

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Методические указания к практическим занятиям и
самостоятельной работы по курсу «Механизмы органических
реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01
«Химия»

Курск 2016

УДК 547 (075.8)

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор Ф.Ф.Ниязи

Реакции конденсации: методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работы по курсу «Механизмы органических реакций» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2016, 22 с. Библиогр.: 6 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения механизмов реакций конденсации цикла курса «Механизмы органических реакций» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

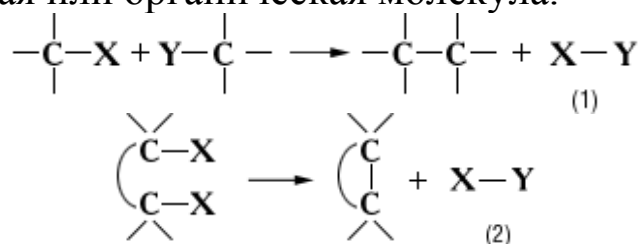
Подписано в печать 16.09.16 Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 1,2 Уч.-изд.л. 1,1 Тираж 100 экз. Заказ 908 Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| | с |
| 1 Краткие теоретические сведения | 4 |
| 2 Тестовые задания. | 6 |
| 3 Задания для самостоятельного решения. | 17 |
| Литература. | 22 |

1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Под реакцией конденсации понимают исторически сложившееся в органической химии название большой группы реакций различного характера. В узком смысле – это внутри- и межмолекулярные процессы образования новой связи С – С в результате взаимодействия двух и более молекул органических соединений, где С – гетероатом, у которого отщепляется какая-либо неорганическая или органическая молекула.

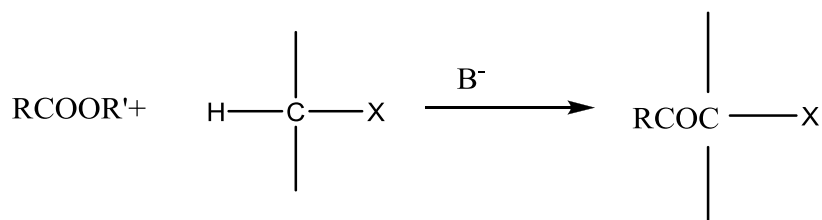


где X, Y – H, Hal, R...

С другой стороны реакции конденсации – это реакции образования из простых молекул конденсированных циклических соединений, димеров, олигомеров или полимерных веществ.

Существует реакции конденсации: Дикмана, Клайзена, Перкина, альдольная, бензоиновая, кротоновая, ацилоиновая и другие.

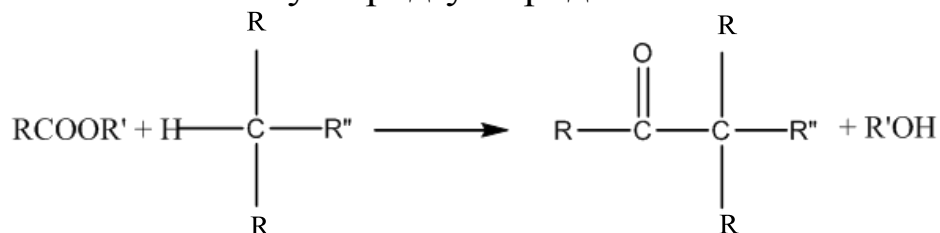
Конденсация Клайзена. Открыта А. Гейтером в 1863 году, а затем в 1887 году подробно изучена Л. Клайзеном. Конденсация Клайзена – это образование β-кето- (или β-альдо-) эфиров, нитрилов, кетонов взаимодействием сложных эфиров с соответствующими производными кислот или с кетонами в присутствии щелочных конденсирующих агентов



где X – COOR'', CN', COR.

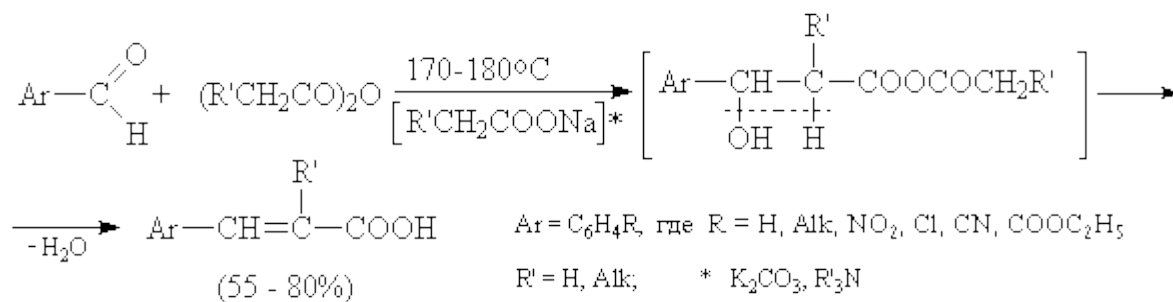
Известна сложноэфирная конденсация – взаимодействие сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную

метиленовую группу, в присутствии основных катализаторов с образованием новой углерод-углеродной связи

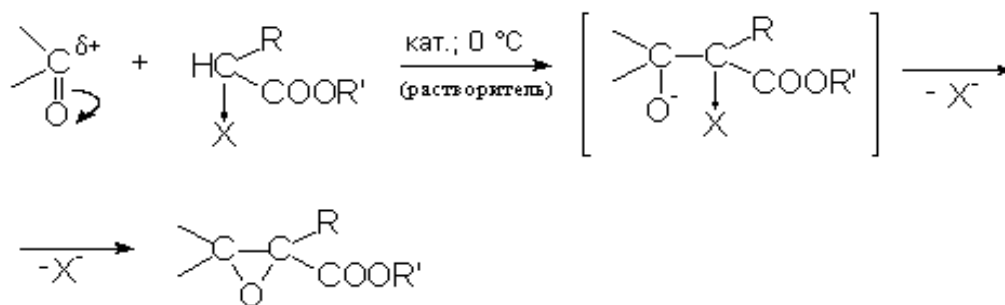


Конденсация Клайзена широко применяется в промышленности для синтеза β-дикарбонильных соединений, в том числе ацетоуксусного эфира и ацетилаcetона.

Конденсация Перкина – получение коричных (ненасыщенных аренкарбоновых) кислот конденсацией ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований:



Конденсация Дарзана – заключается в конденсации альдегидов и кетонов со сложными эфирами α-галогензамещенных алифатических карбоновых кислот и с α-галогенкетонами в присутствии спиртовых растворов алкоголятов щелочных металлов.



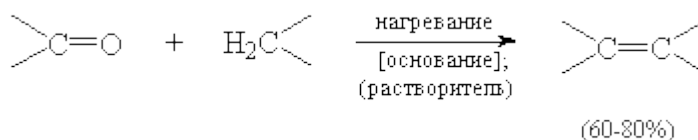
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

катализатор: $\text{NaNH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}, \text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$

растворитель: эфир, бензол, бутиловый спирт

В реакцию вступают алифатические, алициклические, ароматические, жирноароматические и гетероциклические альдегиды и кетоны, а также α, β -непредельные соединения

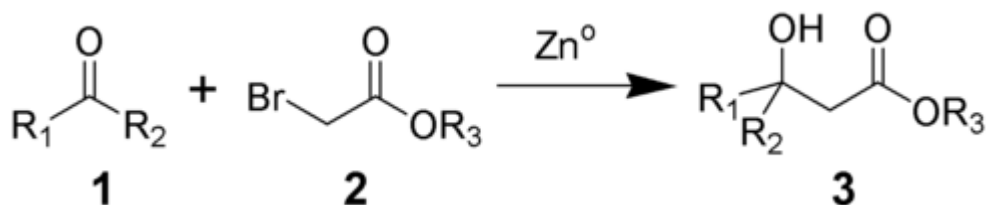
Конденсация Кневенагеля – реакция конденсации альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии слабых оснований с образованием производных этилена. В реакцию вступают алифатические, ароматические и гетероциклические альдегиды; кетоны реагируют труднее. В качестве метиленового компонента используют бифункциональные соединения, в которых метиленовая группа одновременно связана с двумя электроноакцепторными группами ($-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, арил).



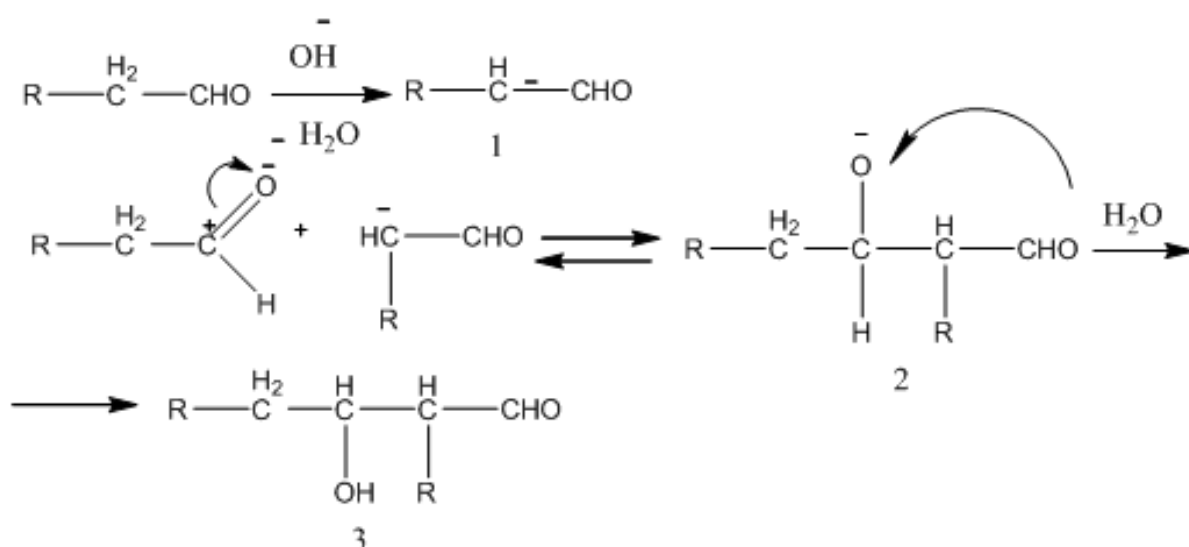
[основание]: $\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{RRNH}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, хинолин, пиперидин, $\text{RCOONH}_4, \text{CH}_3\text{CONH}_2$, аминокислоты, $\text{CsF}, \text{RbF}, \text{KF}$

(растворитель): $\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

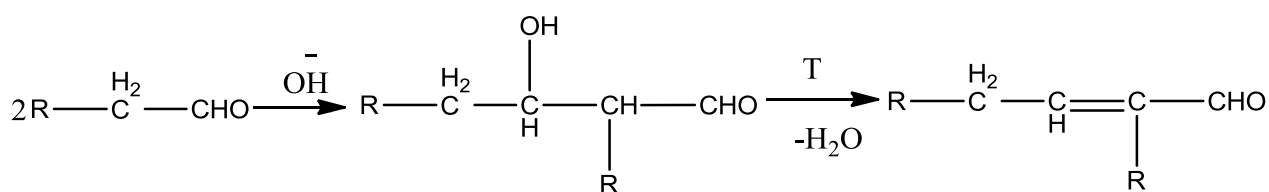
Конденсация Реформатского – конденсация альдегидов (кетонов) с эфирами α -галогенкарбоновых кислот, происходящая в апротонном растворителе под действием порошка цинка, и приводящая к образованию эфиров β -гидроксикарбоновых кислот. Открыта С.Н. Реформатским в 1887



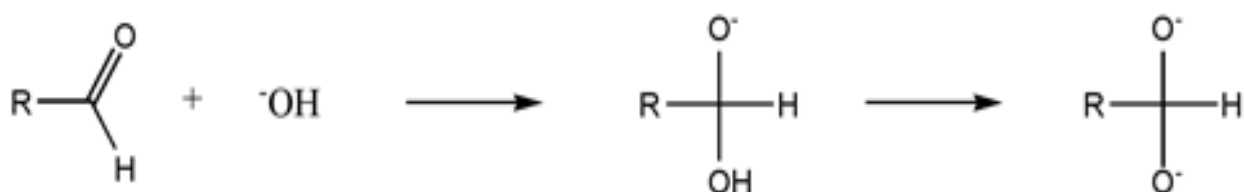
Альдольная и кротоновая конденсации – конденсация предусматривает обратимое взаимодействие двух молекул альдегида или кетона в присутствии кислоты или оснований с образованием β -гидроксиальдегидов, которые называют альдолями. В альдольную конденсацию вступают альдегиды и кетоны, имеющие хотя бы один атом водорода в α -положении. Реакция открыта Шарлем Вюрцем и Александром Бородиным в 1872 г, а в 1880 г Шмидт предложил разновидность альдольной конденсации (реакция Клайзена-Шмидта).



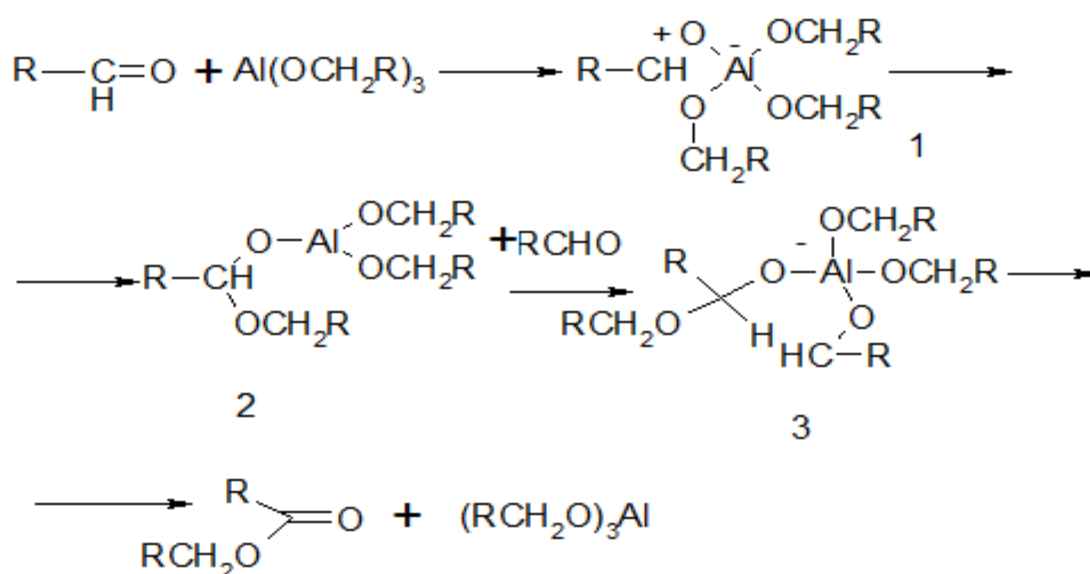
Кротоновый альдегид можно получить нагреванием водного раствора равновесной смеси, образующейся при альдольной конденсации.



Реакция Канницаро - реакция диспропорционирования альдегидов не содержащих водорода в α -положении по отношению к карбонильной группе. Канницаро первым провёл это превращение в 1853 году, получив бензойную кислоту и бензиловый спирт при обработке бензойного альдегида карбонатом калия. Продуктом окисления является карбоновая кислота, продуктом восстановления — спирт.



Реакция Тищенко – диспропорционирование альдегидов с образованием сложных эфиров под действием алколюлятов алюминия. Реакция открыта В.Е.Тищенко в 1906 г.



Альдольная конденсация применяется в промышленном синтезе бутанола-1, 2-этилгексанола и пентаэритрита.

Реакция Тищенко используется для синтеза сложных эфиров.

Реакция Канницаро применяют для промышленного синтеза пентаэритрита, препаративного получения спиртов, карбоновых кислот.

Конденсация Клайзена широко применяется в промышленности для синтеза β -дикарбонильных соединений, в том числе ацетоуксусного эфира и ацетилацетона.

Реакции конденсации нашли применение в лабораторном органическом синтезе, а также в химико-фармацевтической и парфюмерной промышленности.

2 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1 Конденсация – это...

- а) переход вещества из газообразного состояния в жидкое, твердое, это фазовый переход первого рода. Процесс конденсации возможен лишь при докритических состояниях газа (пара) в результате его охлаждения или сжатия;
- б) переход вещества из жидкого состояния в жидкое, твердое, это фазовый переход первого рода. Процесс конденсации возможен лишь при докритических состояниях газа (пара) в результате его охлаждения или сжатия;
- в) переход вещества из твердого состояния в жидкое, газообразное, это фазовый переход первого рода. Процесс конденсации возможен лишь при докритических состояниях газа (пара) в результате его охлаждения или сжатия;
- г) переход вещества из газообразного состояния в жидкое, это фазовый переход первого рода. Процесс конденсации возможен лишь при докритических состояниях газа (пара) в результате его охлаждения или сжатия.

2 Под реакциями конденсации понимают:

- а) реакции образования из простых молекул простых соединений;
- б) реакции образования из простых молекул конденсированных циклических соединений, димеров, олигомеров или полимерных веществ;
- в) реакции образования из простых веществ сложных;

г) реакции образования из сложных молекул более простых.

3 Конденсация Клайзена – это...

- а) взаимодействие сложных эфиров с другими соединениями;
- б) взаимодействие сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии кислотных катализаторов с образованием новой углерод-углеродной связи;
- в) взаимодействие сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии основных катализаторов с образованием новой углерод-углеродной связи;
- г) взаимодействие сложных эфиров с простыми веществами.

4 Выберите из предложенного другое название конденсации Клайзена:

- а) окислительно-восстановительный процесс;
- б) кислотно-основное восстановление;
- в) алкилирование по Клайзену; г) ацилирование по Клайзену.

5 Выберите из предложенного ниже другое название конденсации Клайзена:

- а) сложноэфирная конденсация; б) альдольная конденсация;
- в) кротоновая конденсация; г) бензоиновая конденсация.

6 Что чаще всего применяют в качестве конденсирующих агентов:

- а) щелочные металлы, неорганические и органические основания, алканы;
- б) металлический натрий, алкоголяты щелочных металлов в суспензии или спиртовых растворах, амид или гидрид натрия, мезитилмагнийбромид, трифенилметилнатрий;
- в) молекулы органических соединений алифатического ряда;
- г) вещества, которые связывают отщепляющиеся соединения и которые образуют реакционные промежуточные продукты неорганического характера или действуют как катализаторы.

7 Наличие какой группы в соединении позволяет проводить конденсацию Клайзена:

а) оксо- группы; б) нитро- группы; в) метиленовой группы; г) гидроксо- группы.

8 Как называют процесс, который происходит при конденсации двух различных эфиров:

а) конденсация Клайзена; б) переэтерификация Клайзена; в) перекристаллизация Клайзена; г) перекрестная конденсация Клайзена.

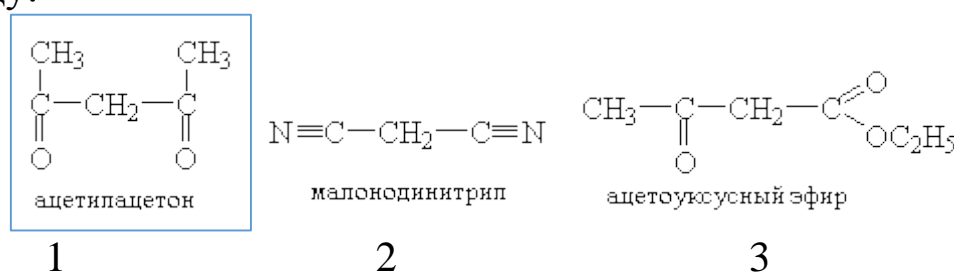
9 Выберите верное суждение о конденсации Клайзена:

а) обратима; б) вступают только неорганические вещества; в) вступают все вещества органического происхождения; г) необратима.

10 Механизм конденсации Клайзена близок к...

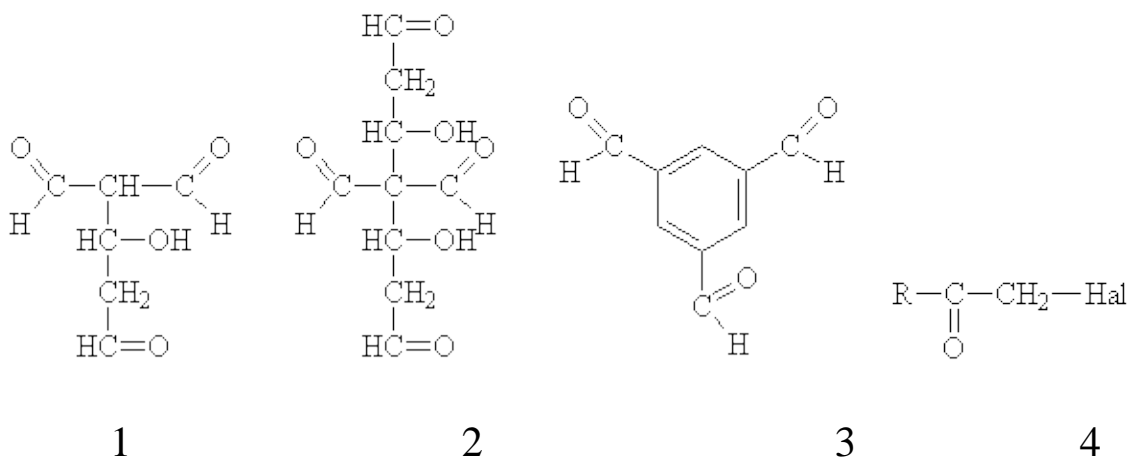
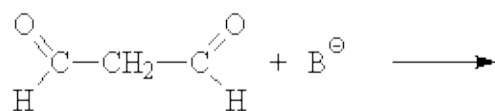
а) механизму бензоиновой конденсации; б) механизму альдольной конденсации; в) механизму кротоновой конденсации; г) механизму ацилоиновой конденсации.

11 Реакционная способность метиленактивных соединений убывает в ряду:



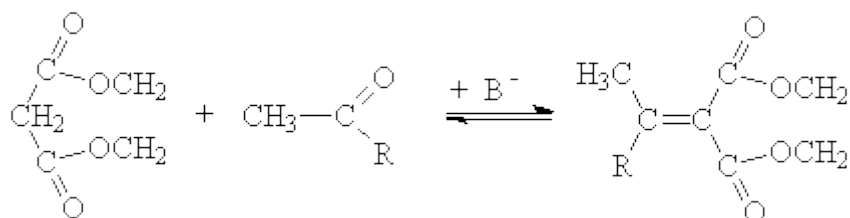
а) 1<2<3 б) 3<2<1 в) 2<3<1 г) 3<1<2

12 Образование какого продукта следует ожидать при действии основания на малоновый альдегид?



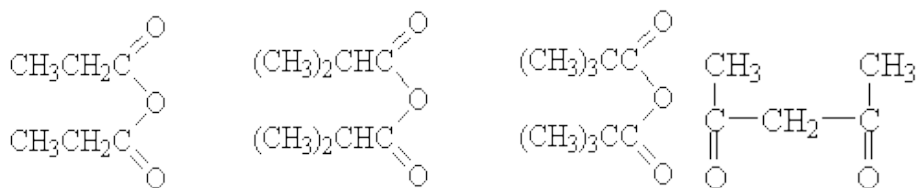
а) 1 б) 2 в) 3 г) 4

13 Какое из приведенных соединений будет легче вступить в реакцию Кневенагеля?



а) уксусный альдегид б) ацетон в) муравьиный альдегид г) бутанон

14 Какие из ангидридов будут участвовать в реакции Перкина с образованием коричных кислот:



а) 1, 2, 3, 4 б) 1, 2, 3 в) 1, 2 г) 1

15 В чем заключается действие электроноакцепторных заместителей?

- а) увеличивают реакционную способность карбонильной группы и уменьшают нуклеофильность оксианиона;
- б) увеличивают нуклеофильность оксианиона и уменьшают реакционную способность карбонильной группы;
- в) увеличивают реакционную способность карбонильной группы и нуклеофильность оксианиона;
- г) уменьшают реакционную способность карбонильной группы и нуклеофильность оксианиона.

16 Как изменится выход продукта конденсации, если в реакции Кневенагеля вместо ацетона взять диэтилкетон?

- а) уменьшится б) увеличится
- в) останется без изменений г) реакция не пойдет.

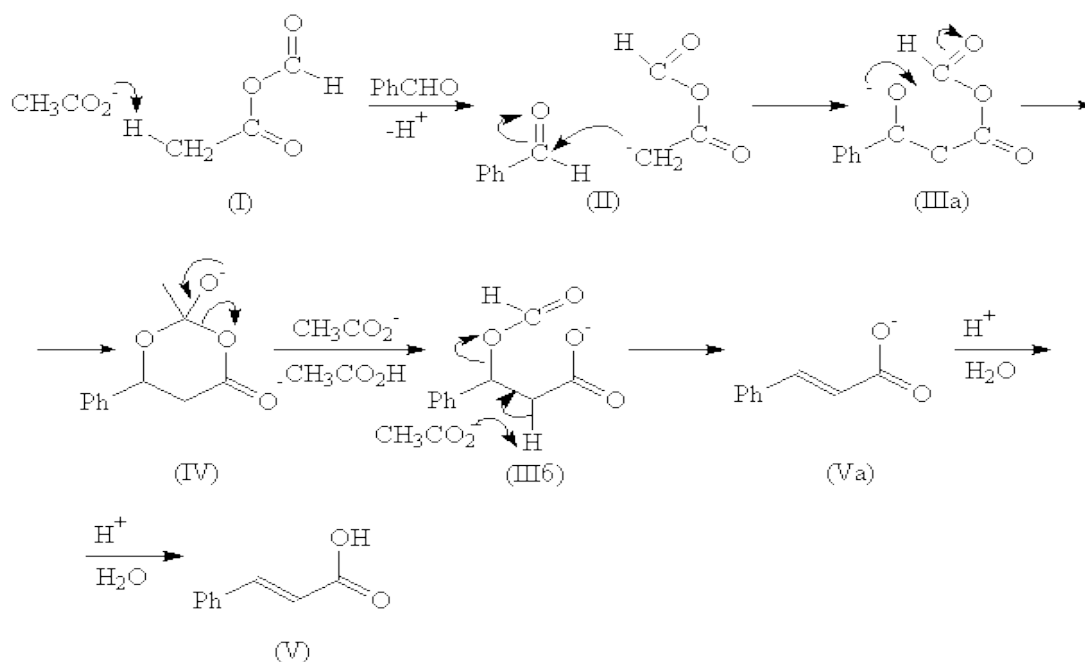
17 Органическая реакция, конденсация альдегидов или кетонов с эфирами α -галогенкарбоновых кислот, происходящая в апротонном растворителе под действием порошка цинка, и приводящая к образованию эфиров β -гидроксикарбоновых кислот. Чье имя носит данная реакция?

- а) Перкина б) Дарзана в) Дикмана г) Реформатского

18 Вставьте пропущенные слова.

Конденсация Дикмана - ... конденсация эфиров двухосновных кислот в циклические β -кетозфиры.

- а) внутримолекулярная б) межмолекулярная
- в) внешнемолекулярная г) молекулярная



Кому принадлежит данный механизм реакции?

а) Дарзану б) Перкину в) Вюрцу г) Реформатскому

20 Вставьте пропущенные слова.

Реакция Кневенагеля - это реакция конденсации альдегидов или ... с соединениями, содержащими активированную ... группу, в присутствии ... оснований с образованием производных

- а) кетонов, метиленовую, слабых, этилена;
- б) ангидридов, метиленовую, сильных, бутадиена;
- в) кетонов, метильную, слабых, этилена;
- г) ангидридов, метильную, сильных, бутадиена.

21 Что такое карбонильные соединения?

- а) соединения, которые содержат карбонильную группу;
- б) соединения, содержащие оксогруппу;
- в) соединения, содержащие гидроксигруппу;
- г) среди перечисленных вариантов правильного нет.

22 Что такое карбонильный компонент?

- а) молекула, которая вступает в реакцию по метиленовой группе;
- б) молекула, которая вступает в реакцию по карбонильной группе;
- в) частицы (как правило, неустойчивые), содержащие один или несколько неспаренных электронов на внешней электронной

оболочке. По другому определению свободный радикал — вид молекулы или атома, способный к независимому существованию и имеющий один или два неспаренных электрона;

г) среди перечисленных вариантов правильного нет.

23 К основным типам реакций конденсации карбонильных соединений относят:

а) амидирование, ацилирование, реакция Фриделя-Крафтса;

б) реакция Вагнера, реакция Лебедева, реакция Принса;

в) альдольная и кротоновая реакции, реакция Канниццаро, реакция Тищенко;

г) реакция Кучерова, реакция Коновалова, реакция Семенова.

24 Что называют альдольной конденсацией?

а) конденсация предусматривает обратимое взаимодействие двух молекул альдегида или кетона в присутствии кислоты или оснований с образованием β -гидроксиальдегидов, которые называют альдолями;

б) это превращении ароматических альдегидов в ароматические бензоины, которые катализируются цианидами;

в) конденсация карбонильных соединений с веществами, содержащими активную метиленовую группу в присутствии оснований;

г) реакция заключается в конденсации альдегидов и кетонов со сложными эфирами α -галогензамещенных алифатических карбоновых кислот и с α -галогенкетонами.

25 Что называют альдолями?

а) β -оксиальдегиды, органические соединения, совмещающие в своей молекуле особенности строения альдегидов и спиртов;

б) органические соединения, содержащие одну или более гидроксильных групп, непосредственно связанных с насыщенным атомом углерода;

в) производные оксокислот, формально являющиеся продуктами замещения атомов водорода гидроксильных —ОН кислотной функции на углеводородный остаток;

г) органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.

26 В альдольной конденсации на медленной первой стадии катализатор отрывает протон от альдегида с образованием ...

- а) карбаниона; б) оксониевого иона;
- в) гидроксид-иона; г) нуклеофила.

27 Что понимают под реакцией Канниццаро?

- а) реакция диспропорционирования альдегидов не содержащих атома водорода в α -положении по отношению к карбонильной группе;
- б) реакция заключается в конденсации альдегидов и кетонов со сложными эфирами α -галогензамещенных алифатических карбоновых кислот и с α -галогенкетонами;
- в) состоит в катализируемой основаниями конденсации ароматического альдегида или иного, не имеющего α -водородных атомов, с алифатическим альдегидом или кетоном;
- г) диспропорционирование альдегидов с образованием сложных эфиров под действием алкоголятов алюминия.

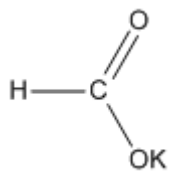
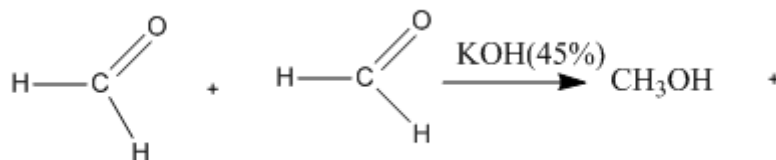
28 Что называют реакцией Тищенко?

- а) диспропорционирование альдегидов с образованием сложных эфиров под действием алкоголятов алюминия;
- б) взаимодействие альдегидов или кетонов с эфирами янтарной кислоты, которые носят название сукцинаты в присутствии оснований с образованием алкилиденянтарных кислот;
- в) тип сложноэфирной конденсации, в котором диэфиры циклизуются в 5- и 6- β -кетозэфиры;
- г) реакция заключается в конденсации альдегидов и кетонов со сложными эфирами α -галогензамещенных алифатических карбоновых кислот и с α -галогенкетонами.

29 В промышленности реакцию Тищенко используют для получения?

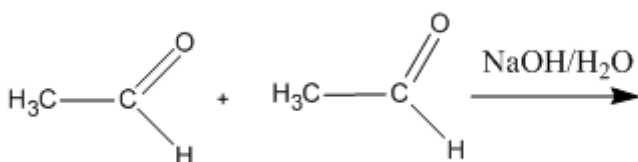
- а) для синтеза сложных эфиров; б) для синтеза 1,2-дихлорэтана;
- в) для синтеза бензола; г) для синтеза акриловой кислоты.

30 По реакции Канниццаро получают метанол и ...



а) ; б) CH_3OH ; в) формиат натрия; г) этанол.

31 По механизму альдольной конденсации двух молекул ацетальдегида в присутствии щелочи получают?

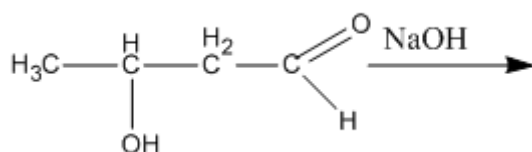


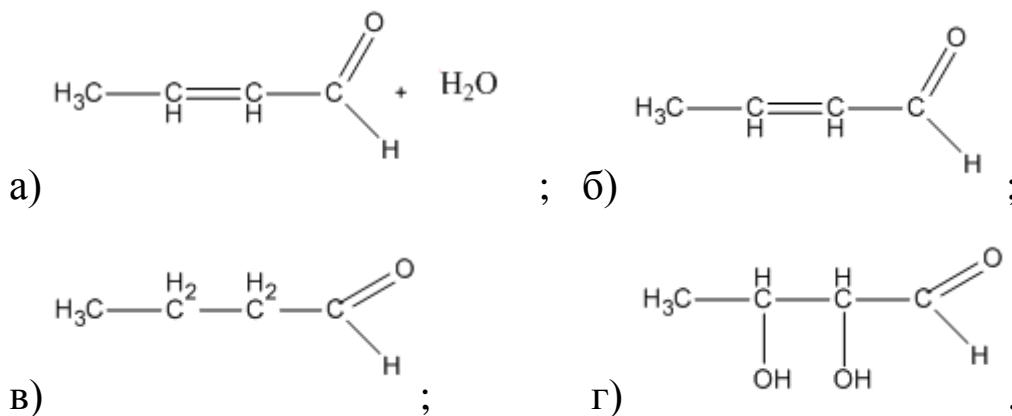
а) CH_3OH ; б) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$; в) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{ONa}$; г) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OK}$.

32 Альдегиды, которые не содержат атомы водорода у α -углеродного атома, не реагируют по схеме альдольной и кротоновой самоконденсации, но могут реагировать по схеме реакции ...?

а) Канниццаро; б) Тищенко; в) Манниха; г) Альдольной.

33 По приведенной схеме получают?





3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- 1 Напишите реакцию взаимодействия уксусного альдегида с трихлоруксусным альдегидом в присутствии сильного основания. Какой продукт получается при нагревании?
- 2 Какие продукты получаются при нагревании трихлоруксусного альдегида в щелочной среде? Напишите реакцию.
- 3 Какие продукты получаются при нагревании формальдегида в щелочной среде? Напишите реакцию.
- 4 Напишите реакцию взаимодействия уксусного альдегида с бензальдегидом в присутствии сильного основания. Какой продукт получается при нагревании?
- 5 Напишите реакцию взаимодействия пропионового альдегида с трифторуксусным альдегидом в присутствии сильного основания. Какой продукт получается при нагревании?
- 6 Напишите механизм альдольной конденсации, если в качестве альдегида взят бутаналь.
- 7 Напишите реакцию образования кротонового альдегида исходя из уксусного альдегида. Приведите механизм.

- 8 Какие продукты можно получить при взаимодействии смеси уксусного и пропионового альдегидов в щелочной среде? Напишите реакции.
- 9 Какой продукт получается при нагревании бутанала в присутствии бутилата алюминия? Напишите реакцию.
- 10 Какой продукт получается при нагревании этанала в присутствии этилата алюминия? Напишите реакцию. Приведите механизм.
- 11 Напишите продукт реакции, который получается при самоконденсации этилэтаната в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции. Чье название она носит?
- 12 Напишите реакцию взаимодействия этилэтаната с пропаном-2 в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции.
- 13 Напишите реакцию взаимодействия этилэтаната с этилформиатом в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции. Назовите продукт реакции.
- 14 Напишите реакцию взаимодействия этилпропионата с этилформиатом в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции. Назовите продукт реакции.
- 15 Напишите реакцию взаимодействия этилпропионата с ацетонитрилом в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции. Назовите продукт реакции.
- 16 Напишите реакцию взаимодействия этилформиата с этилбензоатом в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Приведите механизм реакции. Назовите продукт реакции.
- 17 Какие продукты могут образоваться при нагревании смеси этилэтаната и этилпропионата в инертном растворителе в

присутствии этаноата натрия. Напишите реакции и назовите продукты реакции.

18 Напишите реакцию взаимодействия этилформиата с циклогексаноном в инертном растворителе в присутствии этаноата натрия. Назовите продукт реакции.

19 Перечислите катализаторы, применяемые в конденсации Клайзена.

20 По реакции Перкина получите коричную кислоту. Напишите механизм реакции.

21 Напишите реакцию взаимодействия *n*-нитробензальдегида с уксусным ангидридом в присутствии основания при нагревании. Приведите механизм реакции.

22 Напишите реакцию взаимодействия фурфурола с уксусным ангидридом в присутствии основания при нагревании. Приведите механизм реакции.

23 Напишите реакцию взаимодействия 2-формилтиофена с уксусным ангидридом в присутствии основания при нагревании. Приведите механизм реакции.

24 Чем определяется реакционная способность кислотного компонента в реакции Перкина?

25 Как изменяется реакционная способность при введении в молекулу ароматического альдегида электроноакцепторного заместителя при проведении реакции Перкина?

26 Напишите реакцию Дарзана, если в качестве исходных компонентов использованы уксусный альдегид, этиловый эфир хлоруксусной кислоты и этилат натрия.

27 Какой катализатор чаще всего применяется при проведении конденсации Дарзана?

28 Какой конечный продукт получается при конденсации Дарзана, если в качестве катализатора взят *трет*-бутоксид калия, а в качестве исходных компонентов – ацетон и этиловый эфир бромуксусной кислоты? Напишите реакцию. Приведите механизм.

29 В чем суть реакции Кневенагеля?

30 Напишите реакцию взаимодействия пропанона-2 с малонодинитрилом при нагревании в присутствии пиридина. Назовите продукт реакции.

31 Напишите реакцию взаимодействия бензальдегида с малонодинитрилом при нагревании в присутствии пиридина. Назовите продукт реакции.

32 Напишите реакцию взаимодействия пропаналя с малонодинитрилом при нагревании в присутствии пиперидина. Назовите продукт реакции.

33 Напишите реакцию взаимодействия этанала с цианоуксусным эфиром при нагревании в присутствии хинолина. Назовите продукт реакции.

34 Напишите реакцию взаимодействия этилового эфира бромуксусной кислоты с бензальдегидом в апротонном растворителе под действием порошка цинка. Чье имя носит данная реакция?

35 Опишите условия проведения конденсации Реформатского.

36 Опишите условия и особенности проведения реакции Дикмана. Какие продукты получают по реакции Дикмана?

Литература:

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.2. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 517 с.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.
3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008.
5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание / Сильверстейн

- Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.