



دانشکده علوم پایه

دستور کار

آزمایشگاه شیمی آلی ۲

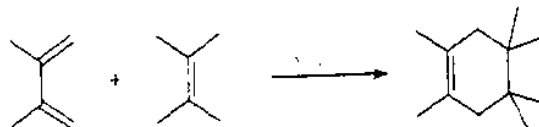
تهیه و تنظیم: ملیحه کسری

مهرماه ۱۳۹۸

آزمایش شماره ۱: واکنش‌های دیلز-آلدر

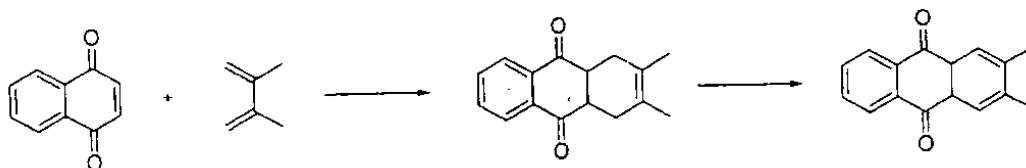
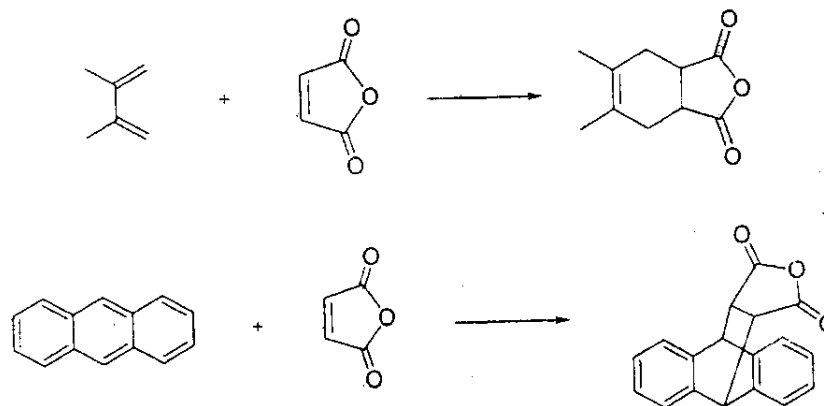
معمولا در اثر افزایش ترکیبات غیر اشباعی (کربونیل، سیانو، فنیل و غیره) در موقعیت آلفا بتا به موقعیت ۱ و ۴ ترکیبات مزدوج (بوتا ۱ و ۳ دیان) با تشکیل حلقه ۶ عضوی واکنش دیلز-آلدر انجام می‌شود.

ترکیبات اتیلنی یا استیلنی را دی‌انوفیل، معرف دیگر را دی‌ان و محصول را آداکت می‌نامند. یک احتمال برای انجام واکنش دیلز-آلدر مکانیسم رادیکالی است ولی گاهی مکانیسم قطبی پیشنهاد می‌شود.



مشاهده می‌شود که حلقه ۶ عضوی حاصل یک حلقه سیکلوهگزن می‌باشد. ولی اگر دی‌انوفیل ترکیبی است استیلنی باشد یک حلقه ۶ عضوی سیکلوهگزان ۱ و ۴ دی‌ان خواهد بود. بخش فعال غیر اشباعی برای دی‌انوفیل یا دی‌ان یا هر دو ممکن است قسمتی از حلقه باشد. در این صورت آداکت چند حلقه‌ای یا پلی سیکلیک بدست می‌آید.

چند مثال برای واکنش دیلز-آلدر عبارتست از

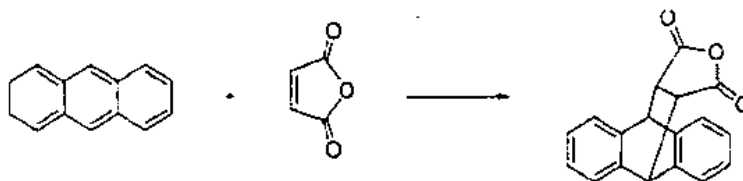


واکنش دیلز-آلدر به طور کامل افزایش سین بوده و موقعیت استخلاف‌ها در آداکت دست خورده باقی می‌ماند (آنتراسن و مالئیک انیدرید را مقایسه کنید).

نکته: لازم به ذکر است که گروه‌های جاذب بر روی دی‌انوفیل می‌تواند سرعت واکنش افزایش دهند.

روش کار:

اثر انیدرید مالئیک بر آنتراسن و سنتز آداکت



وسایل لازم:

۱-بالن ته گرد ۵۰ سی سی، ۲-مبرد، ۳-قیف بوخنر

مواد لازم:

۱-انیدرید مالئیک، ۲-آنتراسن، ۳-زایلن، ۴-شاربن

طرز کار:

در یک بالن ته گرد ۵۰ سی سی مقدار ۲ گرم آنتراسن خالص قرار داده، ۱/۱ گرم انیدرید مالئیک و ۲۰ میلی لیتر زایلن به آن بیفزائید. به مدت ۲۵ دقیقه آن را رفلکس کنید در ۱۰ دقیقه اول گاه گاه آن را تکان دهید بعد از اتمام زمان واکنش بگذارید سرد شود. ۰/۵ گرم شاربن به آن افزوده ۵ دقیقه بجوشانید و محلول داغ را صاف کنید و در دسیکاتور خشک نمایید تا زایلن اضافی جذب گردد. آداکت با نقطه ذوب ۲۶۲-۲۶۳ درجه سانتی گراد و بی رنگ می باشد.

سوالات:

۱- مکانیسم واکنش دیلز آلد را بکشید؟

آزمایش شماره ۲

سنتز سیکلوهگزانول

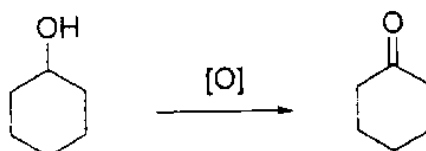
بر طبق تعریف هرگاه جسمی با اکسیژن ترکیب شود اصطلاحاً می‌گویند آن جسم اکسید شده است. به عبارت دیگر، هرگاه جسمی الکترون از دست بدهد و ظرفیت مثبت آن افزایش یابد اکسید شده است.

اکسیداسیون الکل‌ها:

الکلهای نوع اول و دوم در اثر اکسیداسیون به ترکیبات کربونیل (آلدهید یا کتون) مربوطه تبدیل می‌شوند. البته اگر اکسیداسیون ادامه یابد آلدهید به سهولت به یک مولکول کربوکسیلیک اسید اکسید می‌شود. ولی کتون‌ها در این مرحله سریعاً پیشرفت نمی‌کنند زیرا اکسیداسیون با شکستن اتصال کربن-کربن همراه است.

الکل نوع سوم با سختی قابل ملاحظه‌ای اکسید می‌شوند و اولین مرحله اکسیداسیون مانند اکسیداسیون کتون‌ها مستلزم شکستن اتصال کربن-کربن می‌باشد. اغلب در آزمایشگاه الکل‌ها را توسط اسید کرمیک اکسید می‌نمایند که در عمل از مخلوط بیکرمات سدیم و اسیدسولفوریک استفاده می‌شود.

سیکلوهگزانول را می‌توان از اکسیداسیون سیکلوهگزانول که الکل نوع دوم است توسط اسید کرمیک، تهیه کرد.



به علت اینکه اسید کرمیک نمی‌تواند به مدت طولانی پایدار بماند از مخلوط بیکرومات پتاسیم و اسید سولفوریک و یا از حل کردن انیدریک کرمیک در آب استفاده می‌شود.

لازم به ذکر است که سرعت اکسیداسیون الکل‌ها توسط اسید کرمیک در محلول اسیدی بسیار زیاد می‌باشد. اگر محیط اسیدی قوی، سبب تجزیه جسم گردد، انیدریک کرمیک را در پیریدین حل می‌کنند و یا از پرمنگنات پتاسیم قلیائی به عنوان عامل اکسنده استفاده می‌نمایند.

مواد لازم:

سیکلو هگزانون ۲- بیکرومات پتاسیم ۳- اسید سولفوریک غلیظ ۴- نمک طعام ۵- کلرید کلسیم انیدرید

وسایل لازم:

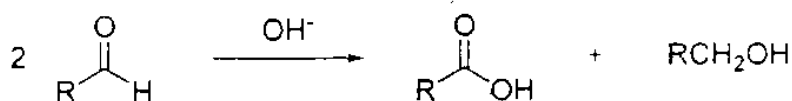
۱- بالن معمولی ۲- بالن تقطیر ۳- مبرد ۴- قیف دکانتور ۵- ارلن ۶- استوانه مدرج

روش کار:

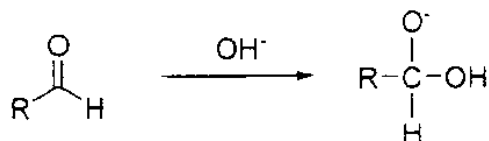
۳۰ گرم بیکرومات پتاسیم را در یک بالن ریخته، و حدود ۱۰۰ سی سی آب به آن بیفزائید و خوب بهم بزنید تا حل شود. سپس ۱۶ سی سی اسید سولفوریک غلیظ را با احتیاط و در حالیکه بهم می‌زنید به آن اضافه کنید. اگر واکنش شدید شد بالن را در کاسه آب و یخ بگذارید. حال مبرد را بطور عمودی متصل کرده و از بالای مبرد ۱۶ سی سی سیکلو هگزانون را به مرور و توام با هم زدن به مخلوط بیفزائید (شدت واکنش را می‌توان با کاسه آب و یخ کنترل نمود). پس از آنکه تمام الکل اضافه شد، بالن را روی حمام آب حرارت دهید و به مدت نیم ساعت در حرارت ۵۰-۶۰ درجه (برای حمام) حرارت دهید. سپس بالن را از مبرد جدا کرده و ۲۰ دقیقه بهم بزنید. محتویات بالن را به بالن تقطیر منتقل کرده، ۱۰۰ سی سی آب به آن افزوده و عمل تقطیر را انجام دهید. حال ۱۰۰ سی سی اول تقطیر را جمع کنید که عبارت است از سیکلو هگزانون و آب سپس آن را با نمک طعام اشباع کرده و در قیف دکانتور بریزید تا دو قشر از هم جدا شود. قشر آلی را که در بالا قرار دارد ($d=0/9$) جدا کرده، خشک نموده و تحویل دهید. نقطه جوش سیکلو هگزانون ۱۰۰ درجه می‌باشد.

آزمایش شماره ۳: واکنش کانیزارو

این واکنش مخصوص آلدئیدهایی است که فاقد هیدروژن α هستند که دو مولکول آن در محیط قلیایی قوی یک واکنش اکسایش و کاهش انجام داده و در نتیجه یک مولکول آلدئید در اثر اکسید شدن به اسید تبدیل می‌گردد و یک مولکول دیگر به الکل احیاء می‌گردد. زیرا می‌دانیم آلدئید حد واسطه اکسیداسیون بین الکل و اسید است.



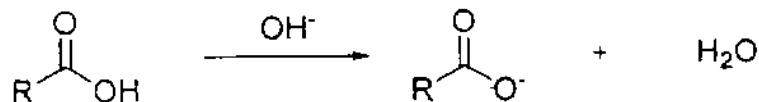
که مکانیسم آن به طریق زیر است:



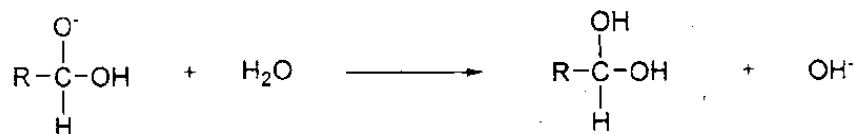
سپس این مولکول به آلدئید دیگر اضافه می‌شود:



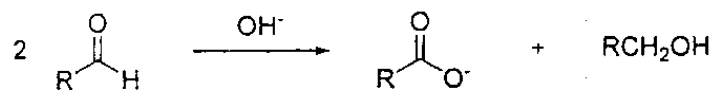
چون محیط قلیایی است پس اسید به صورت آنیون می‌شود:



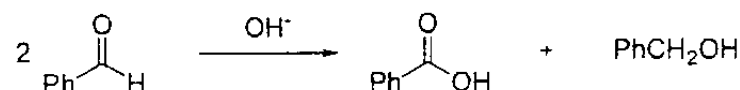
و این آنیون از آب یک پروتون جذب کرده و به الکل تبدیل می‌شود



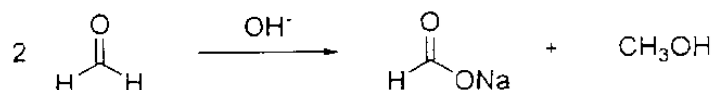
به طور کلی:



نمونه‌ای از یک آلدئید فاقد هیدروژن آلفا همان بنزآلدئید است که در اثر انجام واکنش کانیزارو به اسید بنزوئیک و الکل بنزیلیک تبدیل می‌شود که اسید حاصل در حضور قلیا به نمک قلیائی مربوطه تبدیل خواهد شد.



نکته: وجود هیدروژن فعال در موقعیت آلفا باعث آلدولی شدن دو مولکول آلدئید می‌گردد. مثال دیگر برای انجام کانیزارو فرمالدئید است. البته آلدئیدهای حلقوی بهتر از آلدئیدهای زنجیری واکنش کانیزارو انجام می‌دهند.

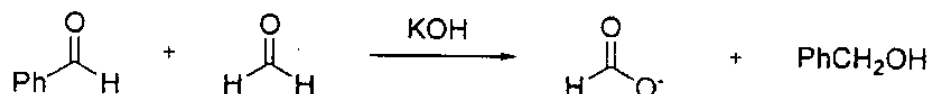


در واکنش کانیزارو نه تنها غلظت آلدئید و یون هیدروکسید در سرعت واکنش موثر است، بلکه سرعت واکنش تابع نوع کاتیون قلیایی

انتخاب شده نیز می‌باشد و با تجربه مشاهده شده که بازهای ضعیف مثل هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید باریم نیز نقش کاتالیزور

را برای این واکنش ایفا می‌کنند. مسلم است اگر به جای یک آلدئید از چند آلدئید استفاده کنیم تنوع محصول خواهیم داشت. به

طور مثال:



وسایل لازم

۱-بالن ته گرد ۲-مبرد ۳-استوانه مدرج ۴-قیف دکانتور ۵-ارلن

مواد لازم

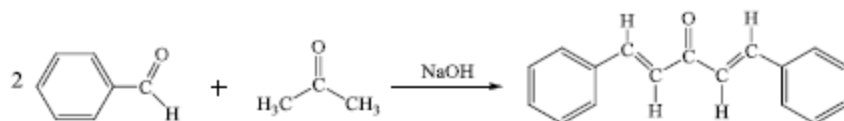
۱-بنزآلدئید ۲-پتاس ۳-بیسولفیت سدیم ۴-اتر

روش کار

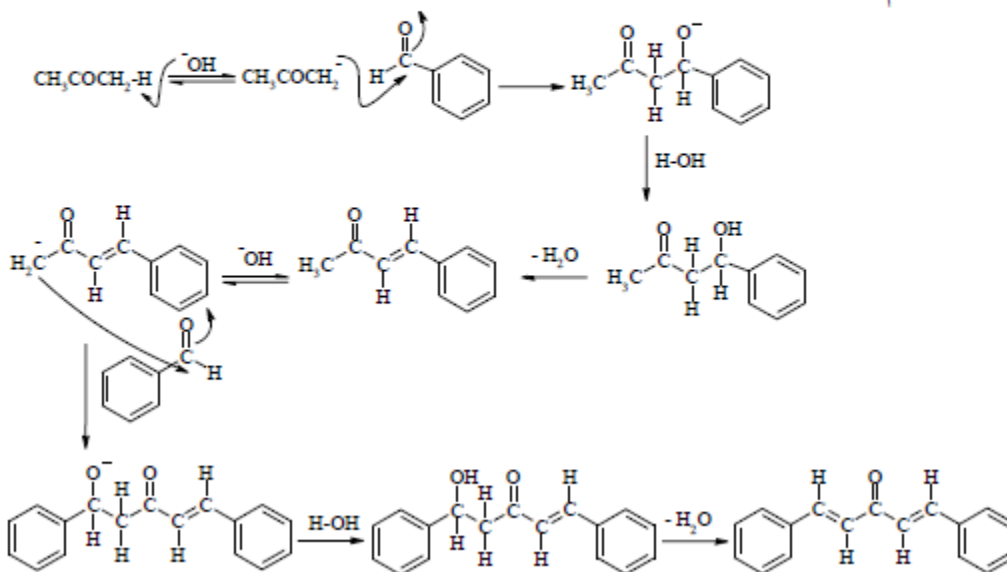
دریک بالن ۱۸ گرم پتاس را در ۱۸ سی سی آب مقطر حل نمائید و سپس ۲۰ سی سی بنزآلدئید به همراه، چند عدد سنگ جوش به آن اضافه کنید. یک مبرد در دهانه بالن قرار داده و به مدت ۱ ساعت رفلاکس بگذارید. پس از آن بالن را سرد کرده و در صورت ظاهر شدن رسوب به آن آب بیفزائید تا حل گردد به محتویات سرد شده بالن در زیر هود ۷ قطره اسید کلریدریک اضافه کرده بعد از هم زدن اسید کلریدریک آنقدر اضافه کرده تا ۲ فاز جدا شده محتویات سرد شده بالن را به داخل قیف دکانتور منتقل نموده و فاز آبی راکه شامل نمک است جدا نموده در حمام آب و یخ گذاشته تا رسوب تشکیل شود. سپس محلول حاوی رسوب را صاف کرده و بعد از خشک کردن رسوب را وزن کرده مقدار گرم تجربی را بدست آورده.

آزمایش شماره ۴: تراکم آلدولی (سنتز دی بنزال استون)

آلدئیدها یا کتون‌ها دارای هیدروژن آلفا در محیط اسیدی یا قلیایی رفیق تراکم ایجاد کرده و تولید β -هیدروکسی آلدئید یا β -هیدروکسی کتون می‌کنند. واکنش بعدی در تراکم آلدول که به طور خود به خود انجام می‌گیرد حذف گروه هیدروکسی از موقعیت β (حذف آب) و ایجاد ترکیب کربونیل غیر اشباعی آلفا و بتا می‌باشد. اگر مخلوط آلدئیدها و یا کتون‌های متفاوت یا هر دوی آنها در محیط حضور داشته باشند منجر به تولید محصولات تراکمی متنوعی می‌شود. در مورد کتون‌های دارای دو گروه متیلن یا در حالت خاص دو گروه متیل مثل استون، اگر نسبت مولی بنزالدئید به صورت ۲ به ۱ باشد دی بنزال استون به جای بنزال استون انجام می‌شود.



مکانیزم:



مواد لازم: سود ٪ ۱۰، اتانول ٪ ۹۵، بنزالدئید، استون، کاغذ صافی

وسایل لازم: ارلن، استوانه مدرج، قیف

روش کار

در یک ارلن ۵۰ میلی لیتری ۲ میلی لیتر محلول سود ٪ ۱۰ و ۹ میلی لیتر اتانول ٪ ۹۵ بریزید. محلول را کاملاً سرد کنید
۰/۵ میلی لیتر استون و بلافاصله ۱/۲ میلی لیتر بنزالدئید اضافه کنید. رسوب زرد بلافاصله تشکیل می‌شود
مدت ۱۵ دقیقه مخلوط واکنش را به هم بزنید و سپس توسط کاغذ صافی صاف کنید. روی صافی را با آب سرد بشویید. رسوبات را جمع
آوری کرده و بگذارید خشک شود. راندمان واکنش را محاسبه کنید.

سوالات

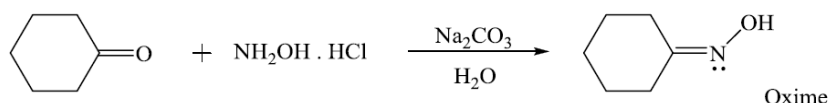
۱- ترتیب افزایش استون و بنزالدئید چه تاثیری بر نتیجه واکنش دارد؟

۲- مکانیسم واکنش سنتز دی بنزال استون را بنویسید.

۳- چرا محلول سود و الکل را بایستی سرد کرد؟

آزمایش شماره ۵: تهیه اکسیم

یکی از طریق شناسایی آلدئیدها یا کتون‌ها تبدیل گروه کربونیل به اکسیم، در اثر واکنش با هیدروکسیل آمین است زیرا مشتقات حاصل جامداتی، با نقطه ذوب مشخص هستند. ترکیبات اکسیم در پزشکی کاربرد دارند، به عنوان پادزهر مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان شیرین کننده مصنوعی استفاده می‌شوند. لازم به ذکر است که هیدروکسیل آمین همیشه بصورت کلر هیدرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مثال در این مورد، تهیه سیکلو هگزانون اکسیم، از اثر سیکلو هگزانون آمین هیدروکلراید است.



مواد لازم:

۱- هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۲- کربنات سدیم ۳- سیکلو هگزانون

وسایل لازم:

۱- ارلن ۲- قیف بوخنر

روش کار

۲/۸ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۷ میلی لیتر آب مقطر حل می‌کنیم (در یک ارلن) و بعد به آن ۳/۵ میلی لیتر سیکلو هگزانون اضافه می‌کنیم و کمی صبر می‌کنیم تا محلول سرد شود. (محلول A)

مقدار ۲/۱ گرم کربنات سدیم را در ۷/۱ میلی لیتر آب مقطر حل می‌کنیم و آن را به هم می‌زنیم تا کاملاً حل شود. (محلول B)

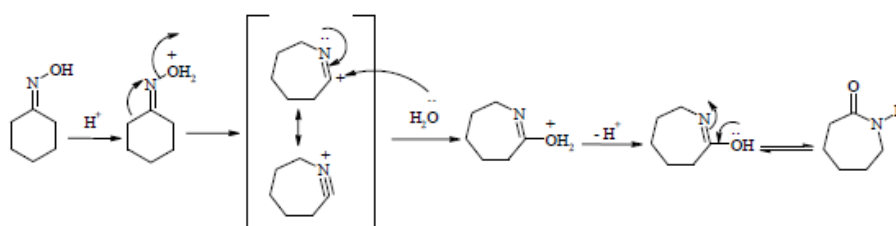
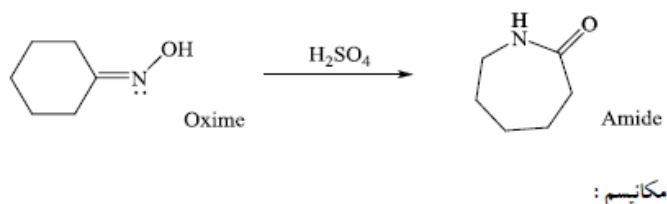
سپس محلول B را به آرامی همراه با هم زدن به محلول A اضافه می‌کنیم. رسوب سفید و کف مانندی حاصل می‌شود. رسوب‌ها را توسط قیف صاف کنید راندمان محاسبه نمایید. نقطه ذوب ۹۰ درجه می‌باشد.

سوالات:

- ۱- علت استفاده از سدیم کربنات چیست؟
- ۲- مزیت استفاده از هیدروکسیل آمین هیدروکلراید نسبت به فرم آمین آزاد آن چیست؟
- ۳- در تشکیل محصول چرامحصول به صورت کف حاصل می‌شود؟
- ۴- راندمان واکنش را حساب کنید.

آزمایش شماره ۶: نوآرایی بکمن

در این نوآرایی یک اکسیم به امید تبدیل می‌شود. واکنش نوآرایی بکمن واکنش شدیدی است که با جوشیدن و خروج بخارات گرم همراه بوده و در تمام مدت انجام این آزمایش باید احتیاط و دقت بیشتری کرد.



مواد لازم: اکسیم سنتز شده، اسیدسولفوریک غلیظ، سود ۸۵ درصد، کاغذ صافی

وسایل لازم: ارلن، استوانه مدرج، هیتر، بشر، قیف

روش کار

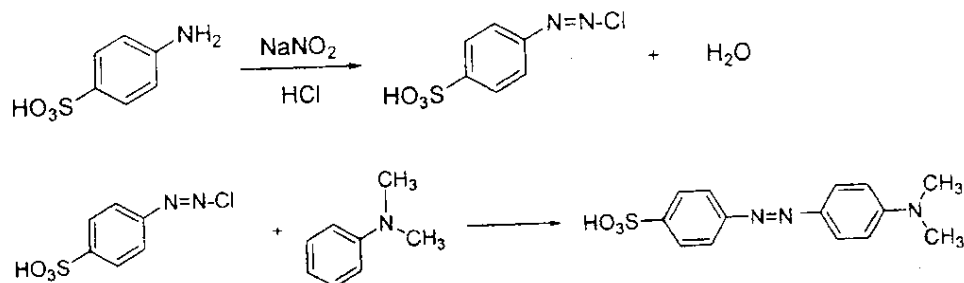
مقدار ۱ گرم اکسیم سنتز شده از آزمایش قبل را دقیقاً وزن کرده و داخل ارلن می‌ریزیم و ۴ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به آن اضافه می‌کنیم و حرارت می‌دهیم (روی حمام بخار) تا قهوه‌ای رنگ شود. سپس سرد می‌کنیم سپس ۲۰ میلی لیتر سود ۸۵ درصد اضافه می‌کنیم تا خنثی شود و سپس محلول را صاف می‌کنیم

سوالات:

- ۱- مکانیسم واکنش بنویسید.
- ۲- راندمان واکنش را حساب کنید.
- ۳- محصول نوآرایی استوفنون اکسیم را بنویسید.
- ۴- علت افزایش بازده در مرحله آخر چیست؟

آزمایش شماره ۷: سنتز متیل اورانژ (هلیانتین)

از دی آزوتاسیون سولفانیلیک اسید و تراکم نمک دی آزوئه حاصل با N و N-دی متیل آنیلین می توان متیل اورانژ را که یک معرف شیمیایی است تهیه کرد.



مواد لازم

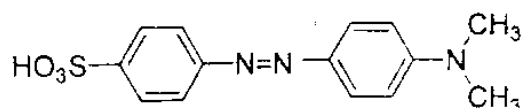
۱- سولفانیلیک اسید ۲- کربنات سدیم ۳- نیتريت سدیم ۴- اسید کلرئیدریک غلیظ ۵- دی متیل آنیلین ۶- اسید استیک ۷- سود ۸- نمک طعام

وسایل لازم:

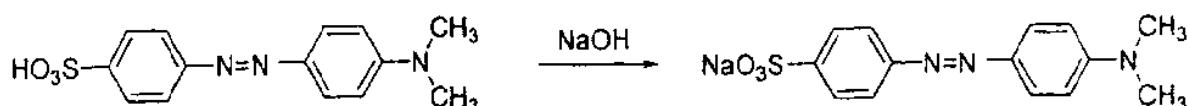
۱- بشر ۲- ارلن ۳- مزور ۴- ترمومتر ۵- بالن ته صاف ۶- قیف بوختر

روش کار:

۵/۵ گرم سولفانیلیک اسید و ۱/۵ گرم کربنات سدیم در یک بالن ته صاف در ۵۰ سی سی آب حل کنید (در صورت لزوم برای حل شدن می توان آن را حرارت داد). وقتی درجه حرارت محلول به ۱۵-۱۰ درجه رسید، محلولی از ۲ گرم نیتريت سدیم در ۵ سی سی آب رابه محتویات بالن اضافه نمائید. سپس در یک بشر بزرگ ۳۰ گرم یخ خرد شده و ۵/۵ سی سی اسید کلرئیدریک غلیظ ریخته، و محتویات بالن را توام با هم زدن و کم کم به آن بیافزائید. به این ترتیب نمک دی آزونیوم رسوب می کند. حال مخلوطی از ۳/۵ دی متیل آنیلین و ۲ سی سی اسید استیک را کم کم توام با هم زدن به نمک دی آزوئه بیفزائید. بگذارید نیم ساعت بماند تا واکنش کامل گردد. متیل اورانژ در فرم اسیدی به صورت زیر بدست می آید.



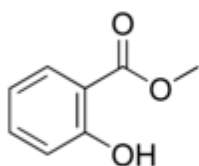
سپس ۱۸ سی سی سود ۲۰ درصد به آن بیفزائید و تا جوش حرارت دهید و در نهایت ۵ گرم نمک طعام به آن اضافه کرده ۱۵ دقیقه در حرارت ۸۰-۹۰ نگه دارید.



حال مخلوط را به مدت ۱۰ دقیقه در ظرف یخ سرد کنید تا رسوب کامل شود سپس با قیف بوختر صاف کرده و رسوب را با آب سرد بشویید. (حلال تبلور آن آب است).

آزمایش شماره ۸: سنتز متیل سالیسیلات

متیل سالیسیلات محصول طبیعی انواع زیادی از گیاهان از جمله گیاهان برگ سوزنی است. متیل سالیسیلات ممکن است اثر سمی داشته باشد مخصوصاً اگر خورده شود و از این خاصیت آن برای دفاع گیاهان استفاده می شود. متیل سالیسیلات تجاری به روش صنعتی بدست می آید. متیل سالیسیلات، متیل اسیدسالیسیک اسید است پس با ترکیب متانول و سالیسیک اسید قابل تولید است و یک مایع بی رنگ محلول در آب است

**Methyl salicylate**

Methyl 2-hydroxybenzoate

Molecular formula	C ₈ H ₈ O ₃
Molar mass	152.1494 g/mol
Density	1.174 g/cm ³
Melting point	-9 °C, 264 K, 16 °F
Boiling point	220 - 224 °C

www.4800.blogfa.com

متیل سالیسیلات به عنوان دارو برای تسکین موضعی دردهای عضلانی یا مفاصل و از بین بردن التهاب موضعی بکار برده می شود.

مواد لازم: سالیسیلیک اسید، اتانول، اسید سولفوریک

وسایل لازم: ارلن، بشر، همزن

روش کار

مقدار ۱.۵ گرم سالیسیلیک اسید را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل نموده و ۳ قطره اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور به آن اضافه می کنیم. مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه در بن ماری در درجه حرارت ۵۰ گرم می کنیم و مداوم مخلوط را هم می زنیم تا واکنش کامل گردد. سپس بشری را تا نیمه آب کرده و مخلوط واکنش درون ارلن را به آن اضافه می کنیم و متیل سالیسیلات روی سطح آب تشکیل می گردد.

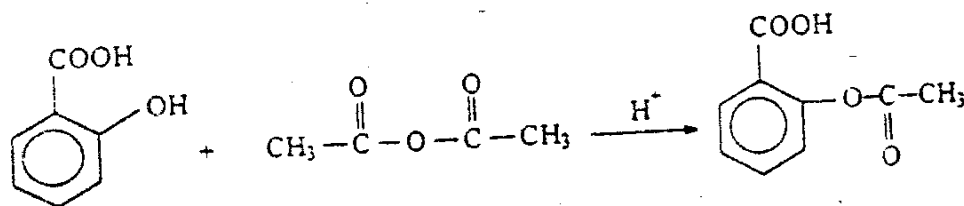
آزمایش شماره ۹: سنتز آسپرین

آسپرین (استیل سالیسیلیک اسید) یکی از پرطرفدارترین داروها در دنیاست. هر سال ۵۰۰۰۰ میلیون قرص آسپرین در جهان مصرف می‌شود.

در گذشته‌های دور در بعضی از گونه‌های درخت بید " نظیر بید، سپیدار، راش، همیشه سبز، و انگورک و اسپیره کوهی " بدلیل وجود سالیلاتها خواصی دیده می‌شد که بعدها همین امر منجر به کشف آسپرین گردید. بسیاری از پزشکان در قدیم از برگ درخت بید بعنوان دارو در درمان بیماریهای نظیر نقرس، قولنج، درمان سیاتیک، تب و لرز و... استفاده می‌کردند بوسیله استیله کردن عامل OH در سالیسیلیک اسید براحته می‌توان آسپرین تهیه کرد. این کار به روشهای متفاوتی امکان پذیر است . یکی از این روشها استفاده از استیک انیدرید در محیط اسیدی می‌باشد که با توجه به نقش کاتالیستی اسید معمولا در حضور استیک اسید یا اسید سولفوریک انجام می‌شود.

مواد مورد نیاز: اسید سالیسیلیک، انیدرید استیک، اسید سولفوریک غلیظ، اتانول

وسایل مورد نیاز: ارلن مایر ۲۵۰، قیف بوخنر، استوانه ۱۰۰، کریستالیزور، ترمومتر



روش کار

۵ گرم اسید سالیسیلیک خشک (۰/۳۶۲ مول) و ۷/۵ گرم انیدرید استیک (۷ میلی‌لیتر) را در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و حدود ۲ تا ۳ قطره اسید سولفوریک غلیظ به آن اضافه کنید ارلن را بچرخانید تا کاملا مخلوط گردد سپس آن را در یک حمام آب گرم (۵۰-۶۰ درجه سانتیگراد) در حال همزدن برای مدت ۱۵ دقیقه حرارت دهید بگذارید مخلوط سرد شود و گاه‌گاهی آن را به هم بزنید و سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به آن اضافه کرده و صاف کنید. جامد حاصله را در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول داغ حل کنید و ۵۰ میلی‌لیتر آب گرم به آن اضافه کنید. اگر در این مرحله جسم جامدی جدا گردد مخلوط را تا لحظه‌ای که محلول کامل حاصل گردد (شفاف شود) حرارت دهید سپس بگذارید محلول روشن حاصل به آرامی سرد شود بلورهای سوزنی شکل قشنگی جدا می‌گردد. استیل سالیسیلیک اسید وقتی حرارت داده می‌شود تجزیه می‌گردد و دارای نقطه ذوب مشخصی نیست. راندمان محصول بدست آمده را تعیین کنید.

سوالات:

۱- چرا نمی‌توان ترکیب مزبور را در حلال با نقطه جوش بالا نوبلور کرد؟

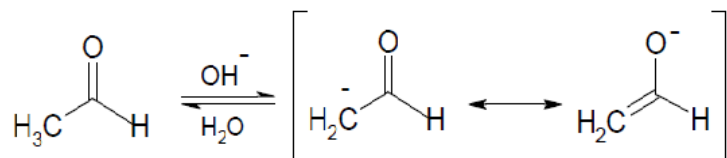
۲- مکانیسم واکنش را بنویسید؟

۳- وجود آب در محیط واکنش چه تاثیری بر روی آن دارد؟

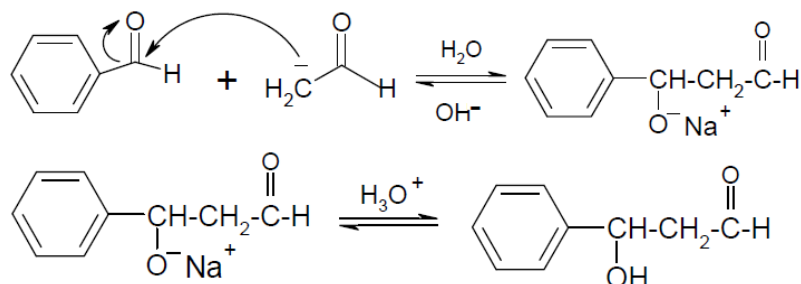
آزمایش شماره ۱۰: تهیه بنزال استوفنون واکنش تراکم آلدولی

گروه کربونیل به عنوان گروه عاملی کلیدی در شیمی آلی شناخته می‌شود. واکنش‌های تراکمی مانند: آلدولی، کلایزن، نوواژل 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 خودبه خود 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:

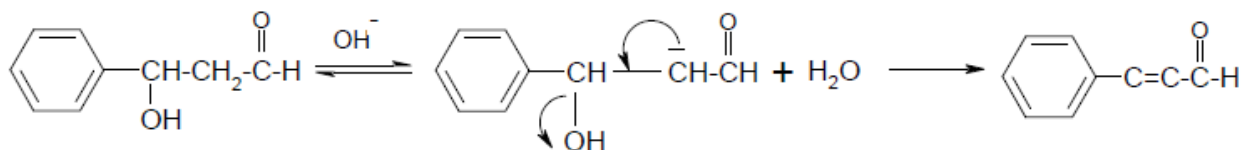
مرحله ۱ اول: فرایند تشکیل آنیون انولات توسط باز بر روی متیلن فعال است.



مرحله دوم: کربانیون حاصل با گروه کربونیل ترکیب شده، در نتیجه 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.

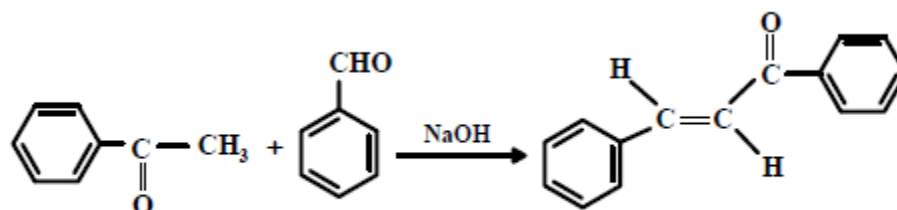


در محیط بازی حذف آب به وسیله حذف هیدروژن آلفا انجام می‌گیرد و یون هیدروکسید دوباره بازیابی می‌شود و محصول با ممانعت فضایی کم‌تر، یعنی آلکن ترانس به دست می‌آید. در ابتدا به نظر می‌رسد برگشت‌پذیری واکنش تراکم آلدولی در مقایسه با انواع واکنش‌های شیمیایی، یک اشکال عمده است؛ اما با کنترل شرایط واکنش می‌توان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

مواد لازم: سدیم هیدروکسید، اتانول، استوفنون، بنزالدهید

وسایل لازم: بشر، ارلن، قیف بوخنر، استوانه مدرج



روش کار:

در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، ۷ گرم سدیم هیدروکسید را در ۲۵ میلی لیتر آب حل کنید. (بشر را در ظرف یخ قرار دهید). ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۵ میلی لیتر استوفنون را به آن بیفزایید و بطور مرتب هم بزنید. سپس به آن ۳/۵ میلی لیتر 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 درجه سانتیگراد، حرارت دهید و به شدت هم بزنید.

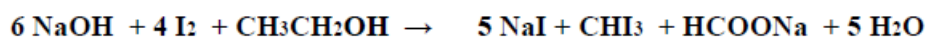
بعد از جدا شدن لایه روغنی زرد رنگ، برای تشکیل جسم بلوری، مقداری یخ داخل ظرف واکنش بریزید و به شدت به هم بزنید تا بلورها به صورت کامل تشکیل شود. بلورهای بنزال استوفنون را روی صافی جمع آوری کنید و با آب سرد شستشو دهید؛ آن گاه در اتانول نوبلور نمایید. دمای ذوب جسم خالص ۵۹ درجه سانتیگراد است. بازده عمل را گزارش کنید و محصول واکنش را تحویل دهید.

آزمایش شماره ۱۱: تست یدوفرم - شناسایی اتانول (الکل اتیلیک)

اتانول (C_2H_5OH) یا الکل معمولی، مایعی است بیرنگ با بوی مخصوص و محلول در آب، چگالی آن 0.78 و نقطه جوش 78.3 درجه سانتیگراد و بهترین حلال شیمی است. اتانول آزمایشگاه، معمولاً 96% درصد است. قند انگور یا گلوکز، در دمای مناسب 25 تا 30 درجه سانتیگراد می تواند به کمک باکتری مخصوص موجود در هوا به نام مخمر آبجو پس از مدتی به اتانول و گاز دی اکسید کربن تبدیل شود.

باکتری مخمر آبجو، توسط ماده موثری که از خود ترشح می نماید به نام " زیماز "، تبدیل را انجام می دهد. از اکسایش این الکل در بدن، بترتیب تولید استالدئید، اسید استیک، دی اکسید کربن و آب می گردد

واکنش کلی یدوفرم برای اتانول به قرار زیر است.



مواد لازم: اتانول، سود، معرف لوگول

وسایل لازم: لوله آزمایش، استوانه مدرج، بشر، دماسنج

روش کار

در داخل یک لوله آزمایش، 3 میلی لیتر اتانول را با 3 میلی لیتر محلول سود 10% در صد مخلوط و روی آنها چند قطره محلول لوگول اضافه کنید. محلول داخل لوله آزمایش را، در یک بشر دارای آب قرار داده و بمدت 10 دقیقه و با شعله ملایم و دمای 70 درجه سانتیگراد حرارت دهید (آب بشر نباید به حالت جوش برسد). تشکیل رسوب زرد رنگ یدو فرم CHI_3 دلیل بر وجود اتانول است.

اتانول به روشهای مختلف در آزمایشگاه قابل شناسایی است. معرف لوگول یکی از راههای شناسایی الکلهاست.

این آزمایش را تست یدو فرم می نامند

آزمایش ۱۲: سنتز استانیلید از آنیلین و استیک انیدرید

استانیلید یا فنیل استامید نرمال یا استانیلین نرمال یک ماده ورقه‌ای (پرکی شکل) سفید یا کرم رنگ می‌باشد. این ماده در انواع بی رنگ و کریستالی براق نیز موجود است. از این ماده به عنوان تب بر و ضد درد استفاده می‌گردد. هم چنین استانیلید به عنوان یک ماده میانی در ساخت رنگینه‌ها نقش حیاتی ایفا می‌کند. مصرف اصلی استانیلید به قرار زیر می‌باشد:

(۱) داروئی

(۲) مواد میانی و ساخت رنگهای نساجی

(۳) به عنوان تسریع کننده در صنایع لاستیک سازی

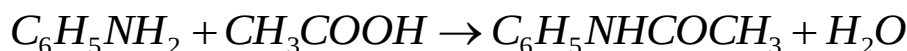
(۴) پایدار کننده پراسید

روش تولید

دو روش عمده جهت تولید استانیلید وجود دارد.

(۱) از آنیلین و اسید استیک:

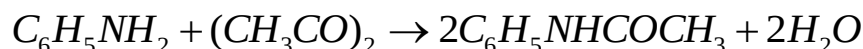
فرمول واکنش: (بازده ۹۰ درصد)



آنیلین اسید استیک استانیلید آب

(۲) از آنیلین و انیدرید استیک:

فرمول واکنش:



آنیلین انیدرید استیک استانیلید آب

اگر یک گروه OH به استانیلید اضافه شود استامینوفن تولید می شود.

وسایل مورد نیاز: ارلن-استوانه مدرج-پیپت-چراغ بونزن-ترازو-کاغذ صافی-قیف شیشه ای

مواد مورد نیاز: آنیلین-استیک انیدرید-آب مقطر

روش کار:

ابتدا ۳ میلی لیتر آنیلین را درون یک ارلن بریزید و به آن ۳ میلی لیتر استیک انیدرید اضافه کنید. واکنش بسیار شدیدی بین آنها صورت می گیرد. مخلوط را به شدت هم بزنید تا رسوب کرم رنگی تشکیل شود. سپس ۳ میلی لیتر آب به محتویات ارلن اضافه کنید

و آن را درون حمام بخار گذاشته تا تمام مراحل حل شود سپس به درون حمام یخ منتقل کرده تا کریستال‌ها شروع به تشکیل کنند پس از تشکیل رسوب کریستال‌ها را توسط کاغذ صافی از محلول جدا کنید و بگذارید تا کاملاً خشک شود. استانیلید به دست آمده را وزن کنید و راندمان را محاسبه کنید.

سوالات:

(۱) خاصیت بازی استانیلید و آنیلین را باهم مقایسه کنید؟

واکنش ۱۳: واکنش ایزومریزاسیون

استرئوایزومرها یکی از انواع ایزومرها هستند که در آنها اتمهای سازنده مولکول یکسان بوده و پیوندها نیز مشابه یکدیگرند ولی قابل تبدیل به یکدیگر نیستند زیرا ساختمان سه بعدی آنها با یکدیگر متفاوت است. ایزومر هندسی یک نوع از استرئو ایزومر به شمار می‌رود. با توجه به مولکول اتیلن (ترکیب اولفینی) مشاهده می‌شود که چرخش حول محور کربن-کربن آزاد نمی‌باشد و به این دلیل می‌تواند با استخلاف‌های غیر یکسان دارای ۲ ایزومر باشد (سیس یا ترانس). لازم به ذکر است، اگرچه آلکانها به علت آزاد بودن چرخش کربن-کربن دارای این نوع ایزومر نمی‌باشد، در حالی که سیکلوآلکانها که با آلکنها ایزومر هستند دارای این نوع ایزومر هستند. به هر حال ایزومر سیس و ترانس را می‌توان در اثر حرارت‌های بالا و در حضور کاتالیزور به یکدیگر تبدیل نمود مثلاً تبدیل مالئیک اسید به فوماریک اسید را می‌توان نام برد که در واقع، اتصال دوگانه باز شده، چرخش انجام گرفته و مجدداً اتصال غیر اشباع ایجاد می‌گردد.

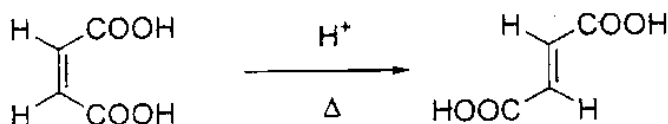


خواص فیزیکی و شیمیایی ایزومرهای سیس و ترانس با هم اختلاف زیادی دارند. مثلاً ممان دوقطبی فرم ترانس در حدود صفر است، در حالی که ممان دوقطبی فرم سیس مقدار زیادتری است در کل ایزومرهای سیس دارای ذوب کمتر و نقطه جوش بیشتر می‌باشند. با استفاده از طیف مادون قرمز می‌توان مشتقات سیس و ترانس مربوط به ترکیبات اتیلنی را از یکدیگر متمایز نمود. زیرا برای ترکیبات ترانس در حدود 965cm^{-1} یک باند قوی ظاهر می‌گردد، در صورتی که برای فرم سیس چنین بانندی مشاهده نمی‌شود. (البته به شرطی که ترکیب از نوع $\text{RHC}=\text{CHR}$ باشد)

البته با انجام واکنشهای شیمیایی نیز تشخیص فرم سیس از ترانس عملی می‌باشد مثلاً امکان ایجاد حلقه در فرم سیس یکی از این روش‌هاست. مثلاً مالئیک اسید(فرم سیس) می‌تواند در ۱۰۰ درجه به حلقه ۵ عضوی مالئیک انیدرید تبدیل شود در حالیکه فوماریک

اسید(فرم ترانس) چنین عملی را انجام نخواهد داد.

سنتز فوماریک اسید از مالئیک اسید



وسایل لازم:

۱- بالن ۲- مبرد ۳- قیف بوخنر ۴- قیف معمولی ۵- ارلن

مواد لازم:

۱- مالئیک اسید ۲- اسید کلرئیدریک ۳- اسید کلرئیدریک ۱ نرمال

روش کار:

در یک بالن، ۵ گرم مالئیک اسید و ۵ سی سی آب ریخته و خوب بهم می‌زنیم. سپس ۱۰ سی سی اسید کلریدریک اضافه نموده

و پس از مخلوط کردن مبرد را بر روی آن قرار داده و مدت ۲۰ دقیقه عمل رفلاکس انجام دهید. سپس بالن را سرد کنید.

فوماریک اسید را که به صورت رسوب سفید رنگی است با قیف بوخنر صاف کرده، با آب سرد شستو داده و سپس در

اسید کلرئیدریک ۱ نرمال متبلور کنید.