



Jerzy SUWIŃSKI, Czesława TROSZKIEWICZ

BADANIA MECHANIZMU REAKCJI α,β -NIENASYCONYCH KETONÓW
Z HYDROKSYLOAMINĄ

Prowadziliśmy badania kinetyczne reakcji α,β -nienasyconych ketonów z hydroksyloaminą w roztworze metanolowo-wodnym przy różnym stężeniu jonów wodorowych. Jako keton modelowy wybraliśmy benzylidenoaceton, dla którego w warunkach eksperymentu, z szybkością dogodną dla pomiarów, przebiegały dwie współbieżne reakcje: reakcja oksymowania (RO) i reakcja przyłączania hydroksyloaminy do wiązania etylenowego (RP).

Stwierdziliśmy, że szybkości każdej z tych reakcji w odmienny sposób zmieniały się wraz ze zmianą stężenia jonów wodorowych. Zależność obserwowanej stałej szybkości RO od pH środowiska wykazywała obecność maksimum w przedziale pH 3,5-4,5, natomiast obserwowana stała szybkości RP malała wraz ze wzrostem stężenia jonów wodorowych w całym badanym zakresie pH.

Analiza rachunkowa otrzymanych wyników wskazywała, że RO przy $\text{pH} > 4$ katalizowana była jonami wodorowymi. Udział katalizy kwasowej w RO w roztworach o $\text{pH} < 4$ oraz w RP w całym zakresie pH był natomiast praktycznie niezauważalny. Obserwowana zależność stałych szybkości obu reakcji od pH w tych warunkach znalazła wystarczające uzasadnienie po uwzględnieniu w obliczeniach równowagi ustalającej się między hydroksyloaminą a nieaktywnym jonem $\text{NH}_3\text{OH}^{\oplus}$.

W oparciu o powyższe wyniki naszych badań oraz dane literaturowe odnośnie mechanizmu reakcji oksymowania ketonów alifatycznych

[1] postulujemy, że szybkość RO ketonów α,β -nienasyconych przy $\text{pH} < 4$ oraz szybkość RP w całym zakresie pH , determinowana jest etapem nukleofilowej addycji hydroksyloaminy do grupy karbonylowej bądź do sprzężonego z nią wiązania etylenowego, Podatność etapu na katalizę kwasową (niewielka wg [1, 2] dla RO) powinna wg nas być tego samego rzędu dla obu reakcji. Postulat ten staraliśmy się uzasadnić wykonując odpowiednie obliczenia metodą LCAO MO w przybliżeniu Hückla. Postulujemy dalej, że szybkość RO przy $\text{pH} > 4$ określona jest, katalizowanymi jonami wodorowymi, etapem dehydratacji przejściowo powstającego oksaminokarbinolu.

W oparciu o postulowany mechanizm reakcji obliczyliśmy teoretyczne przebiegi zależności stałych szybkości RO i RP od pH , które wykazywały zadowalającą zgodność z krzywymi znalezionymi doświadczalnie.

LITERATURA

[1] Jencks W.P.: J.Am.Chem.Soc. 81, 475 (1959).

Reimann J.E., Jencks W.P.: J.Am.Chem.Soc. 88, 3973 (1966).

[2] Martin R.B.: J.Chem.Phys. 68, 1374 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ
КЕТОНОВ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

INVESTIGATIONS OF REACTION MECHANISM OF α,β -UN-
KETONES WITH HYDROXYLAMINE