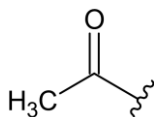
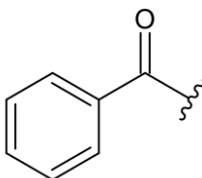


Acylowanie Friedela-Craftsa

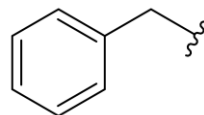
Reakcja w której grupa acylową wprowadzana jest do pierścienia aromatycznego nazywana jest reakcją acylowania. Dwie powszechnie znane grupy acylowe to grupa acetylowa (Rys.1) i benzoilowa (Rys. 2), której nie należy mylić z grupą benzylową (Rys. 3).



Rysunek 1. Grupa acetylowa

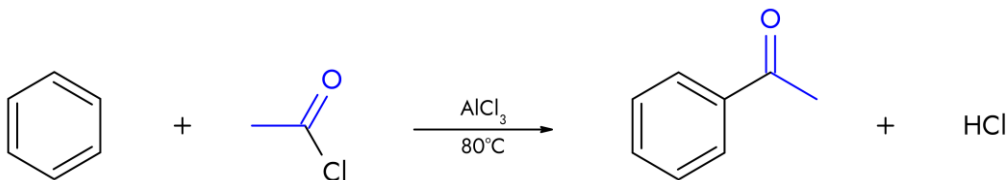


Rysunek 2. Grupa benzoilowa



Rysunek 3. Grupa benzylowa

Reakcja acylowania Friedela—Craftsa jest zazwyczaj przeprowadzana działaniem na związek aromatyczny halogenkiem acylowym (najczęściej chlorkiem acylowym). O ile związek aromatyczny nie jest bardzo reaktywny, reakcja wymaga dodania co najmniej jednego równoważnika kwasu Lewisa (takiego jak AlCl_3). Produktem reakcji jest keton arylowy:

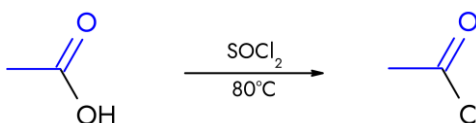


Rysunek 4. Schemat ogólny reakcji acylowania benzenu za pomocą chlorku acetylu.

Chlorki arylowe, otrzymuje się w reakcjach:

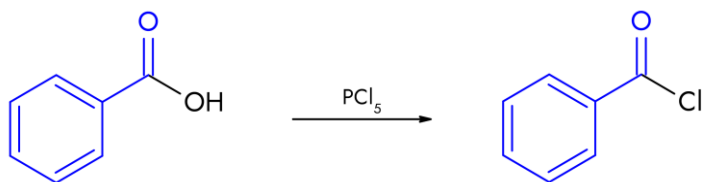
1. kwasów karboksylowych z:

- chlorkiem tionylu (SOCl_2)

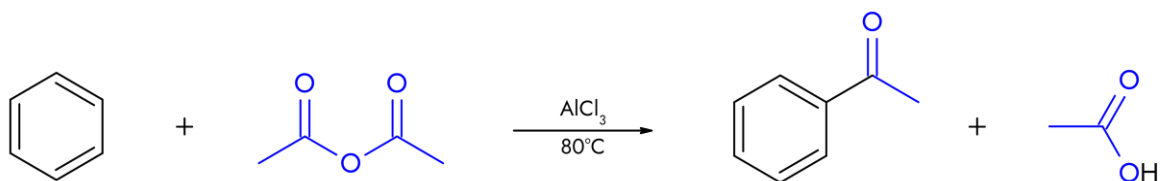


Reakcje związków aromatycznych

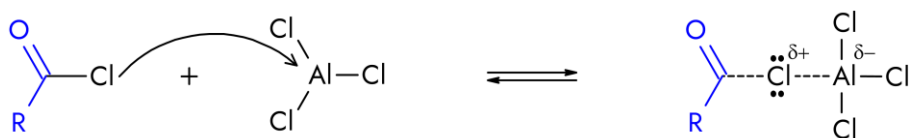
- chlorkiem fosforu(V) (PCl_5)



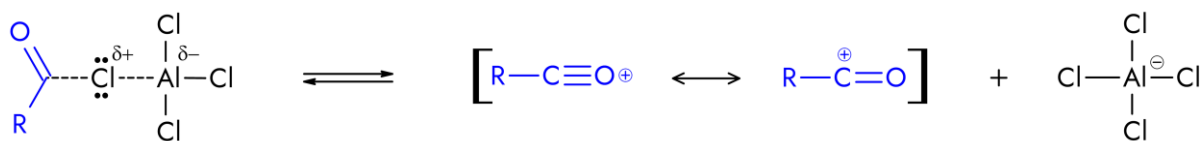
2. benzenu z bezwodnikiem kwasu karboksylowego, np.:



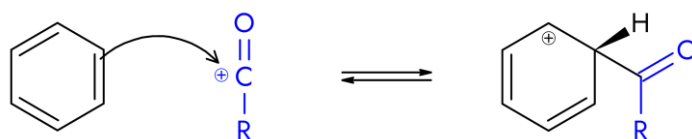
Mechanizm acylowanie Friedela-Craftsa:



Rysunek 5. Etap 1 - tworzenie kompleksu w wyniku reakcji chlorku acetylowego z kwasem Lewisa.

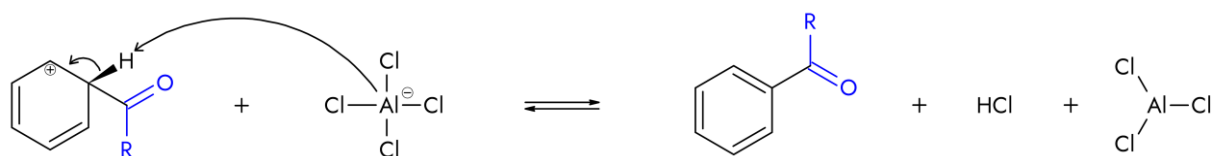


Rysunek 6. Etap 2 - Tworzenie elektrofili - jonu acyliowego stabilizowanego rezonansem.

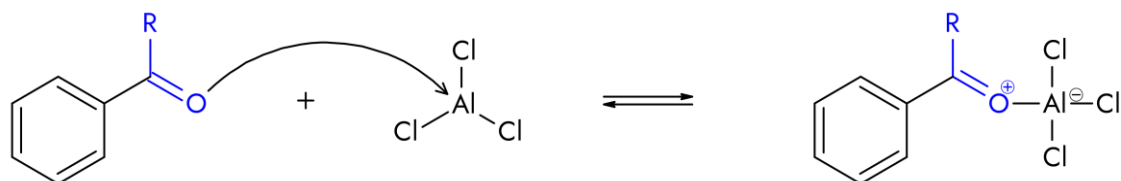


Rysunek 7. Etap 3 - Jon acyliowy jako elektrofili reaguje z benzenem tworząc jon areniowy.

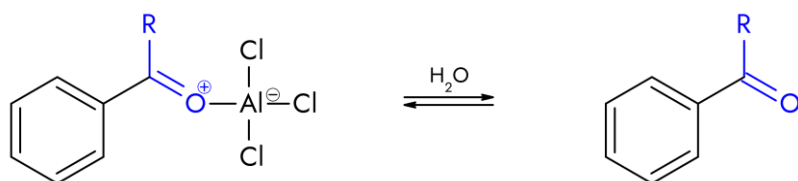
Reakcje związków aromatycznych



Rysunek 8. Etap 4 - Z jonu areniowego zostaje usunięty proton i tworzy się keton aryłowy.



Rysunek 9. Etap 5 - Ketony, działając jako zasady Lewisa, reagują z chlorkiem glinu (kwasem Lewisa) i tworzą kompleks.



Rysunek 10. Działając na kompleks wodą, uwalnia się keton i hydrolizuje kwas Lewisa.

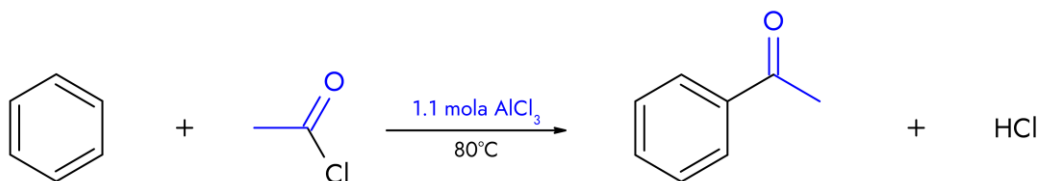
Acylowanie Friedela-Craftsa może zachodzić również z wykorzystaniem bezwodnika kwasowego jako potencjalnego źródła elektrofilu.

Chlorki kwasowe wykazują właściwości zasad Lewisa, ponieważ atomy tlenu i chloru zawierają wolne pary elektronowe (na orbitalach p). Gdy chlorek glinu, będący kwasem Lewisa, oddziałuje z którymś z tych atomów, dochodzi do zwiększenia polaryzacji odpowiedniego wiązania, co w efekcie podnosi elektrofilowość atomu węgla w grupie karbonylowej. Powstające w ten sposób kompleksy, mimo że są mniej reaktywne niż wolne jony acyliowe, mogą również pełnić funkcję elektrofiliów w reakcji acylowania.

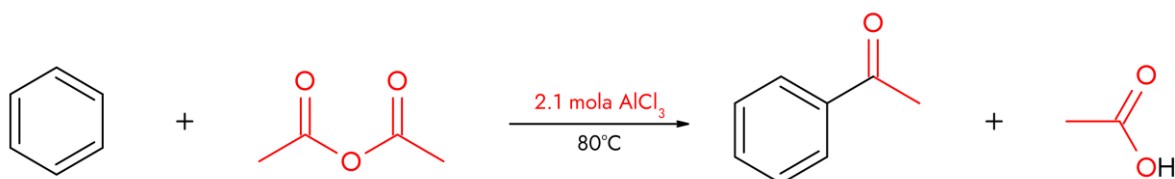
W odróżnieniu od reakcji alkilowania, chlorek glinu w acylowaniu pełni nie tylko rolę katalizatora, ale także reagenta - tworzy stabilny kompleks z produktem. W związku z tym stosuje

Reakcje związków aromatycznych

się pełną molową ilość AlCl_3 względem chlorku kwasowego (1:1) lub nieco ponad dwukrotną w przypadku bezwodników (2,1:1).



Rysunek 11. Reakcja acylowania beznenu za pomocą chlorku kwasowego w obecności 1.1 mola AlCl_3 .



Rysunek 12. Reakcja acylowania benzeny za pomocą bezwodnika kwasowego w obecności 2.1 mola AlCl_3 .

Wprowadzenie pierwszej grupy acylowej do pierścienia aromatycznego zmniejsza jego gęstość elektronową ze względu na elektronoakceptorowy charakter tej grupy (grupa acylowa jest podstawnikiem dezaktywującym pierścień aromatyczny). To powoduje, że dalsze acylowanie (wprowadzenie drugiej grupy) staje się niemożliwe.

W przeciwieństwie do reakcji alkilowania, w acylowaniu nie występują przegrupowania - pierścień zawsze łączy się bezpośrednio z karbonylowym atomem węgla. Podobnie jak w alkilowaniu, reakcja acylowania nie zachodzi z arenami zawierającymi silnie elektronoakceptorowe podstawniki, z wyjątkiem fluorowców.

Podsumowanie:

W reakcji acylowania Friedela-Craftsa chlorek kwasowy tworzy z AlCl_3 kompleks zwiększający elektrofilowość atomu węgla. Chlorek glinu działa w tej reakcji zarówno jako katalizator, jak i reagent. Grupa acylowa zmniejsza reaktywność pierścienia, uniemożliwiając dalsze podstawienia (zapobiega polialkilowaniu). Acylowanie nie prowadzi do przegrupowań

Reakcje związków aromatycznych

(elektrofil stabilizowany jest rezonansen) i zachodzi tylko z arenami bez silnie elektronoakceptorowych podstawników.