

# Untersuchungen zum Substituenten- und Lösungsmiteleinfluß auf Solvolysereaktionen

## V. Die neutrale Hydrolyse polar substituierter Essigsäureethylester im Vergleich mit basischer und saurer Hydrolyse

Von

G. Schmeer und J. Barthel

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg

(Eingegangen am 21. März 1984)

*Ester hydrolysis / Neutral ester hydrolysis / Polar substituent effect / Electrostatic reaction model*

The influence of polar substituents on the hydrolysis of acetic acid esters is in perfect agreement with the predictions of an electrostatic model of the activated complex both for alkaline and neutral hydrolysis. Acid hydrolysis involves the counteraction of two polar effects and is not accessible to this model. In agreement with this result, the steric parameter  $E_s$  of Taft's linear energy relationship is not helpful for the discussion of steric effects of polar substituents in ester hydrolysis reactions.

Der Einfluß polarer Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstanten der basischen und neutralen Hydrolyse von Essigsäureestern läßt sich mit einem elektrostatischen Modell des Zwischenkomplexes quantitativ erfassen. Die saure Hydrolyse mit gegenläufigem Einfluß zweier polarer Effekte ist dieser Darstellung nicht zugänglich. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis ergeben sich für die Anwendung der Taftschen linearen Energiebeziehung auf die Esterhydrolysereaktion Vorbehalte bezüglich des sterischen Parameters  $E_s$  polarer Substituenten.

### 1. Einführung

Die Untersuchung der basischen Hydrolyse der Carbonsäureester hat gezeigt [1–4], daß die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante (Bezugsreaktion: Index Null) unter dem Einfluß innerer (polare Substituenten am Estermolekül) und äußerer (Lösungsmittel, Ionen- und Ionenpaarreaktion) Parameter durch eine lineare Energiebeziehung

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{RT} (\Delta G_0^* - \Delta G^*) \quad (1)$$

der Gibbsschen Aktivierungsenergie  $\Delta G^*$  mit der Aufspaltung in einen elektrostatischen,  $\Delta G^{el}$ , und einen nicht-elektrostatischen Anteil,  $\Delta G^*$  dargestellt werden kann.

$$\Delta G^* = \Delta G^{el} + \Delta G^* \quad (2)$$

Der Anteil  $\Delta G^{el}$  ist aus dem chemischen Modell [5] des Zwischenkomplexes, das Bindungslängen, -winkel, und -momente sowie freie und gehinderte Drehbarkeiten und das dielektrische Medium in der Umgebung des Zwischenkomplexes berücksichtigt, in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment berechenbar.

Ziel dieser Untersuchung ist die Anwendung des chemischen Modells auf die neutrale Esterhydrolyse und der Vergleich von basischer, neutraler und saurer Esterhydrolyse. Die lineare Energiebeziehung von Taft

$$\log k - \log k_0 = \delta \cdot E_s + \rho^* \cdot \sigma^* \quad (3)$$

wird im Rahmen dieser Untersuchung kritisch diskutiert.

## 2. Experimentelle Ergebnisse

### 2.1. Meßergebnisse

Die Geschwindigkeitskonstanten der neutralen Hydrolyse für Trifluoressigsäureethylester zwischen 5 °C und 35 °C und für Chloressigsäure- und Fluoressigsäureethylester bei 25 °C wurden an sorgfältig gereinigten Estern bestimmt; Herkunft und physikalische Daten zur Charakterisierung der Reinheit sind in Tabelle 1 angegeben.

Die reaktionskinetischen Experimente wurden in zweifach destilliertem Wasser ohne Zugabe eines pH-Puffers durchgeführt. Die während der Reaktion entstehende Carbonsäure erniedrigt infolge ihrer Dissoziation den pH-Wert der Lösung und bewirkt eine parallel verlaufende saure Hydrolysereaktion. Die Erniedrigung des pH-Wertes erstreckt sich bis in den Pufferbereich der entsprechenden Carbonsäure.

Tabelle 1. *Physikalische Konstanten der substituierten Essigsäureethylester*

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad	Siedepunkt °C/Torr	Brechungsindex	
				$n_D^{20}$	Lit.
FCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	FLUKA	purum	115 – 118*/760	1,377*	
ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	FLUKA	puriss.	53,5 – 55/11	1,4375	1,4375 [6]
F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	FLUKA	puriss.	60,7/760	1,3074	1,30735 [7]

\* Herstellerangaben

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Registrierung des zeitabhängigen Leitwertes  $L(t)$  der reagierenden Lösung nach der in loc. cit. [8, 9] angegebenen Methode. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich durch Auswerten der Funktion

$$\ln \frac{(L_{\infty} - L)}{(L_{\infty} - L_0)} = -k \cdot t. \quad (4)$$

$L_0$  und  $L_{\infty}$  sind die Leitwerte zu Beginn bzw. am Ende der Reaktion. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Reaktion des Trifluoressigsäureethylesters liefert bei allen Temperaturen des Meßprogramms und unabhängig von der Wahl der Ausgangskonzentration an Ester ( $5 \cdot 10^{-4} \leq c_E^0 / \text{mol dm}^{-3} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ ) über zehn Halbwertszeiten (99,9% Umsatz) lineare Funktionen, die das durch Gl. (4) geforderte Zeitgesetz bestätigen, siehe Abb. 1. Die Standardabweichung des Mittelwertes aus je vier Messungen bei jeder Temperatur liegt bei 3%.

Die sehr langsamen Reaktionen der Monochlor- und Monofluoressigsäureethylester wurden nach 30 Tagen bei Erreichen von etwa 30% Umsatz abgebrochen. Zur Bestimmung des für die Auswertung erforderlichen Wertes  $L_{\infty}$  wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Leitwertes  $L(c)$  eines äquimolaren Gemisches aus Säure und Alkohol unter Versuchsbedingungen gemessen und mit Hilfe dieser Funktion und den bekannten Äquivalentleitfähigkeiten der an der Reaktion beteiligten Ionen Werte für  $L_{\infty}$  abgeschätzt. Die mit diesem Verfahren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten können mit Fehlern bis zu 10% behaftet sein.

Literaturwerte sind nur für die Hydrolysereaktion von  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  bei 25 °C bekannt. Sie stimmen mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, vgl. Tabelle 3.

### 3. Vergleich der Mechanismen der basischen, neutralen und sauren Hydrolyse

#### 3.1. Die Reaktionsmechanismen der Hydrolyse

Die Hydrolyse der Ester aliphatischer Carbonsäuren verläuft im ganzen pH-Bereich in der Regel so, daß ein Nukleophil,  $\text{OH}_2$  bzw.  $\text{OH}^-$ , an den Carboxylkohlenstoff unter Bildung eines Zwischenkomplexes mit tetraedrischer Struktur angelagert wird und in folgenden Reaktionsschritten die Alkoxygruppe unter Spaltung der C–O-Bindung aus dem Estermolekül verdrängt. Abweichungen von diesem Ac-2-Mechanismus werden bei Estern beobachtet, die aromatische Acylgruppen besitzen oder die starken sterischen Einflüssen in der Acyl- oder der Alkylgruppe ausgesetzt sind; diese besonderen Mechanismen werden hier nicht behandelt.

Die unterschiedlichen Mechanismen für den basischen, neutralen und sauren pH-Bereich sind in Abb. 2 als Reaktionsschema so formuliert, daß die Rolle des Lösungsmittels im Reaktionsgeschehen und die strukturellen



der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ . Die Reaktion wird in alkalischer Lösung durch die Bildung des mesomeriestabilisierten Carboxylatanions irreversibel, d.h.  $k_6 \ll k_5$ .

Nach vorangehendem Schema ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der basischen Hydrolyse der Ausdruck

$$k_b = k_1 \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad (5)$$

Die Konstanten  $k_2$  und  $k_3$  haben als Zerfallskonstanten des Zwischenkomplexes gleiche Größenordnung.

### 3.3. Neutrale Hydrolyse [11]

Die neutrale Hydrolyse ist durch den nukleophilen Angriff eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipols auf das C-Atom der Carboxylgruppe mit Assistenz eines zweiten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls charakterisiert. Im Fall einer weitgehenden Dissoziation der entstehenden Carbonsäure wird die neutrale Esterhydrolyse irreversibel. Für die Geschwindigkeitskonstante der neutralen Hydrolyse gilt

$$k_n = k_1 \frac{k_3}{k_2 + k_3} c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (6)$$

und für die Konstanten  $k_2$  und  $k_3$  das für die basische Hydrolyse gesagte.

### 3.4. Saure Hydrolyse [12]

In der sauren Hydrolyse ist das Gleichgewicht der Protonierungsreaktion mit der Dissoziationskonstante  $K_D = \frac{k_2}{k_1}$  dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der nukleophilen Anlagerung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  an den protonierten Ester unter allgemeiner Basenkatalyse eines weiteren  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls vorgelagert. Die Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse ist durch den Ausdruck

$$k_s = \frac{k_1}{k_2} k_3 \frac{k_5}{k_4 + k_5} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

gegeben, wenn angenommen wird, daß die Konstanten  $k_3$  und  $k_6$  wesentlich kleiner sind als  $k_4$  und  $k_5$ . Eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  kann in diesem Falle sowohl über die Änderung der Konstante  $k_3$  als auch über die von  $K_D$  erfolgen. Der Zwischenkomplex ist als neutrales Molekül formuliert, da angenommen wird, daß die Protonierung des Zwischenkomplexes zu dessen Zerfall führt [13].

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der neutralen Hydrolyse polar substituierter Essigsäureethylester

Substanz	$k/s^{-1}$ ( $^{\circ}C$ )					$\Delta H^{\circ}$		$\Delta S^{\circ}$
	5	10	15	20	25	30	35	
$F_3CCO_2C_2H_5$	$8,83 \cdot 10^{-4}$	$13,6 \cdot 10^{-4}$	$18,7 \cdot 10^{-4}$	$25,4 \cdot 10^{-4}$	$34,1 \cdot 10^{-4}$	$43,9 \cdot 10^{-4}$	$58,3 \cdot 10^{-4}$	$-154$
$ClCH_2CO_2C_2H_5$					$1,2 \cdot 10^{-7}$			—
$FCH_2CO_2C_2H_5$					$1,9 \cdot 10^{-7}$			—

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse substituierter Essigsäureester. (Saure Hydrolyse in 70% Aceton- $H_2O$  oder  $EtOH \cdot H_2O$  mit  $HCl$  als Katalysator. Neutrale und basische Hydrolyse in  $H_2O$ )

Ester	saure Hydrolyse			neutrale Hydrolyse			basische Hydrolyse		
	$k/l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$\log k/k_0$	Lit.	$k/s^{-1}$	$\log k/k_0$	Lit.	$k/l \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$\log k/k_0$	Lit.
$CH_3CO_2Et$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0	16	$2,47 \cdot 10^{-10}$	0	18	0,111	0	1
$ClCH_2CO_2Et$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	-0,057	17	$1,08 \cdot 10^{-7}$	2,64	19	$2,49 \cdot 10^1$	2,351	1
				$1,2 \cdot 10^{-7}$	2,69	d.A.			
$Cl_2CHCO_2Et$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	-0,325	17	$5,51 \cdot 10^{-6}$	4,35	20	$4,77 \cdot 10^2$	3,633	1
$Cl_3CCO_2Et$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	0,266	17	$2,8 \cdot 10^{-5}$	5,05	19	$1,77 \cdot 10^3$	4,203	1
$FCH_2CO_2Et$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-0,255	7	$1,9 \cdot 10^{-7}$	2,89	d.A.	$1,36 \cdot 10^1$	2,088	1
$F_2CHCO_2Et$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,325	7	$5,7 \cdot 10^{-5}$	5,363	19	$2,6 \cdot 10^3$	4,370	1
$F_3CCO_2Et$				$3,5 \cdot 10^{-3}$	7,151	21	$1,62 \cdot 10^4$	5,164	22
				$3,41 \cdot 10^{-3}$	7,149	d.A.			

### 3.5. Die Esterhydrolyse in wäßriger Lösung

Die drei vorangehend diskutierten Mechanismen laufen in wäßriger Lösung entsprechend dem Zeitgesetz

$$-\frac{dc_E}{dt} = (k_s c_{\text{OH}_3} + k_n + k_b c_{\text{OH}^-}) \cdot c_E \quad (8)$$

grundsätzlich nebeneinander ab.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_b$  der basischen Hydrolyse ist für alle Ester sehr viel größer als die der sauren ( $k_s$ ) oder der neutralen Hydrolyse ( $k_n$ ). (Vgl. Tabelle 3). In alkalischer Lösung ist daher nur der  $k_b$ -Term in Gl. (8) wirksam.

$$-\frac{dc_E}{dt} = k_b c_{\text{OH}^-} \cdot c_E \quad (9)$$

Im pH-Bereich zwischen 0 und 7 dagegen müssen in der Regel sowohl die saure als auch die neutrale Hydrolyse berücksichtigt werden, da die Beiträge aus beiden Reaktionen von vergleichbarer Größenordnung sein können.

$$-\frac{dc_E}{dt} = (k_s c_{\text{OH}_3} + k_n) \cdot c_E \quad (10)$$

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der neutralen Hydrolyse des Fluoressigsäure- und des Chloressigsäureethylesters, die aus der Anfangssteigung des integralen Zeitgesetzes Gl. (4) erhalten wurden, enthalten einen Anteil an saurer Hydrolyse, der mit Hilfe der in Tabelle 3 angegebenen Konstanten  $k_s$  und der bis zum Reaktionsumsatz entstandenen Protonenkonzentration berechnet und bei der Bestimmung von  $k_n$  berücksichtigt wurde.

Die streng lineare Funktion gem. Gl. (4) bis zu einem Umsatz von 99,9% der Hydrolyse des Trifluoressigsäureethylesters zeigt, daß für diesen Fall die saure Hydrolyse ganz vernachlässigt werden kann.

### 3.6. Vergleich der Aktivierungsentropien

Die gemessenen Aktivierungsentropien stehen im Einklang mit diesen Mechanismen. Sowohl in der sauren als auch in der basischen Hydrolyse findet eine Ladungsumlagerung mit Aktivierungsentropien von etwa  $-100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  statt [1, 14, 15]. Der Zwischenkomplex der neutralen Hydrolyse entsteht unter Ladungstrennung mit wesentlich stärker negativer Aktivierungsentropie von etwa  $-160 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2).

#### 4. Wechselwirkung von polaren Substituenten in der Acylgruppe mit dem Reaktionszentrum

In Tabelle 3 sind Verschiebungen der Geschwindigkeitskonstanten,  $\log(k/k_0)$ , der sauren, neutralen und alkalischen Hydrolyse für 6 halogenierte Essigsäureethylester gegenüber dem unsubstituierten Essigsäureethylester als Referenzsubstanz ( $k_0$ ) angegeben.

##### 4.1. Basische Hydrolyse

Der Einfluß von polaren Substituenten konnte in loc. cit. [1] durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen einer Ladung ( $\text{OH}^-$  mit  $e_0 z_A$ ) und einer Ladungsverteilung (Estermolekül mit dem Potential  $\psi_B(r, \theta, \phi)$ ) beschrieben werden. Für die basische Hydrolyse ergibt sich dann in Gl. (2) der Ausdruck ( $N_A$  = Avogadrozahl)

$$\Delta G^{\text{el}} = -N_A z_A e_0 \psi_B(r, \theta, \phi). \quad (11)$$

Für die Untersuchung des Einflusses polarer Substituenten am Estermolekül läßt sich  $\psi_B(r, \theta, \phi)$  als Funktion des Strukturparameters

$$\Delta \left( \mu \frac{\cos \theta}{R^2} \right) = \mu_0 \frac{\cos \theta_0}{R_0^2} - \mu \frac{\cos \theta}{R^2} \quad (12)$$

darstellen.  $R_0$  bzw.  $R$  und  $\theta_0$  bzw.  $\theta$  sind die Koordinaten der negativen Ladung ( $\text{OH}^-$ ) im Zwischenkomplex für Referenz- und substituiertes Molekül;  $\mu_0$  und  $\mu$  sind die Dipolmomente einander entsprechender C–X-Bindungen (siehe Abb. 3 in loc. cit. [1]).

Der vom chemischen Modell geforderte lineare Zusammenhang zwischen  $\ln(k/k_0)$  und  $\Delta(\mu \cos \theta / R^2)$  konnte in loc. cit. [1] über 6 Zehnerpotenzen für die Geschwindigkeitskonstanten polar substituierter Essigsäureethylester bestätigt werden.

##### 4.2. Neutrale Hydrolyse

Der Einfluß polarer Substituenten ist aus dem Vergleich der Reaktionsmechanismen, Abb. 2, in Analogie zur basischen Hydrolyse als elektrostatische Wechselwirkung eines Dipols ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer beliebigen Ladungsverteilung (polar substituierter Ester) erfaßbar und führt dann in Gl. (2) zum Ausdruck

$$\Delta G^{\text{el}} = N_A \cdot \vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \vec{E}_B(r, \theta, \phi) \quad (13)$$

$$\vec{E}_B(r, \theta, \phi) = -\text{grad } \psi_B(r, \theta, \phi). \quad (14)$$

Die dem chemischen Modell [5] zu Grunde gelegte Struktur des Zwischenkomplexes ist in Abb. 3 dargestellt.



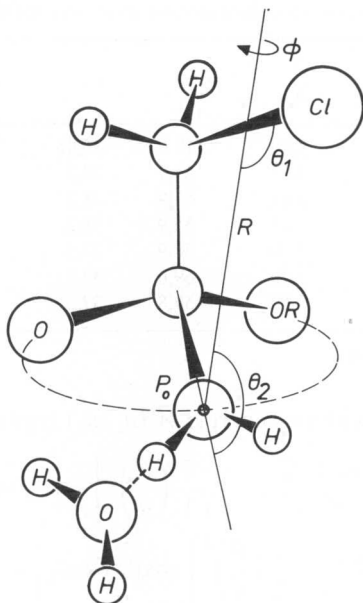


Abb. 3. Struktur des Zwischenkomplexes der neutralen Hydrolyse von  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{R}$ .  $P_0$  ist der Ort des Wasserdipols im Zwischenkomplex. Die Dipole des  $\text{H}_2\text{O}$  und der  $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung bilden mit der Achse  $R$  die Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$ . Die beiden Dipolvektoren sind in der Raumkoordinate  $\phi$  um den Winkel  $\phi_{12}$  gegeneinander verdreht

Die Konfiguration am Carboxylkohlenstoff ist tetraedrisch; das effektive Dipolmoment in Richtung eines freien Elektronenpaares des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls liegt in der  $\text{C}-\text{O}$ -Bindung mit dem Mittelpunkt im Sauerstoffatom des Wassers. Der Dipol der  $\text{C}-\text{X}$ -Bindung wird in den Mittelpunkt der Bindung  $\text{C}-\text{X}$  gelegt.  $R$  ist der Abstand der beiden Dipole. Wegen der freien Drehbarkeit der  $\text{C}-\text{C}$ -Achse ergibt sich für den Mittelwert der Wechselwirkung durch Integration über alle Konformationen die Anordnung der Dipole in der Weise, daß ihre Projektionen auf die Ebene der drei tetraedrischen Sauerstoffatome zueinander senkrecht stehen. Die beiden Dipolvektoren spannen mit der Verbindungsline  $R$  jeweils eine Ebene auf, die sich in der Achse  $R$  unter dem Winkel  $\phi_{12}$  durchdringen.  $\theta_1$  und  $\theta_2$  sind die Winkel zwischen  $\mu_{\text{C}-\text{X}} \equiv \mu_1$  bzw.  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \equiv \mu_2$  und  $R$ .

Das polare Molekül befindet sich innerhalb einer dielektrischen Kugel mit dem Radius  $a$  und ist von dem homogenen, isotropen und ladungsfreien Medium mit der  $\text{DZ} = \epsilon$  umgeben.

Für die Diskussion des Substituenteneffektes ist es sinnvoll, das Feld  $\vec{E}_{\text{B}}(r, \theta, \phi)$  in das Feld des Dipols  $\vec{\mu}_1$  und ein Restfeld  $\vec{E}'_{\text{B}}$  aufzuspalten.

Tabelle 4. Strukturparameter, Gl. (16) der neutralen Hydrolyse  $R'CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow \text{Produkte}$ 

$R'$	C-X	$\frac{\mu_{C-X}}{D}$	$\frac{R}{\text{\AA}}$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\Delta \frac{\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \cdot \frac{10^2}{D \text{\AA}^{-3}}$
CH <sub>3</sub>	C-H	0,4	2,63	118,0	36,96	0
ClCH <sub>2</sub>	C-Cl	1,46	2,81	55,9	38,2	3,73
Cl <sub>2</sub> CH	C-Cl	1,00	2,81	55,9	38,2	5,62
Cl <sub>3</sub> C	C-Cl	0,65	2,81	55,9	38,2	6,35
FCH <sub>2</sub>	C-F	1,41	2,70	58,9	37,3	3,73
F <sub>2</sub> CH	C-F	1,34	2,70	59,6	37,2	7,14
F <sub>3</sub> C	C-F	1,19	2,69	59,8	37,3	9,81

$$D[\text{Debye}] = 3,334 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Die Dipolwechselwirkungsenergie  $W(\mu_1, \mu_2)$  ergibt sich dann zu

$$W(\mu_1, \mu_2) = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \left\{ \left[ 1 - \frac{\varepsilon - 2}{\varepsilon + 1} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right] \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi_{12} - \left[ 2 + \frac{\varepsilon - 2}{\varepsilon + 1} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right] \cos \theta_1 \cos \theta_2 \right\} + W'. \quad (15)$$

$W'$  ist der Energiebeitrag des restlichen Moleküls ohne Substituentendipol. Die Wirkung des Reaktionsfeldes [23] ist in Gl. (15) berücksichtigt, zu seiner Berechnung vgl. man loc. cit. [1]. Mit guter Näherung kann man  $\cos \phi_{12} \sim 0$  setzen, da die beiden Ebenen der Dipolvektoren nahezu senkrecht aufeinander stehen.

Da  $W'_0 - W' \sim 0$  [1], folgt:

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{N_A}{RT} \mu_2 \left[ 2 + \frac{\varepsilon - 2}{\varepsilon + 1} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right] \Delta \left( \frac{\mu_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \right) \quad (16)$$

mit

$$\Delta \left( \frac{\mu_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \right) = \left( \frac{\mu_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \right) - \left( \frac{\mu_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \right)_0.$$

Aus Tabelle 4 sind die Strukturparameter  $\Delta$  der Gl. (16), die mit Daten aus Standard-Tabellenwerten [24, 25] berechnet wurden, ersichtlich.

In Abb. 4 ist  $\log(k/k_0)$  gegen  $\Delta(\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2 / R^3)$  für die neutrale Hydrolyse aufgetragen.

Die vom Modell geforderte Linearität ist über den gesamten gemessenen Bereich gegeben. Abb. 4 bestätigt, daß elektronegative Substituenten – ebenso wie bei der basischen Hydrolyse [1] – die neutrale Esterhydrolyse beschleunigen.

### 4.3. Saure Hydrolyse

Für die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgende Anlagerung eines  $H_2O$ -Dipols an die polare Oniumstufe ist die elektrostatische Wechsel-

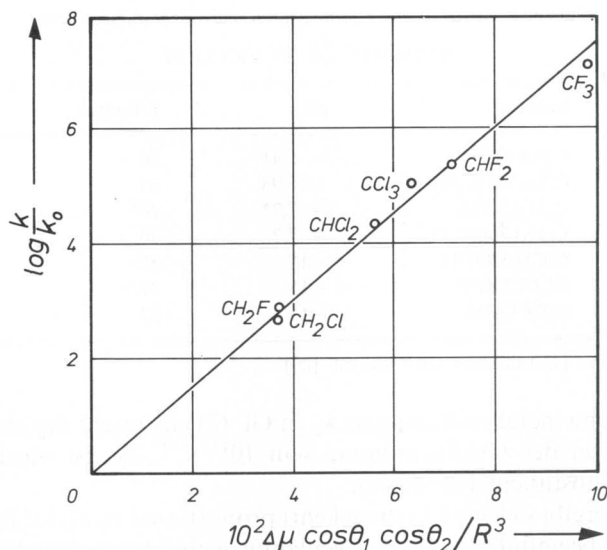
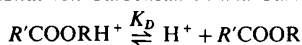


Abb. 4. Darstellung von  $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu \cos\theta_1 \cos\theta_2/R^3)$  für die neutrale Hydrolyse polar substituierter Essigsäureethylester (Daten aus Tabelle 2)

wirkung des Dipols ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sowohl mit dem Potential der positiven Ladung als auch mit dem Feld der restlichen Ladungsverteilung maßgebend. Falls vorausgesetzt wird, daß die starke Wechselwirkung zwischen Ladung und Dipol konstant ist, sollte bei Variation der Substituenten eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante analog dem für die neutrale Hydrolyse gefundenen Verhalten zu beobachten sein. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen jedoch bei Substituenten mit polaren Gruppen zunächst ab, um schließlich bei erschöpfender Substitution wieder anzuwachsen (vgl. Tabelle 3). Dieses Verhalten muß als das Zusammenspiel zweier gegenläufiger Effekte angesehen werden.

Die nukleophile Anlagerung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dipols an den Carboxylkohlenstoff ist – wie bei der neutralen Hydrolyse – durch polare Substituenten beeinflussbar, d. h.  $k_3$  in Gl. (7) wächst mit der Elektronegativität des Substituenten. Vor dieser Anlagerung liegt jedoch die Protonierung des Esters, wobei hier aber die Basizität der Ester mit steigender Elektronegativität der Substituenten abnimmt, wie aus Tabelle 5 zu sehen ist, wo die Dissoziationskonstanten  $K_D$  der protonierten Ester und Säuren aufgeführt sind.

Von den polar substituierten Estern sind keine Dissoziationskonstanten bekannt. Es ist aber anzunehmen, daß deren  $\text{p}K_D$ -Werte nicht weiter als eine  $\text{p}K$ -Einheit von denen der entsprechenden Säure entfernt liegen, wie aus dem Vergleich der Essigsäure und Benzoesäure mit ihren Ethylestern hervorgeht.

Tabelle 5. *Basizität von Carbonsäuren und Carbonsäureestern*

Substanz	pK <sub>D</sub>	Literatur
CH <sub>3</sub> COOH	– 6,41	26
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	– 6,93	27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	– 7,7*	28*
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	– 7,7	30
ClCH <sub>2</sub> COOH	< –11	31
Cl <sub>3</sub> CCOOH	< –15	31
F <sub>3</sub> CCOOH	< –15	32

\* korrigiert mit H<sub>0</sub>-Funktion nach loc. cit. [29]

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  in Gl. (7) entspricht der einer Säuredissoziation in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Sie ist unempfindlich gegenüber Substituenteneinflüssen.

Hieraus ergibt sich, daß  $k_1$  umgekehrt proportional zu  $K_D$  ist. Eine polare Substitution beeinflußt  $k_1$  und  $k_3$  gegenläufig, wobei die stärkere Variation in  $k_1$  die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante  $k$  in Gl. (10)

$$k_{\text{beob}} = k_s c_{\text{OH}_3} + k_n$$

zunächst verringert, bis bei polyhalogenierten Estern der Term  $k_s c_{\text{OH}_3}$  gegenüber der nun sehr groß gewordenen Konstante  $k_n$  keinen Einfluß mehr auf  $k_{\text{beob}}$  hat.

### 5. Anmerkungen zur Taftschen linearen Energiebeziehung

Die lineare Energiebeziehung von Taft [33] – Gl. (3) – für die Reaktivität aliphatischer Verbindungen enthält den polaren Substituentenparameter  $\sigma^*$

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} [\log (k/k_0)_{\text{basisch}} - \log (k/k_0)_{\text{sauer}}], \quad (17)$$

der aus der Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante der Esterhydrolyse in basischem und saurem Milieu erhalten wird, und den sterischen Substituentenparameter  $E_s$

$$E_s = \log (k/k_0)_{\text{sauer}} \quad (18)$$

aus der Verschiebung der sauren Hydrolysekonstanten aliphatischer Carbonsäureester. Die Werte  $\sigma^*$  und  $E_s$  in Tabelle 6 gelten für den Ameisensäureethylester [34] als Bezug. Die  $E_s$ -Werte lassen sich durch Addition von 1,24 auf die Taftsche Skala umrechnen.

Im Gegensatz zu den  $E_s$ -Werten der Tabelle 6, die für stufenweise Substitution mit Cl oder F eine fallende Tendenz aufweisen, zeigen die experimentellen Daten ein wesentlich komplexeres Verhalten (siehe Tabelle 3) mit einem Minimum für FCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et bzw. Cl<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>Et.

Tabelle 6. *Sterische und polare Parameter der Taftgleichung*. Gl. (3) zitiert nach [34]

Substituent	$E_s$	$\sigma^*$
H	0	0,49
CH <sub>3</sub>	-1,24	0,000
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-1,31	-0,100
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-1,71	-0,190
<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-2,78	-0,300
CH <sub>2</sub> F	-1,48	1,100
CHF <sub>2</sub>	-1,91	2,05
CF <sub>3</sub>	-2,40	2,85
CH <sub>2</sub> Cl	-1,48	1,05
CHCl <sub>2</sub>	-2,78	1,93
CCl <sub>3</sub>	-3,3	2,65

Die Basis für die Definition des Parameters  $E_s$  ist ein übereinstimmendes Protonierungsgleichgewicht aller Ester [33], was aber, wie in Kap. 4.3 gezeigt wurde, für *polare Substituenten* nicht zutrifft, so daß für diese Substituenten die in Tabelle 6 angegebenen Werte nicht mit der Definition von  $E_s$  (Gl. 18) konform sind.

Für Alkylsubstituenten – CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> in Tabelle 6 – nimmt  $E_s$  große negative Werte an, während  $\sigma^*$  stets nahe bei Null liegt. Das bedeutet, daß das Verhalten von *Alkyl*-substituierten Estern im Basischen und im Sauren nach Gl. (17) vergleichbar ist. Da für diese Ester die Protonierungskonstante einheitlich in der Größenordnung von  $10^{-7}$  zu erwarten ist, ist  $E_s$  aus Gl. (18) für Alkylsubstituenten ein Maß für den sterischen Einfluß.

Aus unabhängigen Untersuchungen, in denen der sterische Einfluß aus van-der-Waals Volumina berechnet wurde, gelangt Charton [35] zu der unseren Ergebnissen analogen Schlußfolgerung, daß der sterische Einfluß im Sauren und im Basischen unterschiedlich ist und eine Variation in  $\sigma^*$  von Alkylgruppen auf zusätzliche sterische Effekte in basischem Milieu zurückzuführen ist, da der polare Effekt aller Alkylgruppen gleich sein sollte.

Bei der Diskussion von sterischen Effekten  $E_s$  oder – gleichbedeutend damit – von kurzreichenden Wechselwirkungen  $W'$  muß das Verhalten des Lösungsmittels in der Umgebung des Zwischenkomplexes berücksichtigt werden, wobei nicht erwartet werden darf, daß die Zwischenkomplexe im Sauren und im Basischen gleich solvatisiert sind. Außerdem ist zu beachten, daß der Vergleich zwischen saurem und basischem Zwischenkomplex dadurch erschwert ist, daß die sauren Hydrolysen generell in Mischungen aus Wasser und org. Lösungsmittel mit hohem Anteil an organischer Komponente durchgeführt werden, während der Anteil an organischer Komponente bei der basischen Hydrolyse unter 1% liegt, d. h. die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der sauren Hydrolyse um einen Lösungsmittelfeffekt zu korrigieren sind.

## Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

## Literatur

1. J. Barthel, G. Bäder und G. Schmeer, Z. Phys. Chem. Neue Folge (1. Mitteilung) **62** (1968) 63.
2. J. Barthel und G. Schmeer, Z. Phys. Chem. Neue Folge (2. Mitteilung) **71** (1970) 102.
3. J. Barthel, G. Bäder und M. Raach-Lenz, Z. Phys. Chem. Neue Folge (3. Mitteilung) **103** (1976) 135.
4. J. Barthel und M. Raach-Lenz, Z. Phys. Chem. Neue Folge (4. Mitteilung) **103** (1976) 149.
5. J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer und R. Wachter, *Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology, Topics in Current Chemistry*, Bd. 111, Appendix B, S. 116, Springer, Berlin 1983.
6. S. A. Mumford und J. W. C. Phillips, J. Chem. Soc. **1950**, 75.
7. G. Gorin, O. R. Pierce und E. T. McBee, J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 5622.
8. J. Barthel und G. Bäder, Z. Phys. Chem. Neue Folge **48** (1966) 109.
9. W. Walisch und J. Barthel, Z. Phys. Chem. Neue Folge **39** (1963) 235.
10. A. J. Kirby, in: C. H. Bamford und C. F. H. Tipper (ed.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 10, Elsevier Amsterdam 1972, S. 162.
11. loc. cit. (10), S. 158.
12. loc. cit. (10), S. 124.
13. loc. cit. (10), S. 122.
14. loc. cit. (10), S. 118.
15. loc. cit. (10), S. 168ff.
16. G. Davies und D. P. Evans, J. Chem. Soc. **1940**, 339.
17. E. W. Timm und C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. **1938**, 862.
18. A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. **54** (1929) 562.
19. W. P. Jencks und J. Carriuolo, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 1743.
20. E. J. Salmi und T. Suonpää, Chem. Ber. **73** (1940) 1126.
21. V. Talvik, Reakts. Sposobn. Org. Soedin **3** (1966) 233.
22. J. Barthel und G. Schmeer, (7. Mitteilung), in Vorbereitung.
23. C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, 2 ed., Elsevier, Amsterdam 1973, S. 135.
24. A. D. Mitchell und L. C. Cross, (ed.): *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958.
25. O. Exner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*, G. Thieme Publishers, Stuttgart 1975.
26. A. R. Goldfarb, A. Mele und N. Gutstein, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 6195.
27. C. A. Lane, M. F. Cheung und C. F. Dorsey, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 2521; **90** (1968) 6492.
28. R. Stewart und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 4059.
29. M. J. Jorgenson und D. R. Hartter, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 878.
30. J. Hine und R. P. Bayer, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 1989.
31. N. C. Deno, C. U. Pittman und M. J. Wisotzky, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 4370.
32. A. Hantzsch, Z. Phys. Chem. **61** (1908) 257; **65** (1909) 41.
33. R. W. Taft, in: M. C. Newman (ed.): *Steric effects in Organic Chemistry*, Ch. XIII, Academic Press, New York 1956.
34. C. Hansch und A. J. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York 1979.
35. M. Charton, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 3691.