product Entry

1 **Formamide**

2 ... Amid C<sub>1</sub>

3 HCONH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>NO M<sub>r</sub> 45.04 [75-12-7] BRN 505995

4 EC No 2008420

5

6

7

8

10 **47671 BioChemika MicroSelect for molecular biology: >99.0% (T)**

11 **Fluka**

12

13

pH (1 M in H <sub>2</sub> O, 25°C)	7-9	Residue on ignition	≤0.1%	Li	≤0.0001%
Solubility (10 M in H <sub>2</sub> O, 20°C)		50 mg/ml H <sub>2</sub> O, 70°C		Mg	≤0.0001%
Mp	2-3°C	D <sub>20</sub>	1.133 g/ml	Mn	≤0.0001%
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>			1.447	Mo	≤0.0001%
Insoluble matter			passes filter test	Na	≤0.002%
DNases, RNases			none detected	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	≤0.01%
Proteases, Phosphatases			none detected	Ni	≤0.0001%
Chloride (Cl)	≤0.0001%	Ca	≤0.0005%	Pb	≤0.0001%
Sulfate (SO <sub>4</sub> )	≤0.001%	Cd	≤0.0001%	Sr	≤0.0001%
Ag	≤0.0005%	Co	≤0.0001%	Tl	≤0.0005%
Al	≤0.0001%	Cr	≤0.0001%	Zn	≤0.0001%
As	≤0.0001%	Cu	≤0.0001%	Absorption	10 M in H <sub>2</sub> O
Ba	≤0.0001%	Fe	≤0.0001%	λ(nm): 260	A <sub>260</sub> : 0.4
Bi	≤0.0001%	K	≤0.002%	λ(nm): 280	A <sub>280</sub> : 0.1

15

16 For the preparation of formamide denaturing polyacrylamide gels: R.C. Odgen, D.A. Adams, Meths. Enzymol. 152, 67 (1987); In situ hybridization on human chromosomes. In Situ Hybridization: A practical approach, ed. D.G. Wilkinson 147 (1992); IRL Press.

17 250 ml

18 1 l

19 2.5 l

20

21

10 **33272 Analytical Reagent**

11 **Ridit**

Assay (GC) min: 99%

Solidification range -1-5°C

Water ≤0.5%

Sulfate ash ≤0.005%

Fe ≤0.0001%

Heavy metals (as Pb) 1 l

Chloride (Cl) 2.5 l

Merck: 12, 4264 Beil. 2, IV, 45 Fieser: 1, 402, 2, 201, 3, 147

R 01-36/37/38; S 53-26; 36/37/39-45

RTECS LQ 0525000 RID/ADR: UN ... Flpt: 150°C CH-Giftkl. 3 WGK 1

22

23

24

25

26

27

28

- 1 Synonyms
- 2 Product Name
- 3 Usual Abbreviations
- 4 Extended Formula
- 5 Empirical Formula
- 6 Relative Molmasse
- 7 CAS-No. (Chemical Abstracts Registry Number)
- 8 BRN: Beilstein Registry Number; for research with the Beilstein Data Base
- 9 EC No: corresponds with the EINECS (European inventory of Existing Commercial Chemical Substances) or ELINCS- (European List of Notified Chemical Substances) Number;
- 10 Product Number
- 11 Brand
- 12 BioChemika Product Line
- 13 Special Additional Quality
- 14 Storage Temperature (St: ...)
- 15 Fluka Guarantee Specifications, general, anions and cations
- 16 Fluka Guarantee Specifications, absorption spectrum
- 17 Literature References
- 18 F Phrases (here on the quality level)
- 19 Product Number and Specifications of the Special Quality

- 22 Merck Index reference to "The Merck Index"  
e.g. Merck Index 12, 4264 ----- index  
----- volume (here 12th edition, 1996)
- Beilstein reference to "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie"  
e.g. Beil. 2, IV, 45 ----- page  
----- supplement  
----- volume
- alternative example for a citation from the 5th supplement  
e.g. Beil. 23, 7, V, 144 ----- page  
----- supplement  
----- part  
----- volume
- Fieser reference to "Reagents for Organic Synthesis",  
L.F. Fieser & M. Fieser  
e.g. Fieser, 1, 402, 2, 201 ----- page (here to volume 7)  
----- volume  
----- page  
----- volume
- 25 Hazard Symbol
- 26 RTECS-No. ["Registry of Toxic Effects of Chemical Substances" NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)]
- 27 Transport Classification according to RID/ADR
- 28 R and S Phrases R: Designation of Special Risks  
S: Safety Advice
- 29 Flash Point in °C
- 30 CH-Giftkl.: Swiss Toxicity Classification
- 31 WGK: German Water Hazard Classification
- 32 VbF: German Regulation for Flammable Liquids
- 33 Packages and Prices

## نکته‌های ایمنی و هشدارهای روی بسته‌بندی مواد شیمیایی احتیاط‌های ایمنی (هشدارهای R)

R 1	در حالت خشک قابل انفجار است.
R 2	در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع آتش‌زا، قابل احتراق است.
R 3	در اثر ضربه، اصطکاک، تماس با آتش یا دیگر منابع آتش‌زا، به آسانی قابل انفجار است.
R 4	ترکیب‌های فلزی بسیار حساس و قابل انفجار تشکیل می‌دهد.
R 5	در اثر گرما، قابل انفجار است.
R 6	در حضور یا عدم حضور هوا قابل انفجار است.
R 7	احتمال آتش‌سوزی وجود دارد.
R 8	در صورت تماس با مواد قابل اشتعال، خطر آتش‌سوزی وجود دارد.
R 9	در صورت مخلوط‌شدن با مواد قابل اشتعال، خطر انفجار وجود دارد.
R 10	قابل اشتعال است.
R 11	به آسانی قابل اشتعال است.
R 12	به شدت قابل اشتعال است.
R 13	گاز مایع‌شده، به شدت قابل اشتعال است.
R 14	به شدت با آب واکنش می‌دهد.
R 15	با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.
R 16	در اثر ترکیب با موادی که آتش‌زا می‌باشند، قابل انفجار هستند.
R 17	در مجاورت با هوا، خودبه‌خود قابل اشتعال است.
R 18	در هنگام استفاده، احتمال تشکیل مخلوط‌های هوا، بخار آتش‌زا و قابل انفجار وجود دارد.
R 19	ممکن است پراکسیدهای قابل انفجار تشکیل دهد.
R 20	در صورت تنفس، برای سلامتی زیان‌آور است.
R 21	در صورت تماس با پوست، به پوست آسیب می‌رساند.
R 22	در صورت خوردن، آسیب ایجاد می‌کند.
R 23	در صورت تنفس، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 24	در صورت تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 25	در صورت خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.
R 26	تنفس آن مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 27	در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 28	در صورت خوردن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.
R 29	در تماس با آب، گازهای سمی تشکیل می‌دهد.
R 30	در هنگام استفاده ممکن است به شدت قابل اشتعال شود.
R 31	در صورت تماس با اسیدها، گازهای سمی ایجاد می‌کند.
R 32	در صورت تماس با اسیدها، گازهای به شدت سمی ایجاد می‌کند.
R 33	خطر اثرات انباشتگی وجود دارد.
R 34	سوختگی‌های خورنده ایجاد می‌کند.
R 35	سوختگی‌های خورنده‌ی شدید ایجاد می‌کند.
R 36	چشم‌ها را تحریک می‌کند.
R 37	اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.

پوست را تحریک می‌کند.	R 38
خطر جدی صدمه‌های جبران‌ناپذیر وجود دارد.	R 39
احتمال صدمه‌های جبران‌ناپذیر وجود دارد.	R 40
در صورت تنفس، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 42
در صورت تماس با پوست، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 43
امکان ایجاد سرطان وجود دارد.	R 45
امکان صدمه‌زدن به سیستم ژنتیک را دارد.	R 46
در صورت تنفس، امکان ایجاد سرطان دارد.	R 49
برای موجودات آبی زیان‌آور است.	R 50
برای گیاهان زیان‌آور است.	R 54
برای جانوران زیان‌آور است.	R 55
برای حشرات زیان‌آور است.	R 57
برای لایه‌ی اوزون خطرناک است.	R 59
برای مزارع حاصل‌خیز زیان‌آور است.	R 60
برای کودکان زیان‌آور است.	R 61
به شدت با آب واکنش داده، گازهای قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.	R 14/15
با آب واکنش داده، گازهای سمی و قابل اشتعال تشکیل می‌دهد.	R 15/29
در صورت تماس با پوست و تنفس، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/21
در صورت تماس با پوست یا در صورت خوردن آن، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R21/22
در صورت تنفس و خوردن، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/22
در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، به سلامتی آسیب می‌رساند.	R 20/21/22
در صورت تنفس و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/24
در صورت تماس با پوست یا خوردن آن، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 24/25
در صورت تنفس و خوردن، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/25
در صورت تنفس و خوردن و تماس با پوست، مسمومیت ایجاد می‌کند.	R 23/24/25
در صورت تنفس و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/27
در صورت تماس با پوست و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 27/28
در صورت تنفس و خوردن آن، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/28
در صورت تنفس و خوردن و در صورت تماس با پوست، مسمومیت شدید ایجاد می‌کند.	R 26/27/28
چشم‌ها و اندام‌های تنفسی را تحریک می‌کند.	R 36/37
اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.	R 37/38
چشم‌ها و پوست را تحریک می‌کند.	R 36/38
چشم‌ها، اندام‌های تنفسی و پوست را تحریک می‌کند.	R 36/37/38
در صورت تنفس و تماس با پوست، امکان ایجاد حساسیت وجود دارد.	R 42/43

## احتیاط‌های ایمنی (هشدارهای S)

S 1	در محل امن (قفل‌دار) نگهداری شود.
S 2	دور از دسترس اطفال نگهداری شود.
S 3	در جای خنک نگهداری شود.
S 4	دور از محل زندگی نگهداری شود.
S 5	در مایعی که توسط کارخانه‌ی سازنده توصیه‌شده، نگهداری شود.
S 6	در گاز بی‌اثری که توسط کارخانه‌ی سازنده توصیه‌شده، نگهداری شود.
S 7	در ظرف کاملاً دربسته نگهداری شود.
S 8	ظرف در جای خشک نگهداری شود.
S 9	ظرف در محلی با تهویه کاملاً مناسب نگهداری شود.
S 10	محتویات، مرطوب نگهداری شود.
S 11	از نفوذ هوا جلوگیری شود.
S 12	در ظرف به شکلی بسته شود که مانع خروج گاز شود.
S 13	دور از مواد غذایی، نوشابه‌ها و خوراک دام نگهداری شود.
S 14	دور از مواد ناسازگاری که کارخانه‌ی سازنده اعلام کرده، نگهداری شود.
S 15	دور از حرارت نگهداری شود.
S 16	دور از منابع تولید جرقه نگهداری شود، سیگار نکشید.
S 17	دور از مواد قابل احتراق نگهداری شود.
S 18	در ظرف با احتیاط باز شده، با احتیاط حمل شود.
S 20	در هنگام کار، از خوردن و آشامیدن خودداری شود.
S 21	در هنگام کار با آن، سیگار نکشید.
S 22	از تنفس غبار این ماده خودداری شود.
S 23	از تنفس گاز، دود، بخار و ذرات معلق خودداری شود. (توصیه‌ی اکید کارخانه‌ی سازنده)
S 24	از تماس با پوست خودداری شود.
S 25	از تماس با چشم‌ها خودداری شود.
S 26	در صورت تماس با چشم‌ها، آن‌ها را به دقت با آب شست‌وشو داده، به پزشک مراجعه شود.
S 27	سریع لباس‌های آلوده و مرطوب تعویض شود.
S 28	در صورت تماس با پوست، با مقدار زیادی از مایع توصیه‌شده توسط کارخانه‌ی سازنده شست‌وشو داده شود.
S 29	از ریختن این ماده در فاضلاب خودداری شود.
S 30	هرگز آب به این ماده اضافه نشود.
S 31	دور از مواد قابل انفجار نگهداری شود.
S 33	نکته‌های ایمنی در مورد مواد و اجسام دارای الکتروسیپته ساکن رعایت شود.
S 34	از ایجاد اصطکاک و واردآوردن ضربه خودداری شود.
S 35	مواد زاید و ظرف‌های آلوده، باید به روش مطمئنی دفع شود.
S 36	در ضمن کار، از لباس محافظ مناسب استفاده شود.
S 37	از دستکش‌های محافظ مناسب استفاده شود.
S 38	چنانچه تهویه‌ی مناسب وجود ندارد، از ماسک تنفسی استفاده شود.
S 39	از ماسک دارای عینک استفاده شود.
S 40	کف محل کار و اشیاء آلوده، با موادی که کارخانه‌ی سازنده توصیه کرده، تمیز شود.



در صورت انفجار یا آتش‌سوزی، از تنفس گازها خودداری شود.	S 41
در هنگام اسپری کردن یا دوددادن، از ماسک تنفسی مناسب (توصیه شده توسط سازنده) استفاده شود.	S 42
برای خاموش کردن آتش از مواد توصیه شده توسط سازنده، استفاده شود.	S 43
در صورت احساس ناراحتی با پزشک مشورت کنید (در صورت امکان، برچسب را به پزشک نشان دهید).	S 44
در صورت هرگونه حادثه یا احساس ناراحتی، فوراً پزشک را مطلع کنید (در صورت امکان برچسب را به پزشک نشان دهید).	S 45
در صورت خوردن، سریع به پزشک مراجعه شود.	S 46
در دمای تعیین شده نگهداری شود.	S 47
هرگز با اسید مخلوط نشود.	S 50a
هرگز با مواد غذایی مخلوط نشود.	S 50b
با اسیدهای قوی، مواد اولیه‌ی پایه و نمک‌ها مخلوط نشود.	S 50c
در محیط‌هایی که تهویه مناسب دارند، استفاده شود.	S 51
در صورت خوردن، از برگرداندن آن خودداری کنید ( فوراً به پزشک مراجعه کنید).	S 62
در محل امن (قفل‌دار) و دور از دسترس اطفال نگهداری شود.	S 1/2
در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه مناسب نگهداری شود.	S 3/7/9
ظرف را در جای خنک و دارای تهویه مناسب نگه دارید.	S 3/9
در ظرف محکم بسته شده، در جای خنک با تهویه مناسب نگهداری شود.	S 7/9
ظرف را خشک و با در محکم بسته، در جای با تهویه مناسب نگهداری کنید.	S7/8
در هنگام کار، از خوردن، آشامیدن یا سیگار کشیدن خودداری کنید.	S 20/21
از تماس با چشم‌ها و پوست خودداری شود.	S 24/25
در ضمن کار، از لباس و دستکش‌های محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/37
در ضمن کار، از لباس و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/39
در ضمن کار، از دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 37/39
در ضمن کار، از لباس، دستکش و ماسک عینک‌دار محافظ مناسب استفاده کنید.	S 36/37/39

## فهرست منابع

- ۱- شیمی آلی آزمایشگاهی (ارگانیکم)، جلد اول، مرکز نشر دانشگاهی.
- ۲- ک.پ.سی.ولهارد - نیل.ای.شور؛ شیمی آلی ولهارد؛ ترجمه‌ی مجید میرمحمدصادقی، محمدرضا سعیدی، مجید هروی؛ جلد ۱، ۲ و ۳؛ انتشارات دانشگاه اصفهان.
- ۳- دانش‌طلب، محسن؛ سنتز دارویی؛ انتشارات دانشکده‌ی داروسازی.
- ۴- گلاب، هماکل؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشکده‌ی داروسازی.
- ۵- عبده، یحیی؛ شیمی آلی عملی؛ انتشارات دانشگاه تهران.
- ۶- حاجی‌شریفی، محسن (ترجمه)؛ شیمی آلی تجربی نوین (دو جلد) مرکز نشر دانشگاهی.
- ۷- دانیال‌زاده، آلبرت؛ اصول بیوشیمی؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۸- پرتوی، طیبه؛ آزمایشگاه شیمی آلی؛ دانشگاه پیام نور.
- ۹- شیمی آلی عملی (درس‌نامه)؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۰- آندرو.ترنی؛ شیمی آلی معاصر؛ جلد اول؛ مرکز نشر دانشگاهی.
- ۱۱- خسروی، علیرضا؛ رنگرزی الیاف مصنوعی و استات سلولز.
- ۱۲- مرادیان، سیامک؛ اصول علم و تکنولوژی رنگ.
- ۱۳- سعادت‌جو؛ شیمی و تکنولوژی رنگ.
- ۱۴- ترپوگوسیان؛ شیمی رنگ.
- ۱۵- حاجی‌شریفی، محسن؛ ساخت و شناسایی رنگ‌های نساجی.
- ۱۶- پرتوی، طیبه؛ شیمی آلی ۱، ۲ و ۳.

17. Practical organic chemistry; Abolhassan sheych.
19. Partical organic chemistry A.I.Vogel.
20. Experimental method in organic chemistry 2ed Moor and Darymple.
21. Experimental organic chemistry, 2nd H.Dupont Durst
22. Systematic identification of organic compounds, 5ed Sheriner, Fuson
23. Reagent for organic synthesise Fieser and Fieser
24. Experimental organic chemistry Clarc.F.Most
25. Theory and practice in the organic laboratory Lanpgrebe
26. Merk Index
27. Introduction to paint chemistry G.P.A. Turner
28. Reaction and synthesise in the organic chem. Laboratory L.F.Tietze
29. Microscale organic laboratory Doina.W.Mayo
30. Experimentall organic chemistry polymester Varnish
31. Experimentall organic chemistry. A small-Scal Approach. Charls F.Wilcox

*In The Name of God*



*University of Kashan*  
**College of Chemistry**  
**Department of Organic Chemistry**

# *Laboratory of Organic Chemistry 2*

**Javad Safari**