Ìîñêîâñêàÿ ãîðîäñêàÿ îëèìïèàäà ïî õèìèè

Ðåôåðàò

**C-, N-,O- àöèëèðîâàíèå â îðãàíè÷åñêîé õèìèè**

ó÷åíèêà 10 êëàññà

îáùåîáðàçîâàòåëüíîé øêîëþ ¹1303

(Õèìè÷åñêèé ëèöåé)

*Êîíäàêîâà Íèêîëàÿ*

Ìîñêâà, 1999

**Оглавление**

1. Введение 3
2. С‑ацилирование 4
3. О‑ацилирование 7
4. N‑ацилирование 10
5. Список литературы 11

Àöèëèðîâàíèå - ââåäåíèå àöèëüíîé ãðóïïû (àöèëà) RCO â ìîëåêóëó îðãàíè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ ïóòåì çàìåùåíèÿ àòîìà водорода. Â øèðîêîì ñìûñëå àöèëèðîâàíèå ýòî çàìåùåíèå ëþáîãî àòîìà èëè ãðóïïû àòîìîâ íà àöèëà. Â çàâèñèìîñòè îò àòîìà ê êîòîðîìó ïðèñîåäèíÿþò àöèë ðàçëè÷àþò C-, N-, O-, S- àöèëèðîâàíèå…

*(Химическая энциклопедия, том I, стр. 233).*

Реакции ацилирования находят широкое применение в современной органическом синтезе. Наиболее распространенными являются реакции С‑, O‑ и N‑ацилирования, с помощью которых получают соответственно кетоны, сложных эфиры или амиды.

Частными случаями реакции ацилирования являются реакции формилирования (введение НСО‑группы), ацетилирования (СН3СО‑группы) и бензоилирования (С6Н5СО‑группы).

Несмотря на различия в методах проведения реакций, общим для всех вариантов ацилирования является реакция некого субстрата и ацилирующего агента, протекающая как правило по механизму электрофильного замещения. Наиболее распространенными ацилирующими агентами являются ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот.

**Реакции С‑ацилирования**

Наиболее распространенной реакцией С-ацилирования является открытая еще в XIX веке реакция Фриделя‑Крафтса. Механизм этой реакции достаточно долго оставался загадкой, однако теперь является точно установленным, что реакция протекает по механизму электрофильного замещения.

Рåàêöèè ýëåêòðîôèëüíîãî çàìåùåíèÿ â àðîìàòè÷åñêîì ðÿäó ïðîòåêàþò ïî îäíîìó è òîìó æå ïóòè è íà÷èíàþòñÿ с àòàêè ýëåêòðîôèëüíîé ÷àñòèöû (áóäü òî êàòèîí èëè ïîëîæèòåëüíî çàðÿæåííûé êîíåö ñèëüíîïîëÿðèçîâàííîé ñâÿçè) íà àðîìàòè÷åñêóþ p-ýëåêòðîííóþ ñèñòåìó. Ïðè ýòîì îáðàçóåòñÿ ðåçîíàíñíî ñòàáèëèçèðîâàííûé íåàðîìàòè÷åñêèé s-*êîìïëåêñ*, èëè áåíçîíèåâûé èîí. Çà ýòèì ñëåäóþò ïîòåðÿ ïðîòîíà è ñîïóòñòâóþùàÿ åé ðåàðîìàòèçàöèÿ ñ îáðàçîâàíèåì ñîåäèíåíèÿ, â êîòîðîì ýëåêòðîôèëüíàÿ ÷àñòèöà çàìåíèëà àòîì âîäîðîäà ó ïåðâîíà÷àëüíî àòàêîâàííîãî óãëåðîäà.

В случае реакции ацилирования в качестве ацилирующего агента как правило применяются ацилхлориды в присутствии кислот Льюиса (чаще всего хлорида алюминия). В таком случае реакция начинается с взаимодействия àöèëõëîðèäà ñ êàòàëèçàòîðîì с обðàçîâанием собственно ýëåêòðîôèëüíого àãåíòа:



Положение равновесия зависит от природы реагентов и от растворителя: высокая диэлектрическая проницаемость сдвигает равновесие в сторону образования карбениевого иона.

Затем электрофильный агент реагирует с ароматической молекулой:



Âûáîð êàòàëèçàòîðà îïðåäåëÿåòñÿ ðåàêöèîííîé ñïîñîáíîñòью àðîìàòè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ. ×àùå âñåãî ïðèìåíÿþò õëîðèä àëþìèíèÿ è òîëüêî äëÿ î÷åíü ðåàêöèîííîñïîñîáíûõ ñèñòåì (íàïðèìåð, äëÿ òèîôåíà) èñïîëüçóþòñÿ õëîðèä öèíêà, ñåðíóþ êèñëîòó è äð.

Òðèãàëîãåíèäû àëþìèíèÿ îáðàçóþò êîìïëåêñû è ñ àöèëèðóþùèì ñðåäñòâîì, è ñ îáðàçóþùèìñÿ êàðáîíèëüíûì ñîåäèíåíèåì; êîìïëåêñ ñ ïîñëåäíèì â óñëîâèÿõ ðåàêöèè óñòîé÷èâ. Äëÿ ñèíòåçîâ ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó ñ àöèëãàëîãåíèäàìè íåîáõîäèìû ïîýòîìó ïî ìåíüøåé ìåðå ìîëüíûå êîëè÷åñòâà êàòàëèçàòîðà. Ïðè âçàèìîäåéñòâèè ñ àíãèäðèäàìè êèñëîò ïîëó÷àþùàÿñÿ êèñëîòà ñâÿçûâàåò åùå îäèí ìîëü êàòàëèçàòîðà, ïîýòîìó â öåëîì íåîáõîäèìû ïî êðàéíåé ìåðå äâà ìîëü êàòàëèçàòîðà. Â êàæäîì ñëó÷àå ïî îêîí÷àíèè ðåàêöèè îáðàçîâàâøèéñÿ êîìïëåêñ êåòîíà ñ õëîðèäîì àëþìèíèÿ äîëæåí áûòü ãèäðîëèòè÷åñêè ðàçðóøåí (ñîëÿíîé êèñëîòîé ñî ëüäîì).

Ðåàêöèþ àöèëèðîâàíèÿ ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó óäàåòñÿ ðàñïðîñòðàíèòü íà àðîìàòè÷åñêèå óãëåâîäîðîäû (â òîì ÷èñëå ïîëèöèêëè÷åñêèå), ãàëîãåíïðîèçâîäíûå, ðåàêöèîííîñïîñîáíûå ãåòåðîöèêëû (íàïðèìåð, òèîôåí, ôóðàí). Àðîìàòè÷åñêèå àìèíû îáðàçóþò ñ êàòàëèçàòîðîì íåàöèëèðóþùèéñÿ êîìïëåêñ. Åñëè æå àìèíîãðóïïà çàùèùåíà àöåòèëèðîâàíèåì, òî ðåàêöèÿ óäàåòñÿ.

Àðîìàòè÷åñêèå ñîåäèíåíèÿ ñ ñèëüíîèíàêòèâèðóþùèìè çàìåñòèòåëÿìè, íàïðèìåð ñ íèòðî-, öèàí- è êàðáîíèëüíûìè ãðóïïàìè, íå àöèëèðóþòñÿ ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó. Ïîýòîìó ïðè àöèëèðîâàíèè ìîæíî íå îïàñàòüñÿ âòîðè÷íîãî è ïîëèçàìåùåíèÿ.

Èíòåðåñíûì ñëó÷àåì ðåàêöèè Ôðèäåëÿ-Êðàôòöà ÿâëÿåòñÿ âçàèìîäåéñòâèå ñ àíãèäðèäàìè äèêàðáîíîâûõ êèñëîò, ïðèâîäÿùåå ê îáðàçîâàíèþ îêñîêèñëîò, êîòîðûå â äàëüíåéøåì ìîæíî ïåðåâåñòè â õèíîíû:



Ðàñòâîðèòåëåì ïðè àöèëèðîâàíèè ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó ìîæåò ñëóæèòü èçáûòîê àöèëèðóåìîãî óãëåâîäîðîäà. Иногда ïðèìåíÿþò äèñóëüôèä óãëåðîäà, òàê êàê îí ïðàêòè÷åñêè íå âëèÿåò íà ðåàêöèîííóþ ñïîñîáíîñòü õëîðèäà àëþìèíèÿ, но кîìïëåêñ îáðàçîâàâøåãîñÿ àðîìàòè÷åñêîãî êåòîíà ñ õëîðèäîì àëþìèíèÿ îñòàåòñÿ ïðè ýòîì ÷àùå âñåãî â òâåðäîé ôàçå, ïîýòîìó ïðè áîëüøèõ çàãðóçêàõ ðåàêöèîííàÿ ñìåñü ñ òðóäîì ïåðåìåøèâàåòñÿ è îáðàáàòûâàåòñÿ. Êðîìå òîãî, äèñóëüôèä óãëåðîäà ÿäîâèò è î÷åíü ëåãêî âîñïëàìåíÿåòñÿ. Â íèòðîáåíçîëå èëè ãàëîãåíîóãëåðîäàõ (äèõëîðýòàíå èëè òðèõëîðîýòèëåíå) àêòèâíîñòü êàòàëèçàòîðà íåñêîëüêî ïîíèæåíà èç-çà êîìïëåêñîîáðàçîâàíèÿ, кроме того àöèëèðîâàíèå ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó â íèõ ìîæíî ïðèìåíÿòü òîëüêî ïðè òåìïåðàòóðàõ íèæå 50oC, òàê êàê â ïðîòèâíîì ñëó÷àåì îíè ñàìè âñòóïàþò â ðåàêöèþ.

Â ìåíåå ïîëÿðíîì 1,2-äèõëîðýòàíå (ýòèëåíõëîðèäå) èç íàôòàëèíà ïîëó÷àþò a-êåòîí è, íàïðîòèâ, â ñèëüíîïîëÿðèçîâàííîé ñðåäå (íèòðîáåíçîëà) - b-êåòîí.

***Îáùàÿ ìåòîäèêà àöèëèðîâàíèÿ ïî Ôðèäåëþ-Êðàôòöó.***

*Â òðåãîðëîé êîëáå åìêîñòüþ 1ë, ñíàáæåííîé ìåøàëêîé è êàïåëüíîé âîðîíêîé ñ õëîðêàëüöèåâîé òðóáêîé, ñìåøèâàþò 400ìë 1,2-äèõëîðýòàíà ñ 1,2 ìîëÿ òîíêîðàñòåðòîãî õëîðèäà àëþìèíèÿ è äîáàâëÿþò ïî êàïëÿì ïðè ïåðåìåøèâàíèè è îõëàæäåíèè ëåäÿíîé âîäîé 1,05 ìîëÿ àöèëõëîðèäà. Çàòåì èç êàïåëüíîé âîðîíêè ïðè îõëàæäåíèè âîäîé äîáàâëÿþò 1 ìîëü àðîìàòè÷åñêîãî ñîåäèíåíèÿ òàê, ÷òîáû òåìïåðàòóðà ñìåñè ïîääåðæèâàëàñü îêîëî 20îÑ. Ðåàêöèîííóþ ñìåñü ïåðåìåøèâàþò åùå 1 ÷. è îñòàâëÿþò íà íî÷ü. Ïðè àöèëèðîâàíèè ãàëîãåíáåíçîëîâ íàãðåâàþò 5 ÷. ïðè 50îÑ, ïðè÷åì àöèëèðóåìîå ñîåäèíåíèå èñïîëüçóåìñÿ â êà÷åñòâå ðàñòâîðèòåëÿ (âñå êîëè÷åñòâà ãàëîãåíáåíçîëà ñðàçó ïîìåùàþò â êîëáó).*

*Äëÿ ðàçëîæåíèÿ êîìïëåêñà êåòîíà ñ õëîðèäîì àëþìèíèÿ ñîäåðæèìîå êîëáû îñòîðîæíî âûëèâàþò íà 500ìë ëüäà, âûïàäàþùèé ãèäðîêñèä àëþìèíèÿ ïåðåâîäÿò â ðàñòâîð, äîáàâëÿÿ íåáîëüøîå êîëè÷åñòâî êîíöåíòðèðîâàííîé ñîëÿíîé êèñëîòû. Çàòåì â äåëèòåëüíîé âîðîíêå îòäåëÿþò îðãàíè÷åñêèé ñëîé, à âîäíûå äâàæäû èçâëåêàþò äèõëîðýòàíîì. Îáúåäèíåííûå âûòÿæêè òùàòåëüíî ïðîìûâàþò âîäîé, 2%-íûì ðàñòâîðîì ãèäðîêñèäà íàòðèÿ è ñíîâà âîäîé. Ïîñëå ñóøêè êàðáîíàòîì êàëèÿ ðàñòâîðèòåëü îòãîíÿþò, à êåòîí ïåðåãîíÿþò â âàêóóìå.*

*Ïðèâåäåííàÿ ìåòîäèêà òàêæå ïðèãîäíà äëÿ ïîëóìèêðîñèíòåçîâ.*

**Реакции О‑ацилирования.**

Реакция этерификации, являющаяся по сути реакцией О‑ацилирования, используется в качестве основного способа получения сложных эфиров.

Âñëåäñòâèå ìàëîé àêòèâíîñòè êàðáîíèëüíûõ ãðóïï â êàðáîíîâûõ êèñëîòàõ îíè, êàê ïðàâèëî, ìåäëåííî ðåàãèðóþò ñî ñïèðòàìè. Ýòåðèôèêàöèþ ìîæíî ñóùåñòâåííî óñêîðèòü, äîáàâëÿÿ ñèëüíûå êèñëîòû (ñåðíóþ êèñëîòó, áåçâîäíûé õëîðîâîäîðîä, ñóëüôîíîâûå êèñëîòû, êèñëûå èîíîîáìåííûå ñìîëû):



Ñêîðîñòü ýòåðèôèêàöèè êàðáîíîâîé êèñëîòû, êàê è ñëåäîâàëî îæèäàòü, âîçðàñòàåò âìåñòå ñ ðîñòîì ïîëîæèòåëüíîãî çàðÿäà íà êàðáîíèëüíîì óãëåðîäå, ò.å. ñ ðîñòîì êèñëîòíîñòè. Òàê, ìóðàâüèíàÿ, ùàâåëåâàÿ, ïèðîâèíîãðàäíàÿ êèñëîòû ðåàãèðóþò äîñòàòî÷íî áûñòðî è áåç äîáàâëåíèÿ êàòàëèçàòîðà.

Ñèëüíî âëèÿþò íà ýòåðèôèêàöèþ ñòåðè÷åñêèå ôàêòîðû. Ñ ðîñòîì îáúåìà àëêèëüíûõ îñòàòêîâ, ñâÿçàííûõ ñ êàðáîêñèëüíîé ãðóïïîé, à òàêæå ñïèðòîâûì ãèäðîêñèëîì, ñêîðîñòü ýòåðèôèêàöèè ïàäàåò. Ïîýòîìó ðàçâåòâëåíèå ó α-óãëåðîäíîãî àòîìà, à òàêæå *î*-çàìåùåííûå àðîìàòè÷åñêèå êèñëîòû âñòóïàþò â ðåàêöèþ ìåäëåííî è ñ ïëîõèìè âûõîäàìè. Â ðÿäó îò ïåðâè÷íûõ ê òðåòè÷íûì ñïèðòàì ðåàêöèÿ çàòðóäíÿåòñÿ åùå è òåì, ÷òî â óñëîâèÿõ ðåàêöèè (ñèëüíîêèñëàÿ ñðåäà) ïàðàëëåëüíî âîçðàñòàåò è òåíäåíöèÿ ê ïðåâðàùåíèþ ñïèðòîâ â ïðîñòûå ýôèðû è îëåôèíû. Эôèðû òðåòè÷íûõ ñïèðòîâ ïîëó÷àþòñÿ ïðÿìîé ýòåðèôèêàöèåé ëèøü ñ î÷åíü ìàëûìè âûõîäàìè.

Рàâíîâåñèå ðåàêöèè ýòåðèôèêàöèè íå î÷åíü áëàãîïðèÿòíî äëÿ ïîëó÷åíèÿ ñëîæíûõ ýôèðîâ. Ðàâíîâåñèå ìîæíî ñäâèíóòü âïðàâî, èñïîëüçóÿ 5-10-êðàòíûé èçáûòîê áîëåå äåøåâîãî èñõîäíîãî âåùåñòâà (èì îáû÷íî áûâàåò ñïèðò) ëèáî ïîñòîÿííî óäàëÿÿ èç ðåàêöèîííîé ñìåñè ïðîäóêòû ðåàêöèè - âîäó èëè ñëîæíûé ýôèð.

***Îáùие ìåòîäèêи ýòåðèôèêàöèè êàðáîíîâûõ êèñëîò.***

1. *Ñâÿçûâàíèå âîäû âîäîîòíèìàþùèìè ñðåäñòâàìè.*

*Ñìåøèâàþò 1 ìîëü êàðáîíîâîé êèñëîòû (èëè 0.5 ìîëÿ äèêàðáîíîâîé), 5 ìîëåé ñîîòâåòñòâóþùåãî àáñîëþòíîãî ñïèðòà è 0.2 ìîëÿ êîíöåíòðèðîâàííîé ñåðíîé êèñëîòû è êèïÿòÿò áåç äîñòóïà âîçäóõà ñ îáðàòíûì õîëîäèëüíèêîì 5 ÷. Â ñëó÷àå ìåíåå ñòîéêèõ âòîðè÷íûõ ñïèðòîâ ëó÷øå íå ïðèìåíÿòü â êà÷åñòâå êàòàëèçàòîðà ñåðíóþ êèñëîòó, à íàñûòèòü êèïÿùóþ ñìåñü õëîðîâîäîðîäîì è óâåëè÷èòü ïðîäîëæèòåëüíîñòü êèïÿ÷åíèÿ äî 10 ÷. Ïîñëå ýòîãî îòãîíÿþò ãëàâíóþ ìàññó èçáûòî÷íîãî ñïèðòà íà êîëîíêå Âèãðå äëèííîé 20 ñì è âûëèâàþò îñòàòîê â ïÿòèêðàòíûé îáúåì ëåäÿíîé âîäû. Îðãàíè÷åñêèé ñëîé îòäåëÿþò, à âîäíûé ðàñòâîð íåéòðàëèçóþò âîäíûì òðèæäû ýêñòðàãèðóþò ýôèðîì. Îáúåäèíåííûå îðãàíè÷åñêèå ñëîè íåéòðàëèçóþò ðàñòâîðîì êàðáîíàòà íàòðèÿ, ïðîìûâàþò âîäîé äî íåéòðàëüíîé ðåàêöèè, ñóøàò õëîðèäîì êàëüöèÿ è ïåðåãîíÿþò.*

*Ñèíòåç ìîæåò áûòü ïðîåäåí è â ïîëóìèêðîìàñøòàáå.*

1. *Àçåîòðîïíàÿ ýòåðèôèêàöèÿ*

*Ñìåøèâàþò 1 ìîëü êàðáîíîâîé êèñëîòû (èëè 0.5 ìîëü äèêàðáîíîâîé), 1.75 ìîëÿ ñïèðòà (ìîæíî è íå àáñîëþòíîãî), 5 ã êîíöåíòðèðîâàííîé ñåðíîé, òîëóîëñóëüôîíîâîé, íàôòàëèíñóëüôîíîâîé êèñëîòû èëè èîíîîáìåííîé ñìîëû â Í-ôîðìå, íàïðèìåð âîôàòèòà KPS, è 100 ìë õëîðîôîðìà èëè òåòðàõëîðèäóãëåðîäà. Ñìåñü êèïÿòÿò ñ îáðàòíûì õîëîäèëüíèêîì è âîäîîòäåëèòåëåì, ïîêà íå ïðåêðàòèòñÿ âûäåëåíèå âîäû.*

*Ïðè ýòåðèôèêàöèè ãèäðîêñèêèñëîò, α, β-íåíàñûùåííûõ êèñëîò, à òàêæå ïðè ýòåðèôèêàöèè âòîðè÷íûìè ñïèðòàìè ëó÷øå íå ïðèìåíÿòü ñåðíóþ êèñëîòó, ÷òîáû èñêëþ÷èòü ïîáî÷íûå ïðîöåññû. Ïðè èñïîëüçîâàíèè èîíîîáìåííîé ñìîëû æèäêîñòü íåîáõîäèìî ïåðåìåøèâàòü, â ïðîòèâíîì ñëó÷àå æèäêîñòü ìîæåò âûáðàñûâàòü èç êîëáû.*

*Ïðè îêîí÷àíèè ðåàêöèè ñìåñü îõëàæäàþò, îòìûâàþò âîäîé ïðèìåíÿâøóþñÿ â êà÷åñòâå êàòàëèçàòîðà êèñëîòó, ïðîìûâàþò âîäíûì ðàñòâîðîì ãèäðîêàðáîíàòà íàòðèÿ, åùå ðàç âîäîé, ëèáî îòôèëüòðîâûâàþò èîíîîáìåííóþ ñìîëó. Ïîñëå ýòîãî îòãîíÿþò ðàñòâîðèòåëü, êîòîðûé çàõâàòûâàåò ñ ñîáîé ïðèìåñü âîäû, îñòàòîê ïåðåêðèñòàëëèçîâûâàþò è ïåðåãîíÿþò.*

*Ñèíòåç ìîæíî ïðîâîäèòü è â ïîëóìèêðîìàñøòàáå.*

*III. Эêñòðàêòèâíàÿ ýòåðèôèêàöèÿ.*

*Ñìåøèâàþò 1 ìîëü êàðáîíîâîé êèñëîòû, 3 ìîëÿ ìåòàíîëà íà êàæäóþ êàðáîêñèëüíóþ ãðóïïó, 300 ìë òåòðàõëîðèäóãëåðîäà (èëè 1,2-äèõëîðîýòàíà, èëè òðèõëîðîýòèëåíà) è 5 ìë êîíöåíòðèðîâàííîé ñåðíîé êèñëîòû (â ñëó÷àå ìåíåå óñòîé÷èâûõ âåùåñòâ áåðóò 5 ã òîëóîëñóëüôîíîâîé êèñëîòû èëè èîíîîáìåííîé ñìîëû) è êèïÿòÿò 10 ÷ ñ îáðàòíûì õîëîäèëüíèêîì áåç äîñòóïà âëàãè âîçäóõà. Â ñëó÷àå àðîìàòè÷åñêèõ êàðáîíîâûõ êèñëîò ïðèìåíÿþò òðåõêðàòíîå êîëè÷åñòâî êàòàëèçàòîðà. Îáû÷íî îáðàçóþòñÿ äâà ñëîÿ; ñëîé ìåíüøåãî îáúåìà ñîäåðæèò âîäó.*

*Ïîñëå îõëàæäåíèÿ îðãàíè÷åñêèé ñëîé ïðîìûâàþò âîäîé, âîäíûì ðàñòâîðîì ãèäðîêàðáîíàòà è ñíîâà âîäîé. Ðàñòâîðèòåëü, ñëóæèâøèé äëÿ ýêñòðàêöèè, îòãîíÿþò, à îñòàòîê ïåðåãîíÿþò èëè ïåðåêðèñòàëëèçîâûâàþò.*

Äëÿ ïîëó÷åíèÿ ñëîæíûõ ýôèðîâ ìîæíî èñïîëüçîâàòü òàêæå â êà÷åñòâå èñõîäíûõ âåùåñòâ ýôèðû ñîîòâåòñòâóþùåé êèñëîòû ñ äðóãèìè ñïèðòàìè. Ïîäîáíûé àëêîãîëèç ýôèðîâ êàðáîíîâûõ êèñëîò (ïåðåýòåðèôèêàöèÿ) ìîæåò â îòëè÷èè îò îáû÷íîé ýòåðèôèêàöèè êàòàëèçèðîâàòüñÿ êàê êèñëîòàìè, òàê è îñíîâàíèÿìè. Â äàííîì ñëó÷àå òàêæå èìåþò ìåñòî òèïè÷íûå ðàâíîâåñíûå ïðåâðàùåíèÿ.

Èç-çà âåñüìà ïîâûøåííîé êàðáîíèëüíîé àêòèâíîñòè àëêîãîëèç àíãèäðèäîâ êèñëîò è àöèëõëîðèäîâ ïðîèñõîäèò ãîðàçäî ëåã÷å, ÷åì àëêîãîëèç êàðáîíîâûõ êèñëîò è èõ ñëîæíûõ ýôèðîâ. Îäíàêî è â ýòîì ñëó÷àå êèñëîòû è îñíîâàíèÿ îêàçûâàþò óñêîðÿþùåå äåéñòâèå íà ðåàêöèþ.

Â îòëè÷èè îò первичных спиртов ýôèðû òðåòè÷íûõ ñïèðòîâ ìîãóò áûòü ïîëó÷åíû ñ ïîìîùüþ àíãèäðèäîâ êèñëîò è àöèëãàëîãåíèäîâ. Нàïðèìåð, òðåò-áóòèëîâîй ýôèð óêñóñíîé êèñëîòû можно получить èç óêñóñíîãî àíãèäðèäà è òðåò-áóòèëîâîãî ñïèðòà в присутствии õëîðèäа öèíêà.

Фенолы не этерифицируются непосредственно карбоновыми кислотами. Сложные эфиры получают действием ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот.



**Реакции N‑ацилирования.**

Реакции N-ацилирования, взаимодействие аммиака или аминов с ацилирующим агентами, приводит к образованию аминов



Îáðàçîâàâøàÿñÿ êèñëîòà HL ñâÿçûâàåò ýêâèâàëåíòíîå êîëè÷åñòâî íåïðîðåàãèðîâàâøåãî àìèíà. Äàííûé ìåòîä ñòàíîâèòñÿ íåýêîíîìè÷íûì, åñëè àìèí òðóäíî ñèíòåçèðîâàòü èëè îí ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé äîðîãîñòîÿùèé ðåàêòèâ. Ïî ýòîé ïðè÷èíå àìèíû ÷àñòî àöèëèðóþò ïðè ïîìîùè òàê íàçûâàåìîé ðåàêöèè Øîòòåíà-Áàóìàíà, êîòîðàÿ ñâîäèòñÿ ê âçàèìîäåéñòâèþ ìåæäó àìèíîì è àöèëèðóþùèì àãåíòîì â ïðèñóòñòâèè âîäíîãî ðàñòâîðà åäêîãî íàòðà. Ðåàêöèÿ ñîñòîèò èç äâóõ ñòàäèé, â ïðîöåññå êîòîðûõ àìèí óñïåøíî êîíêóðèðóåò ñ ãèäðîêñèä-èîíîì è àöèëèðóåòñÿ, à ãèäðîêñèä-èîí ñâÿçûâàåò îáðàçóþùóþ êèñëîòó (HCl).



Òðåòè÷íûå àìèíû âçàèìîäåéñòâóþò ñ õëîàíãèäðèäàìè, äàâàÿ ÷åòâåðòè÷íûå ñîëè, êîòîðûå ñàìè ÿâëÿþòñÿ àöèëèðóþùèìè àãåíòàìè. Примером такой реакции служит образование солей в пиридине. òàêàÿ ñîëü àöèëèðóåò âîäó. Ïðîöåññ â öåëîì ïðåäñòàâëÿåò ñîáîé ãèäðîëèç àöèëãàëîãåíèäà, êàòàëèçèðóåìûé ïèðèäèíîì.



**Список литературы**

1. Химическая энциклопедия т.1 с. 442 издательство “Советская энциклопедия”., 1988 - 623 с.: ил.
2. А.Терней “Современная органическая химия” т.2 с.221 издательство “Мир” 1981 - 655 с.
3. “Органикум” т.1 издательство “Мир” 1992 - 488 с.
4. “Органикум” т.2 издательство “Мир” 1992 - 472 с.