**Ацилхлориды**

## **ВВЕДЕНИЕ**

Органические карбоновые кислоты характеризуются наличием карбоксильной группы -COOH или -СO2H. Все производные карбоновых кислот содержат ацильную группу R-CO-. По этой причине их часто называют также *ацильными соединениями*.

К основным производным карбоновых кислот (ацильным соединениям) относятся:



хлорангидриды кислот ангидриды сложные эфиры амиды нитрилы

Карбоксильная группа формально состоит из карбонильной и гидроксильной групп, однако, взаимодействие между ними до такой степени изменяет поведение каждой из них, что в единстве они уже представляют собой новую функциональную группу, обладающую своими собственными свойствами.

По числу карбоксильных групп различают одно-, двух-, трех- и вообще многоосновные кислоты. Карбоновые кислоты могут быть предельными (насыщенными) - карбоксил связан с алкилом, - непредельными (ненасыщенными) - карбоксил связан с непредельным радикалом и ароматическими - карбоксил связан с ароматическим радикалом.

Для карбоновых кислот чаще всего используются традиционные названия. По систематической номенклатуре кислоты называют по соответствующим углеводородам с добавлением окончания *-овая* и слова *кислота*, причем счет атомов цепи начинается от карбоксильной группы.

**Упр.1.** Напишите формулы кислот: (а) пропионовой, (б) масляной, (в) изомас-ляной, (г) триметилуксусной, (д) валериановой, (е) пальмитиновой, (ж) стеариновой. Назовите их по номенклатуре IUPAC.

**Упр.2.** Напишите формулы следующих кислот: (а) бензойной, (б) метилбензой-ных (толуиловых), (в) фталевых, (г) фенилуксусной, (д) коричной.

Гидроксильная группа в карбоновых кислотах образует водородные связи, причем более прочные, чем в спиртах. Кроме того, в карбоновых кислотах в образовании водородной связи может участвовать карбонильная группа. В твердом и жидком состоянии кислоты существуют в основном в виде димеров:



Такие димерные структуры сохраняются даже в газообразном состоянии и в растворах в воде. Способность карбоновых кислот образовывать водородные связи с водой обусловливает растворимость низжих кислот в воде. По мере увеличения длины углеродной цепи растворимость кислот в воде быстро уменьшается.

Номенклатура хлорангидридов карбоновых кислот понятна из приводимых названий хлорангидридов уксусной, пропионовой и бензойной кислот.



этаноилхлорид пропаноилхлорид бензоилхлорид гександиоилхлорид

(ацетилхлорид) (пропионилхлорид) (адипоилхлорид)

В водных растворах карбоновые кислоты существуют в равновесии с карбоксильным ионом:

(7)



*pKa* 4,76 2,86 1,48 0,7 4,19

Степень диссоциации карбоновых кислот в воде относительно не велика. Тем не менее карбоновые кислоты на много порядков сильнее, чем спирты.

**1. Способы получения ацилхлоридов**

Ацилхлориды являются наиболее реакционноспособными ацильными соединениями и поэтому для их получения требуются особые реагенты - хлорангидриды неорганических кислот:

(10)



бутановая кислота тионилхлорид бутаноилхлорид

(11)



(12)



терефталевая хлорангидрид

кислота терефталевой кислоты

При промышленном производстве ацетилхлорида оказывается выгодным исходить из солей уксусной кислоты:

(13)



сульфонилхлорид

Бензоилхлорид получают преимущественно хлорированием бензальдегида при низкой температуре:

(14)



бензоилхлорид

или из бензойной кислоты и бензотрихлорида при 120-130 оС в присутствии кислот Льюиса:

(15)



Хлорангидрид угольной кислоты - дихлоркарбонил (фосген) получают из СО и Cl2 под действием света (Деви, 1812 г). В промышленности эту реакцию проводят при температурах 100-200 оС в присутствии активированного угля как катализатора:

(16)



Для получения фосгена в лаборатории предпочитают использовать реакцию тетрахлорида углерода с олеумом:

(17)



**Упр.8.** Напишите реакции получения (а) ацетилхлорида, (б) бензоилхлорида,

(в) фосгена, (г) дихлорангидрида адипиновой кислоты.

**2. Реакции нуклеофильного замещения ацилхлоридов**

Хлорангидриды кислот являются сильными ацилирующими агентами и реагируют с различными нуклеофильными реагентами.

**А. Гидролиз ацилхлоридов**

С водой они реагируют так энергично, что их нужно хранить без доступа влаги.Например, гидролиз бензоилхлорида

(18)



проходит по следующему механизму:

(М 3)



**Упр.9.** Напишите реакции гидролиза (а) ацетилхлорида, (б) бензоилхлорида, (в) фосгена и опишите их механизм.

Взаимодействие ацилхлоридов с солями карбоновых кислот приводит к образованию ангидридов:

(19)



**Б. Алкоголиз ацилхлоридов**

Действием ацилхлоридов на спирты и фенолы получают сложные эфиры:

(20)



бензоилхлорид бензилацетат

(21)



ацетилхлорид фенилацетат

Для поглощения выделяющегося хлороводорода реакцию часто проводят в присутствии пиридина.

**Упр.10.** Напишите реакции (а) ацетилхлорида и (б) бензоилхлорида с 1-пропанолом в пиридине и опишите их механизм.

**Упр.11.** Напишите реакции (а) ацетилхлорида и (б) бензоилхлорида с фенолом в пиридине и опишите их механизм.



**Упр.12.** Завершите реакцию

Фосген с метанолом дает диметилкарбонат и метилхлорформиат.

(22)



(23)



дифенилкарбонат

Метиловый эфир хлормуравьиной кислоты может быть прохлорирован до трихлорметилового эфира хлормуравьиной кислоты (дифосгена):

(24)



Дифосген распадается с образованием двух молекул фосгена. Он применялся в первой Мировой войне в качестве отравляющего вещества.

**В. Аммонолиз ацилхлоридов**

При взаимодействии ацилхлоридов с аммиаком или аминами образуются амиды:

(25)



Реакция с аммиаком проходит по следующему механизму:

(М 4)



Для получения амида в раствор аммиака осторожно прикапывают хлорангидрид кислоты. Реакция ацетилхлорида с анилином

(26)



проходит по следующему механизму:

(М 5)



**Упр.13.** Напишите реакции (а) ацетилхлорида и (б) бензоилхлорида с диметиламином в избытке и опишите их механизм.

**Упр.14.** Напишите реакции (а) ацетилхлорида и (б) бензоилхлорида с анилином в избытке и опишите их механизм.

Реакция фосгена с аммиаком и аминами приводит к образованию мочевины и замещенных мочевин:

(27)



мочевина

**Упр.15.** Напишите реакции фосгена с (а) метиламином, (б) анилином, (в) диметиламином в избытке и опишите их механизм.

**3. Восстановление хлорангидридов карбоновых кислот**

Восстановлением хлорангидридов карбоновых кислот литийтри-*трет*-бутоксиалюминийгидридом получают альдегиды.



Хлорангидриды кислот могут быть превращены в альдегиды гидрированием в присутствии палладия, нанесенного на сульфат бария. Катализатор дезактивируют добавками хинолина с серой или тиомочевиной.



**Упр.16.** Напишите реакции (а) ацетилхлорида и (б) бензоилхлорида с литийтри-*трет*-бутоксиалюминийгидридом.