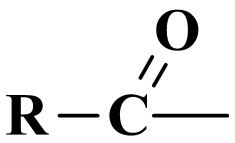
АЦИЛИРОВАНИЕ

Лекция 4

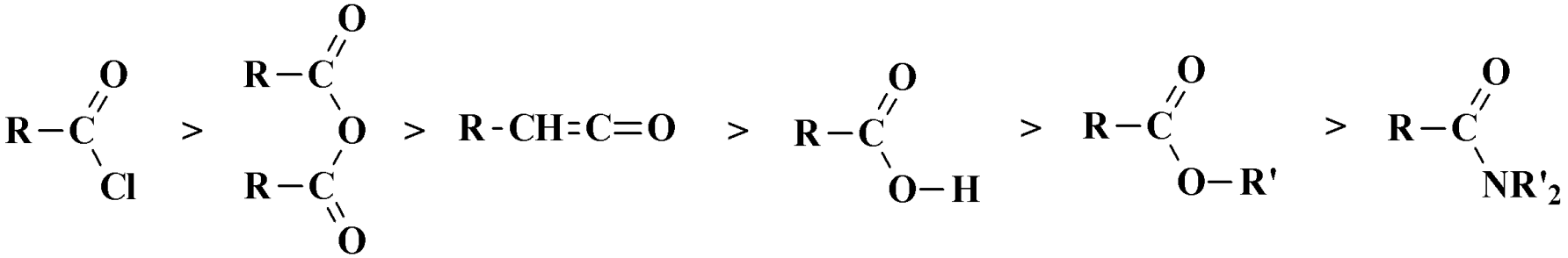
ПОНЯТИЕ

- Ацилированием называется процесс введения в органическую молекулу ацила вместо атома водорода.
- Ацилом называется остаток карбоновой кислоты, лишенный гидроксильной группы:



- В зависимости от типа атома, у ко-торого замещается водород, различают C-, O-, N-, S-ацилирование. Процесс возможен и по другим атомам.

АГЕНТЫ АЦИЛИРОВАНИЯ



- **Галогенангидриды кислот** – самые реакционноспособные среди агентов ацилирования, так как в них электронная плотность от карбонильного углерода оттягивается не только атомом кислорода, но и атомом галогена.

Галогенангидриды применяются для всех видов ацилирования: получения кетонов ацилированием ароматического углерода по реакции Фриделя-Крафтса, ацилирования β-дикарбонильных соединений по α-С-атому, получения сложных эфиров ацилированием спиртов, фенолов и енолов по кислороду, незамещенных и замещенных амидов ацилированием аммиака и аминов по азоту, а также ацилирования по другим типам атомов

АГЕНТЫ АЦИЛИРОВАНИЯ

- **Ангидриды кислот** – широко используются, если доступен соответствующий ангидрид, что бывает редко (например, уксусный, фталевый и некоторые другие ангидриды). По реакционной способности они несколько уступают галогенангидридам, но, в отличие от них, в качестве побочного продукта образуют не галогеноводород, а слабую карбоновую кислоту. Поэтому использование ангидридов кислот предпочтительнее при ацилировании ацидофобных соединений.

- **Кетены** – достаточно высокореакционноспособные агенты ацилирования, но обычно труднодоступны и поэтому редко используются. Основное их отличие заключается в том, что они ацилируют вещества по типу реакции присоединения, то есть процесс не сопровождается образованием побочных соединений кислотного характера как в случае галогенангидридов и ангидридов.

АГЕНТЫ АЦИЛИРОВАНИЯ

- **Карбоновые кислоты** – чаще всего наиболее доступный и дешевый агент ацилирования, но для многих процессов их реакционная способность недостаточна.

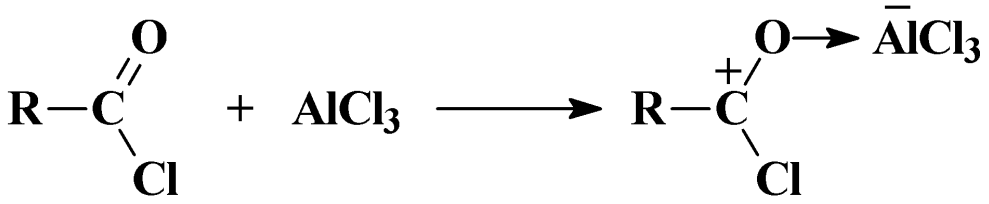
- **Сложные эфиры** – доступные агенты ацилирования, но одни из самых слабых. Используются в реакции переэтерификации, особенно тогда, когда ацилируемый спирт легко дегидратируется в присутствии кислот, тогда как переэтерификация может катализироваться основаниями.

- **Амиды карбоновых кислот** – наименее реакционноспособные из рассмотренных агентов ацилирования. Некоторые амиды муравьиной кислоты применяют в синтезе ароматических альдегидов

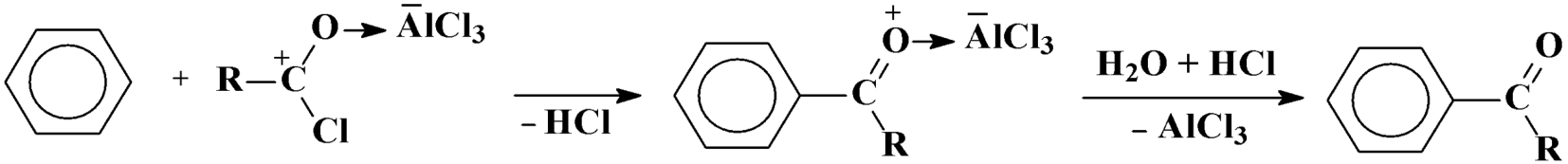
С-АЦИЛИРОВАНИЕ

С-Ацилирование сопровождается образованием новой С-С-связи, а такие реакции обычно относят к типу конденсаций

- **Ацилирование по Фриделю-Крафтсу**



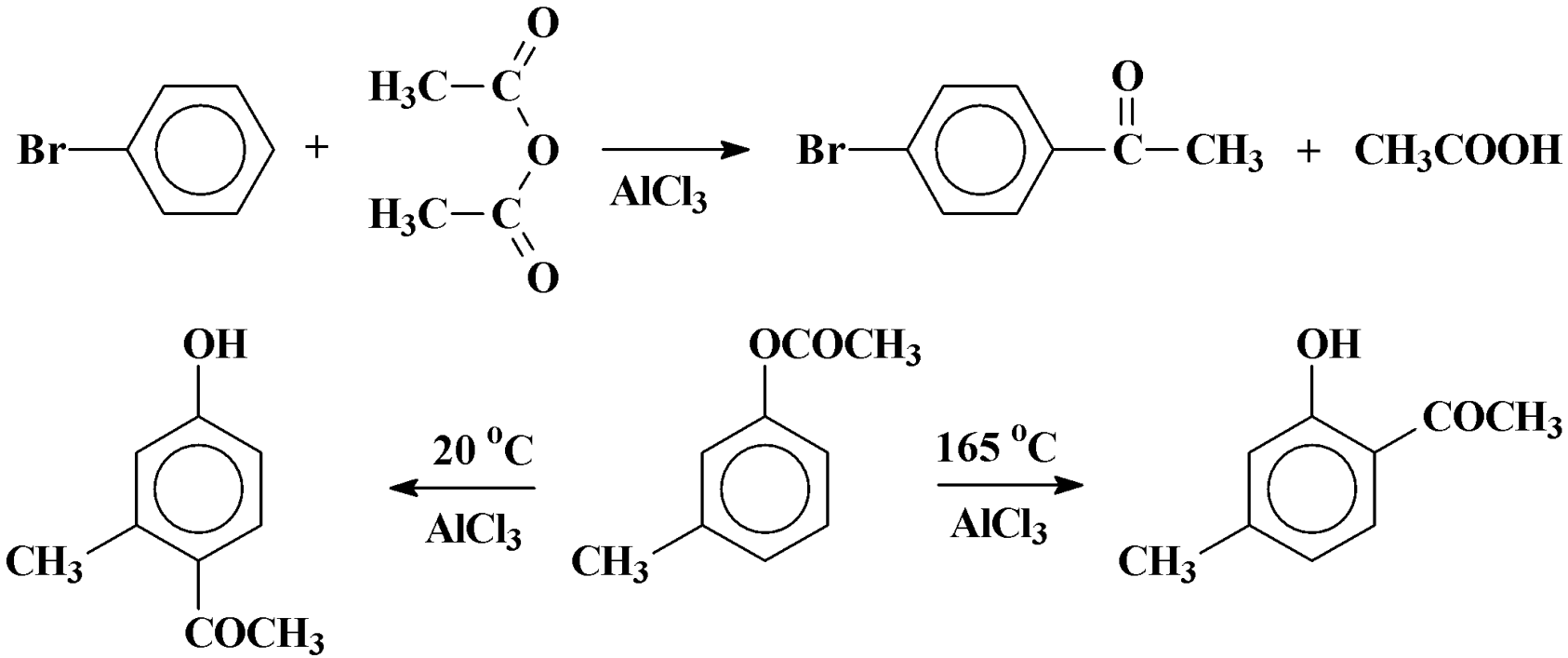
С-АЦИЛИРОВАНИЕ

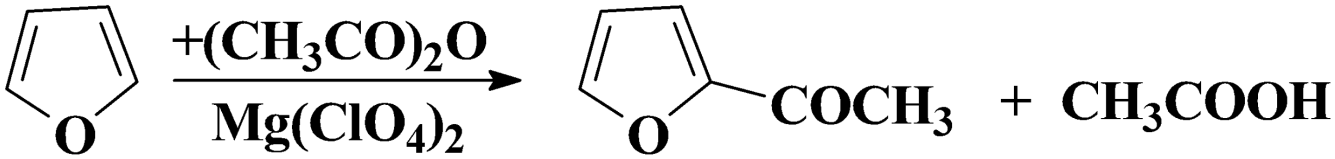


$AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BF_3 > TiCl_4 > ZnCl_2$

- Для реакции можно использовать также **ангидриды. Кетен** ведет себя аналогично ангидриду уксусной кислоты, образуя ацетофенон при реакции с бензолом. **Сложные эфиры** редко используют для ацилирования ароматических систем, так как одновременно может происходить и алкилирование за счет спиртового остатка эфира. **Кислотами** ацилируются только самые реакционноспособные производные аренов.

С-АЦИЛИРОВАНИЕ

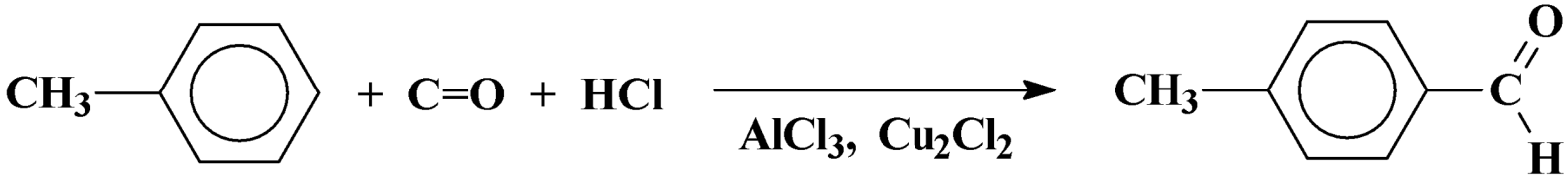




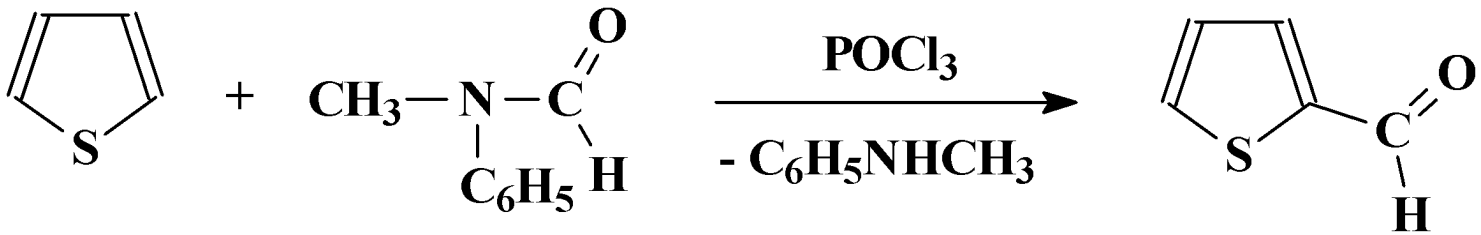
С-АЦИЛИРОВАНИЕ

- **Формилирование ароматического ядра**

  - ***Реакция Гаттермана-Коха)***

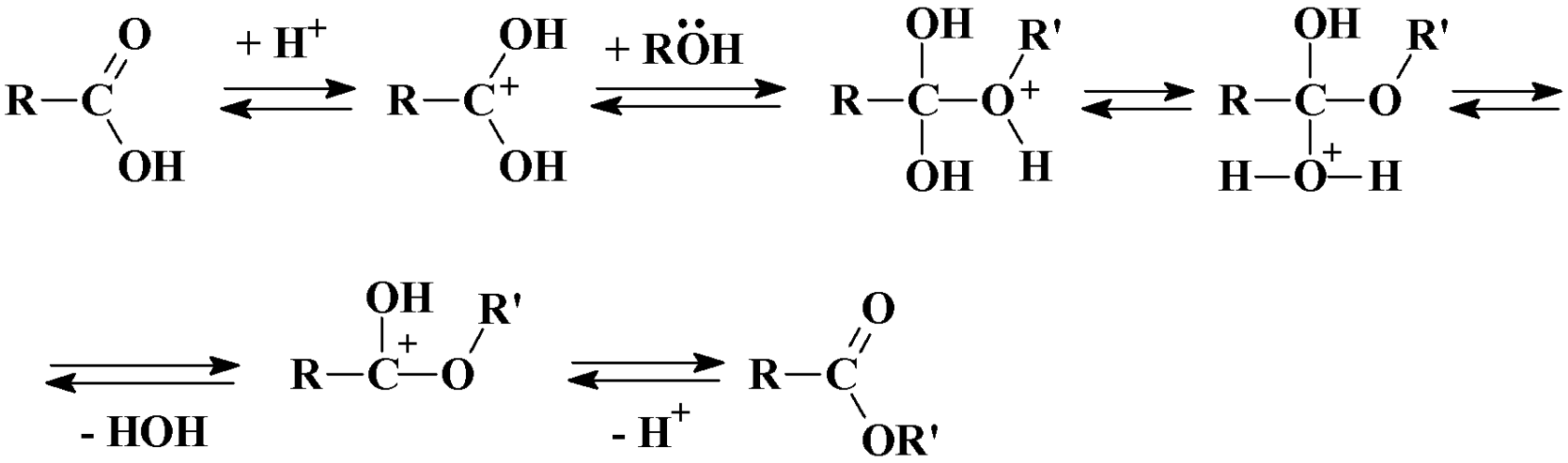


  - ***Реакция Вильсмейера***



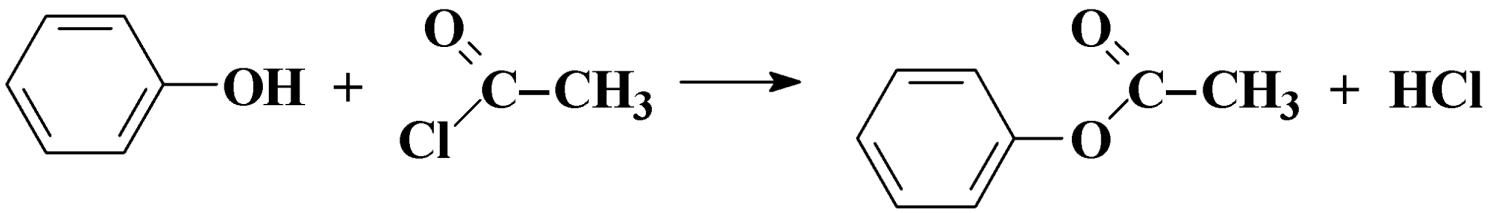
О-АЦИЛИРОВАНИЕ

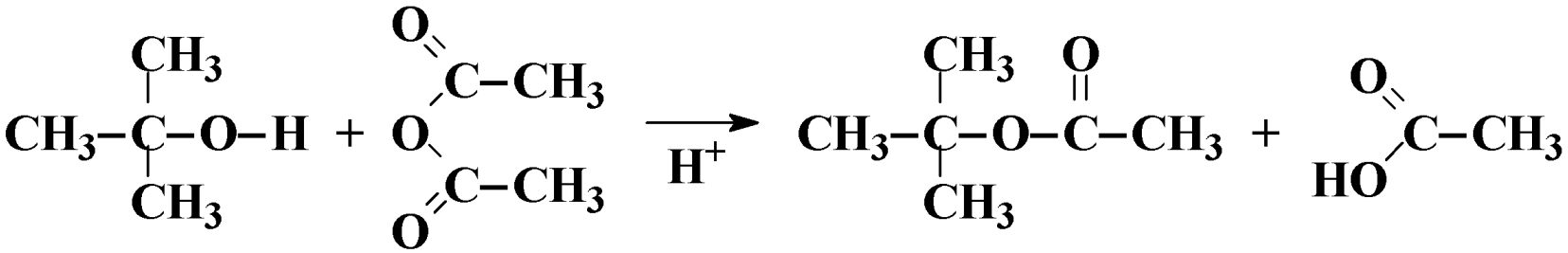
- **Реакция этерификации**

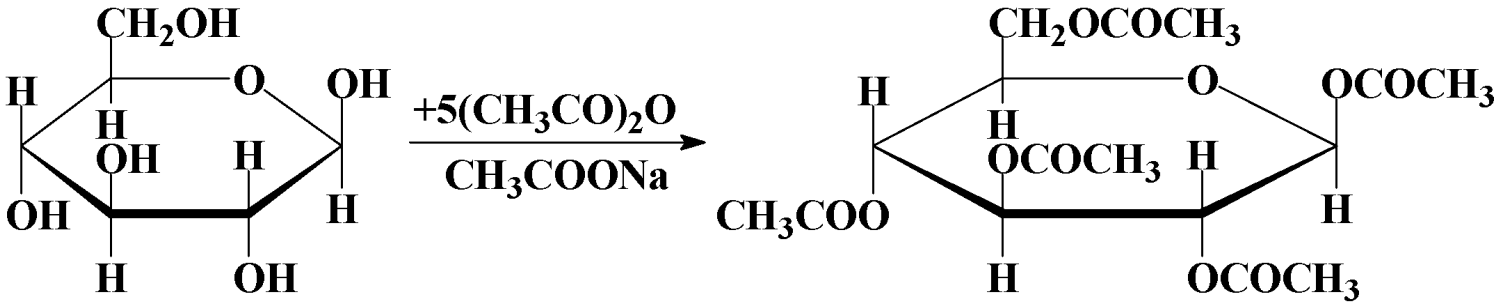


О-АЦИЛИРОВАНИЕ

- **Реакция с галогенангидридами или ангидридами кислот**

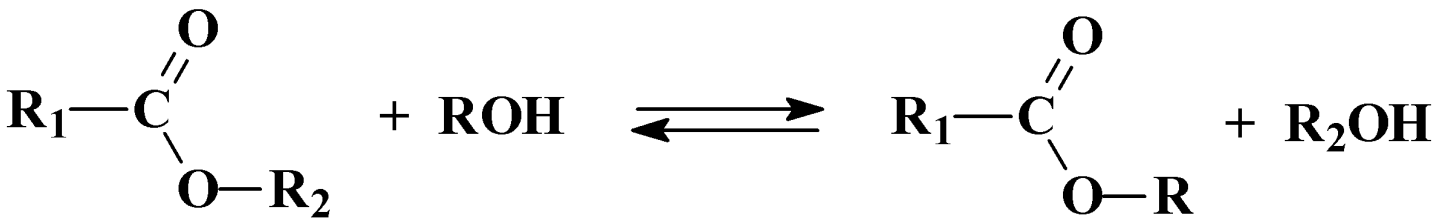






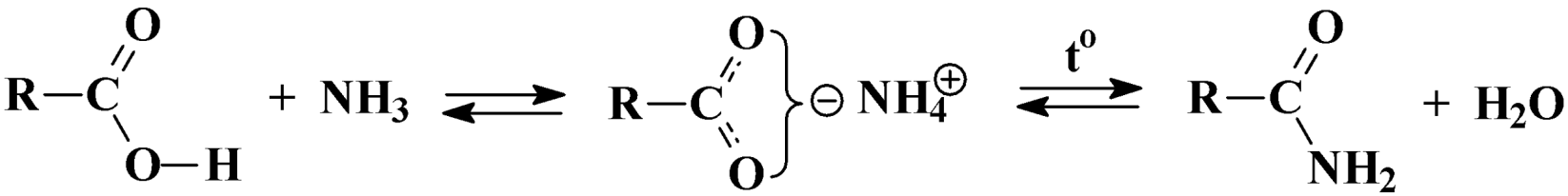
О-АЦИЛИРОВАНИЕ

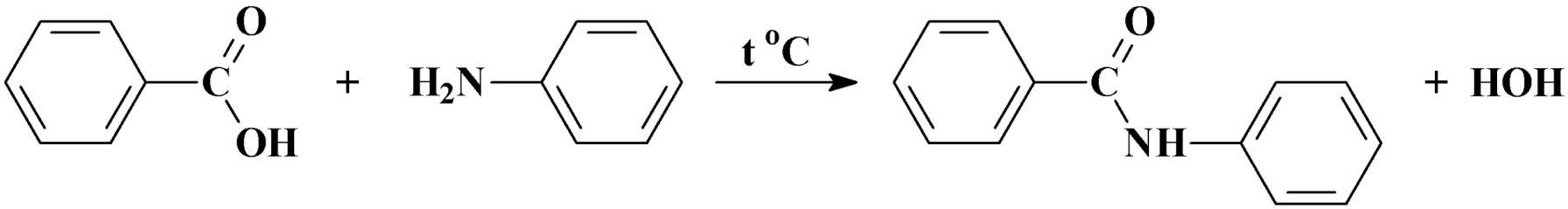
- **Реакция переэтерификации**



N-АЦИЛИРОВАНИЕ

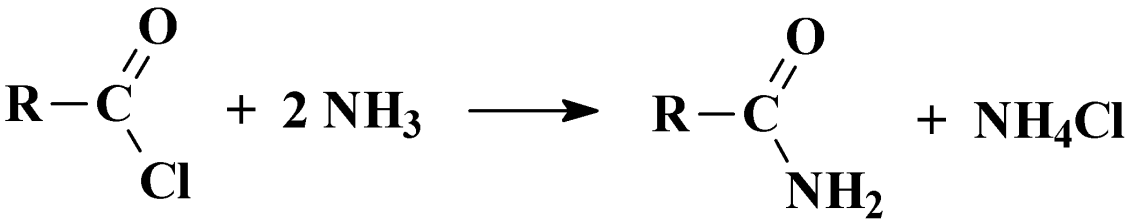
- **Взаимодействие аммиака и аминов с кислотами**



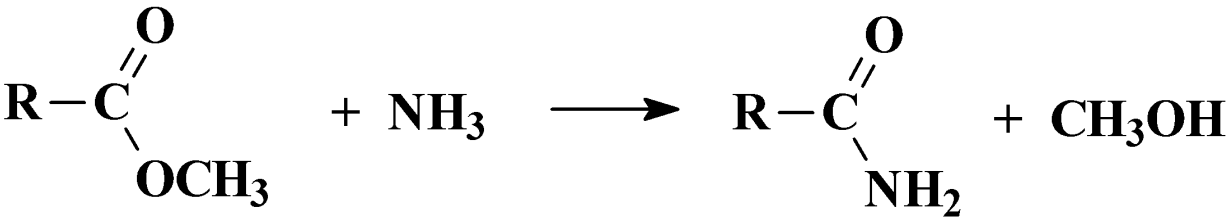


N-АЦИЛИРОВАНИЕ

- **Аммонолиз и аминолиз галогенангидридов и ангидридов кислот**



- **Аммонолиз и аминолиз сложных эфиров**



ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

- уксусноэтиловый эфир
- уксусноизоамиловый эфир
- ук-суснобутиловый эфир
- ацетанилид
- пентаацетат глюкозы