

*Платонова И.Н. Влияние силы нуклеофильных агентов в реакциях ацилирования // Академия педагогических идей «Новация». Серия: Студенческий научный вестник. – 2018. – №12 (декабрь). – АРТ 558-эл. – 0,2 п.л. - URL: <http://akademnova.ru/page/875550>*

**РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**УДК 547-316**

**Платонова Ирина Николаевна**

Студентка 3 курса, естественно-географический факультет

Научный руководитель: Пестова Н.Ю., кандидат химических наук, доцент

ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный педагогический  
университет им. И.Н. Ульянова»

г. Ульяновск, Российская Федерация

e-mail: [platonova.irina.1998@mail.ru](mailto:platonova.irina.1998@mail.ru)

**ВЛИЯНИЕ СИЛЫ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ  
АЦИЛИРОВАНИЯ**

*Аннотация:* В статье рассмотрено нуклеофильное замещение в реакциях ацилирования с теоретической и практических сторон.

*Ключевые слова:* нуклеофильное замещение, нуклеофильные агенты, реакции ацилирования.

**Platonova Irina Nikolaevna**

3rd year student, natural-geographical faculty

Scientific adviser: Pestova N.Yu. Candidate of Chemical Sciences, Associate

Professor FGBOU VO «Ulyanovsk State Pedagogical

University. I.N. Ulyanova»

Ulyanovsk, Russian Federation

## EFFECT OF NUCLEOPHILIC AGENT STRENGTH IN ACYLATION REACTIONS

*Abstract:* The article considers the influence of the strength of nucleophilic agents in acylation reactions from the theoretical and practical aspects.

*Keywords:* nucleophilic substitution, nucleophilic agents, acylation reactions.

Ацилирование – это процесс введения ацильной группы (ацила) в молекулу органического соединения путем замещения атома водорода.

Реакции ацилирования позволяют вести в молекулу функциональную группу С=О путем реакций присоединения либо замещения, при этом исходная молекула не подвергается окислению или восстановлению.

Целью данной работы является изучение влияния силы нуклеофильных агентов в реакциях ацилирования. Для ее достижения были поставлены следующие задачи: Изучить нуклеофильное замещение в алифатическом ряду и выявить влияние ацилирующей способности у нуклеофильных агентов на протекание реакции.

Нуклеофильное замещение относится к реакциям ионного типа, поэтому молекула исходного вещества – субстрата должна быть поляризована. Нуклеофильный агент, имеющий не поделённую пару электронов, атакует в молекуле субстрата положительно заряженный центр. Реакция сопровождается гетеролитическим разрывом  $\sigma$ -связи в молекуле субстрата, заместитель уходит вместе с парой электронов. Новая ковалентная связь образуется за счет электронной пары нуклеофильного реагента координационным путем. Нуклеофильный реагент – донор электронной пары, а субстрат – акцептор.

К реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения относятся реакции ацилирования. Различают С-, N- и O-ацилирование. Условно данные типы ацилирования представлены схемой на Рис.1

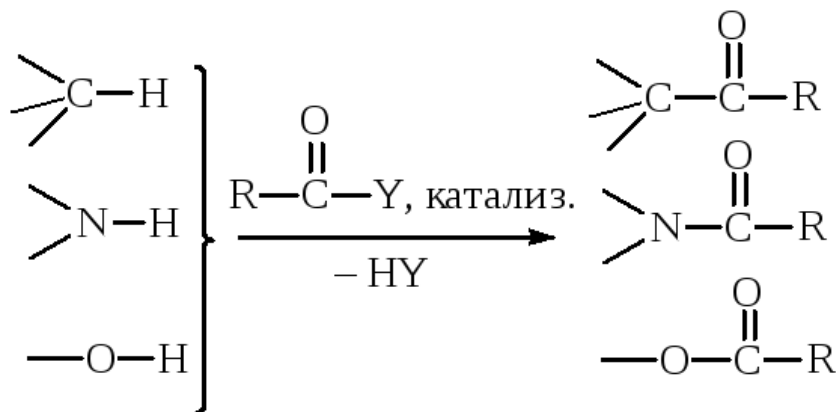
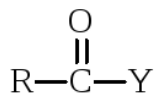


Рис.1. Схема С-, N- и O-ацилирования.

Ацилирующими агентами являются соединения общей формулы



где R - алкил, арил, гетероциклический радикал; Y - уходящая группа - Hg, R-COO-, OH, OR, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, а также N<sub>3</sub>.

От обычных реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения реакций у алкилгалогенидов и спиртов, протекающих у насыщенного реакционного центра, они отличаются тем, что являются двух стадийными и протекают более легко. Большая скорость реакций ацилирования в сравнении со скоростью нуклеофильного замещения реакций у насыщенного атома углерода объясняется следующим образом:

- реакционный центр в ацильной группе более положителен;
- меньше стерические препятствия при атаке нуклеофила вследствие плоского строения реакционного центра в исходном субстрате и наличия в промежуточном продукте у реакционного центра только четырех заместителей.

Скорость нуклеофильного замещения реакций может уменьшаться при увеличении размера нуклеофила. Поскольку лимитирующей стадией реакции ацилирования является  $A_N$  стадия, то реакционную способность ацилирующего средства определяет величина дробного положительного заряда ( $\delta^+$ ) на карбонильном углероде. Следовательно, чем выше электроноакцепторное действие заместителя, тем больше величина дробного положительного заряда на реакционном центре и тем выше скорость ацилирования. В силу этого ацилирующие средства можно расположить в порядке уменьшения их ацилирующей способности. Рис.2.

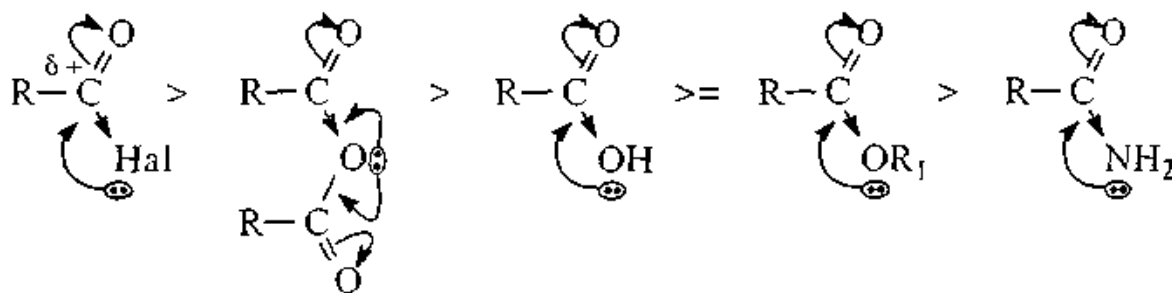


Рис.2. Схема уменьшения ацилирующей способности.

Реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода проходят тем быстрее, чем сильнее электроноакцепторное действие заместителя и чем, больше величина дробного положительного заряда –  $\delta^+$  на карбонильном углероде.

Таким образом, мы можем сделать вывод: для благополучного протекания реакции ацилирования по бимолекулярному механизму нужно чтобы нуклеофильный реагент был активным, так как при этом облегчается образование переходного состояния, определяющего скорость реакции, и уходящая группа должна быть связана с первичным атомом углерода, так как при этом облегчается атака нуклеофильным реагентом положительно заряженного реакционного центра в молекуле субстрата.

Сложные эфиры фенолов можно получать с помощью ангидридов и хлорангидридов. Так как у фенолов низкая нуклеофильность реакции ацилирования протекают в присутствии катализаторов: кислот (активируется ангидрид) или оснований (активируется фенол). Примером данной реакции является получение аспирина ацилированием салициловой кислоты уксусным ангидридом.

В круглодонную колбу емкостью 150 мл помещают 15 мл сухого бензола, 12.5 г сухой салициловой кислоты и 10 г уксусного ангидрида. Колбу соединяют с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой и нагревают 2 часа на кипящей водяной бане, время от времени встряхивая. После этого берут пробу жидкости на наличие в ней салициловой кислоты (фиолетовое окрашивание с раствором хлорида железа(III)). Если салициловая кислота не обнаружена, содержимое колбы фильтруют в горячем виде через складчатый фильтр. Фильтрат выливают в чашу и оставляют для кристаллизации, перемешивая время от времени во избежание образования корки. На другой день чашу перемещают на 30 минут в охлаждающую смесь (от 2; до 10°C), после чего быстро отсасывают на воронке Бюхнера и осадок промывают сухим бензолом (охлажденным до 6°C) до полного исчезновения запаха уксусной кислоты (3-5 раз, добавляя по 3 мл бензола). Осадок просушивают на фильтровальной бумаге при 35-40°C до полного исчезновения запаха бензола. Механизм реакции рассмотрен на рисунке 3.

Выход аспирина при данной реакции  $\approx 8$  г (по литературным источникам). Так же нами был проведен опыт получения аспирина путем ацилирования салициловой кислоты ледяной уксусной кислотой.

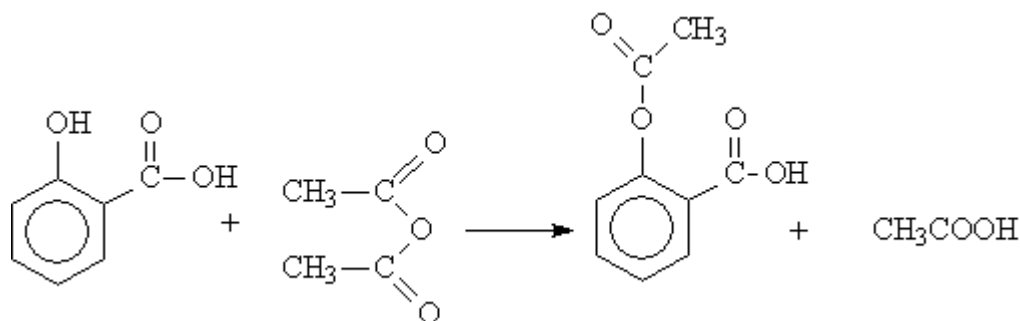


Рис.3. Уравнение синтеза аспирина

В круглодонную колбу емкостью 150 мл помещают 15 мл сухого бензола, 12.5 г сухой салициловой кислоты и 11.76 г ледяной уксусной кислоты. Колбу соединили с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой и нагревали 2 часа на кипящей водяной бане, время от времени встряхивая. После этого взяли пробу жидкости на наличие в ней салициловой кислоты. В пробирку с пробой добавили  $\text{FeCl}_3$ . Окраска раствора не изменилась на фиолетовую, что доказывает отсутствие в данной пробе ацетилсалициловой кислоты. Данная ошибка может быть объяснена тем, что уксусная кислота обладает более низкой ацилирующей способностью, чем уксусный ангидрид.

#### Список использованной литературы:

1. Пестова Н.Ю. Практические работы по органическому синтезу. Учебно-методические рекомендации. . - Ульяновск: ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И.Н. Ульянова», 2017 – 31 стр.
2. Травень Валерий Федорович. Органическая химия: [Текст]: в 3 т.: учебное пособие. Т. 2 / В. Ф. Травень. - 2-е изд., перераб., доп. - Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 517 с.

3. Климентова Г. Ю. Основы технологии органического синтеза : учебно-методическое пособие. 2 / Г.Ю. Климентова; М.В. Журавлева. - Казань : Издательство КНИТУ, 2010. - 91 с.
4. Реутов О. А. Органический синтез / О.А. Реутов. - 2-е изд. - Москва : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 2003. - 65 с.

*Дата поступления в редакцию: 03.12.2018 г.*

*Опубликовано: 10.12.2018 г.*

*© Академия педагогических идей «Новация». Серия «Студенческий научный вестник», электронный журнал, 2018*

*© Платонова И.Н., 2018*