

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, Н. М. ДЕРИГЛАЗОВ,
Г. Г. БАЛЕЗИНА, С. Ф. МАЛЫШЕВА

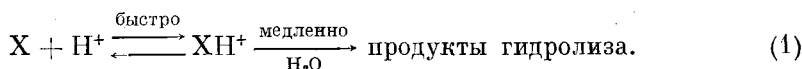
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ГИДРОЛИЗА ДИВИНИЛ-, БУТИЛВИНИЛ- И ДИБУТИЛАЦЕТАЛЯ**

Моно- и ди- α , β -непредельные ацетали ацетальдегида до сих пор мало изучены (1, 2).

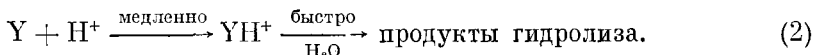
Мы задались целью сопоставить кинетику гидролиза α , β -непредельных (дивинил- и бутилвинилацеталь) и насыщенных (дibuтилацеталь) ацетальдегидацеталей, чтобы установить механизм гидролиза моно- и дивинилацеталей, которые можно формально рассматривать и как простые виниловые эфиры, и как ацетали. Кинетика реакции гидролиза упомянутых ацеталей в среде диметилформамида, содержащего 30% (по объему) H_2O или D_2O , исследована путем полярографического определения образующегося ацетальдегида на фоне 0,35 *N* LiOH. Концентрация катализатора (HCl) составляла 0,1, а ацетала $7,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л; чистота D_2O 99%. Измерения проводились при $25 \pm 0,1^\circ C$.

В табл. 1 приведены бимолекулярные константы скорости гидролиза ацеталей.

Как известно, лимитирующей стадией процесса гидролиза ацеталей является распад протонированной формы субстрата (механизм А-1) (3, 4):



Алкилвиниловые эфиры разлагаются водой по другой общепринятой схеме (5, 6) (механизм А- S_E2):



Из данных табл. 1 следует, что при переходе от дibuтил- к дивинилацеталю отношение k_{D_2O}/k_{H_2O} уменьшается от 2,83 до 0,60. Для бутилвинилацетала это отношение имеет промежуточное значение 1,36. Это указывает, что кислотнo-каталитический гидролиз дibuтилацетала осуществляется по механизму А-1 (1) с предшествующей быстрой протонизацией, а гидролиз дивинилацетала — по механизму А- S_E2 (2).

Таблица 1

Значения бимолекулярных констант скорости гидролиза ацеталей (k) в ДМФА, содержащем 30 об.% H_2O или D_2O ; величины кинетического изотопного эффекта k_{D_2O}/k_{H_2O} , смещения полосы поглощения связи O—D CH_3OD и рассчитанные значения pK_a сопряженных кислот

Ацетали	$k \cdot 10^2, \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		k_{D_2O}/k_{H_2O}	$\Delta\nu_{O-D}, \text{ см}^{-1}$	— pK_a
	H_2O	D_2O			
$CH_3CH(OC_4H_9)_2$	2,78	7,97	2,83	$87,0 \pm 0,5$	4,05
$CH_3CH(OC_4H_9)OCH=CH_2$	4,64	6,32	1,36	$132,0 \pm 0,5$	0,50
				$60,0 \pm 0,5$	6,18
$CH_3CH(OCH=CH_2)_2$	0,227	0,136	0,60	$36,7 \pm 0,8$	8,01

* Экспериментальная относительная ошибка не превышает 10%.

Кинетический изотопный эффект дейтерия при гидролизе бутилвинилацетата существенно меньше, чем при омылении диалкилацетатов (³, ⁴), и значительно превышает величину 0,60, типичную для алкилвиниловых эфиров (³). Это свидетельствует в пользу того, что механизм гидролиза бутилвинилацетата является смешанным. Чтобы оценить вклад каждого механизма в отдельности в суммарную скорость гидролиза, можно воспользоваться известным приемом (⁴).

Для параллельно протекающих реакций справедливы соотношения:

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}} + k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{B}}, \quad (3)$$

$$k_{\text{D}_2\text{O}} = k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{A}} + k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{B}},$$

где $k_{\text{H}_2\text{O}}$ и $k_{\text{D}_2\text{O}}$ — суммарные константы скорости гидролиза бутилвинилацетата в присутствии H_2O и D_2O соответственно; A и B — индексы частных констант скорости гидролиза соответственно по $A-1$ и $A-S_E2$ механизму. Заимствуя из табл. 1 значения суммарных констант скорости гидролиза и учитывая, что $k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{A}}/k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}}=2,83$, а $k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{B}}/k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{B}}=0,60$, решая систему уравнений, получим:

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}; \quad k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{A}} = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1};$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}}/k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{B}} = 0,59; \quad k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{A}}/k_{\text{D}_2\text{O}}^{\text{B}} = 2,46.$$

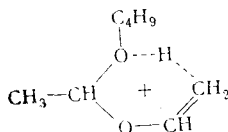
Из двух последних соотношений следует, что при гидролизе в H_2O вклад механизма $A-1$ в суммарную константу скорости реакции приблизительно в 2 раза меньше, чем механизма $A-S_E2$. При гидролизе в D_2O вклад механизма $A-1$ почти в 2,5 раза больше.

Для сравнения кинетических параметров гидролиза ацетатов с их основностью мы определили методом и.-к. спектроскопии величины pK_a сопряженных кислот по уравнению (⁷):

$$pK_a = 0,0789 \Delta\nu - 10,91, \quad (4)$$

где $\Delta\nu$ — смещение полосы поглощения связи $O-D$ CH_3OD в среде ацетата, см^{-1} . Найденные экспериментально величины $\Delta\nu$ и вычисленные на их основе значения pK_a приведены в табл. 1. В случае бутилвинилацетата обнаружены оба основных центра с $\Delta\nu=132$ и 60 см^{-1} . Для этого же ацетата установлено наличие аномально высокой константы скорости гидролиза в H_2O ($k_{\text{H}_2\text{O}}=4,64 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$). Из данных табл. 1 вытекает также, что для всех изученных ацетатов константы скорости гидролиза в H_2O симбатны их основности, определенной экспериментально.

Наблюдаемую аномалию кинетических и кислотно-основных свойств бутилвинилацетата можно объяснить вероятной реализацией переходной структуры:



Такая форма протонированного комплекса предусматривает совокупность обоих механизмов гидролиза виниловых ацетатов.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
29 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Балезина, С. М. Шостаковский и др., Авт. свид. СССР № 374273 (1972). Бюлл. изобр. № 15 (1973). ² С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Авт. свид. СССР № 134866 (1960). ³ M. Kolpatrick, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 1036 (1963). ⁴ A. Kankaanpera, Acta chem. scand., v. 23, 1465 (1969). ⁵ D. M. Jones, N. F. Wood, J. Chem. Soc., 1964, 5400. ⁶ A. Kankaanpera, M. Lahti, Acta chem. scand., v. 23, 2465 (1969). ⁷ A. Kankaanpera, Acta chem. scand., v. 93, 1728 (1969).