ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1969
Seria: CHEMIA z. 50 Nr kol. 266

Wojciech ZIELIŃSKI i Stefan GOSZCZYŃSKI
Katedra Chemii Organicznej

BADANIA MECHANIZMU REAKCJI HYDROLIZY N-STYRYLOACETAMIDÓW

W toku systematycznych badań własności N-styryloacetamidów stwierdziliśmy, że amidy tego typu podczas hydrolizy w środowisku kwaśnym tworzą związki karbonylowe o ogólnym wzorze $R_2-C_6H_4-CHR_2-CHR_1=O$. Pierwotnie zakładaliśmy, że reakcja ta przebiega według typowego mechanizmu hydrolizy amidów podstawionych, a powstająca obok kwasu octowego pochodna winyloaminy w następczej reakcji z wodą tworzy odpowiedni związek karbonylowy i amoniak.

W toku dalszych badań tej reakcji w środowisku kwaśnym stwierdzaliśmy niezmiennie bardzo charakterystyczny i nieoczekiwany fakt: każdorazowo, oprócz związków karbonylowych wyodrębnialiśmy z mieszanin poreakcyjnych chlorowodorek acetamidu. Warunki, w jakich prowadzona była reakcja, wykluczały możliwość wtórnego powstania acetamidu z kwasu octowego i amoniaku. Zauważyliśmy ponadto, że reakcja zachodzi nadspodziewanie szybko w środowisku kwaśnym nawet przy stosunkowo niewielkim stężeniu jonów wodorowych (pH = 1-2) i w niskiej temperaturze, natomiast w środowisku obojętnym i alkalicznym, praktycznie nie zachodzi. Ogólnie przyjęty mechanizm hydrolizy amidów podstawionych nie tłumaczy powyższych faktów, dlatego też przyjęliśmy, że reakcja musi przebiegać w inny sposób.

W celu ustalenia mechanizmu reakcji hydrolizy N-styryloacetamidów, prowadziliśmy badania kinetyczne, wykorzystując do pomiarów widma elektronowe substratów i produktów reakcji. Warunki reakcji tak dobraliśmy, aby miała ona przebieg pseudojednocząsteczkowy.

Pozwoliło nam to na ustalenie zależności między budową wyjściowych N-styryloacetamidów, a szybkością ich hydrolizy. Analizując widma w podczerwieni N-styryloacetamidu i jego chlorowodorku udowodniliśmy, że w środowisku kwaśnym tworzą się kationy amoniowe styryloacetamidów.

Otrzymane przez nas wyniki pozwoliły wyjaśnić przebieg badanej reakcji i zaproponować jej mechanizm. Jak wykazały nasze badania, ta niezwykła dla amidów podatność na hydrolizę wynika z możliwości występowania styryloacetamidów w równowadze tautomerycznej z odmianą imidową. Podczas hydrolizy zachodzącej w środowisku kwaśnym, w pierwszym stadium reakcji następuje protonowanie odmiany amidowej i imidowej styryloacetamidów. Następnie do podwójnego wiązania węgiel - azot sprotonowanej odmiany imidowej następuje przyłączenie wody. Kolejnym, decydującym o szybkości reakcji stadium jest heterolityczne rozerwanie wiązania węgiel - azot z utworzeniem acetamidu i jonu karboniowego, który stabilizuje się przez oderwanie protonu dając ostatecznie związek karbonylowy, analogicznie, jak to ma miejsce w mechanizmie hydrolizy zasad Schiffa [1].

LITERATURA

[1] Jencks W.P.: Progress in physical organic chemistry, John Wiley and Sons, N.York - London 1963.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА N-СТИРИЛАЦЕТАМИДОВ

INVESTIGATIONS ON THE MECHANISM OF N-STYRYLACETAMIDES HYDROLYSIS