

Untersuchungen zum Substituenten- und Lösungsmitteneinfluß auf Solvolysereaktionen

I. Der Einfluß polarer α -Substituenten auf die Geschwindigkeit der alkalischen Esterhydrolyse in Wasser bei verschiedenen Temperaturen

Von

J. BARTHEL, G. BÄDER und G. SCHMEER

Institut für physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

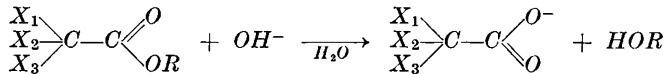
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1968)

Aus der schnell verlaufenden Leitfähigkeitsänderung beim Reaktionsablauf werden nach einer früher beschriebenen Methode¹ die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsgrößen der Verseifung von Mono-, Di-, Trihalogen-, Hydroxy-, Methoxy- und Äthoxyessigsäuremethyl- und -äthylester bestimmt. Der Substituenteneinfluß wird aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Reaktionspartner erklärt.

1. Einführung

Die Geschwindigkeitskonstante k der alkalischen Hydrolyse eines substituierten Essigsäureesters in Wasser



verschiebt sich gegenüber der Konstanten k_0 aus der Reaktion des entsprechenden unsubstituierten Esters ($X_1=X_2=X_3=H$) gemäß

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

ΔG^\ddagger ist als freie Aktivierungsenthalpie der reversiblen Arbeit gleich, die erforderlich ist, um den Zwischenkomplex aus den Ausgangs-

¹ J. BARTHEL und G. BÄDER, Z. physik. Chem. Neue Folge 48 (1966) 109.

produkten aufzubauen. Erzeugen die Reaktionspartner auf Grund ihrer inneren Ladungsverteilung (Einzelladungen oder Dipole) in ihrer Umgebung elektrostatische Felder, so ist der Anteil ΔG_2^\ddagger in ΔG^\ddagger , der aus ihrer elektrostatischen Wechselwirkung herröhrt, berechenbar.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger + \Delta G_2^\ddagger.$$

Wir haben mit einer Reihe von α -substituierten Essigsäureestern untersucht, inwieweit in k und k_0 die Anteile ΔG_1^\ddagger und ΔG_{01}^\ddagger gleich sind, so daß Gleichung (1) als

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{1}{RT} (\Delta G_{02}^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger) = \frac{1}{RT} \Delta G_{el} \quad (2)$$

geschrieben und $(\ln k - \ln k_0)$ berechnet werden kann.

Die für eine solche Untersuchung notwendigen Geschwindigkeitskonstanten zusammen mit ihrer Temperaturabhängigkeit mußten neu, zum Teil erstmals, bestimmt werden. Die bisher bekannten Konstanten sind nach verschiedenen Methoden — potentiometrische Messung^{2,3}, Probenentnahme mit photometrischer Konzentrationsbestimmung⁴, Konzentrationsbestimmung mit Hochfrequenzoszillatoren⁵, pH-stationäre und coulometrische Messungen⁶ — mit erheblichen Abweichungen voneinander erhalten worden. Unsere Bestimmungen erfolgten erstmals aus Leitfähigkeitsmessungen. Meßanordnung und Meßmethode sind in loc. cit.¹ beschrieben. Abweichend davon wurde die Leitfähigkeitsmeßzelle (loc. cit.¹ Abb. 1) ganz aus Polypropylen hergestellt. Diese Maßnahme war wegen der geringen Konzentration der eingesetzten Basen (bis zu 10^{-5} [Mol/l]) erforderlich, da in Glaszellen die Reaktion der Basen mit den Glasoberflächen die Geschwindigkeitskonstanten der Esterhydrolyse systematisch verfälscht.

2. Meßergebnisse

Die Reaktionen zwischen den sorgfältig gereinigten Reaktionspartnern liefen unter sauerstoff- und kohlendioxidfreiem Stickstoff ab.

Die Ester waren Produkte vom höchstmöglichen, handelsüblichen Reinheitsgrad und wurden nochmals durch fraktionierte Destillation unter verminderter Druck gereinigt. Ihr Reinheitsgrad wurde über den Siedepunkt K_p und den

² G. J. NOLAN und E. S. AMIS, J. physic. Chem. **65** (1961) 1556.

³ R. P. BELL und J. E. PRUE, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 14.

⁴ W. P. JENCKS und J. CARRIUOLO, J. Amer. chem. Soc. **83** (1961) 1743.

⁵ D. G. FLOM und P. J. ELVING, Analyt. Chem. **25** (1953) 541.

⁶ E. K. EURANTO und A. L. MOISIO, Suomen Kemistilehti **37B** (1964) 92.

Brechungsindex n_D kontrolliert (vgl. Tab. 1). Die Base – $NaOH$ – wurde mit den üblichen Vorsichtsmaßnahmen in sauerstoff- und kohlendioxidfreiem Leitfähigkeitswasser hergestellt und unter gereinigtem Stickstoff in einem Polypropylengefäß aufbewahrt, aus dem unter Stickstoffüberdruck jeweils 50 bis 100 [ml] in die Meßzelle eingeschleust wurden. Die eingesetzte Menge an Lösung wurde ausgewogen. Der Ester wurde in alkoholischer Lösung (Verdünnung bis zu 1:100) nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes (Temperaturkonstanz $\pm 0,002^\circ$ in der Meßzelle) mit einer HAMILTON-Spritze (10 bis 20 [μ l]) zugegeben. Die Vermischungszeit war in jedem Fall kleiner als eine Halbwertszeit der Reaktion.

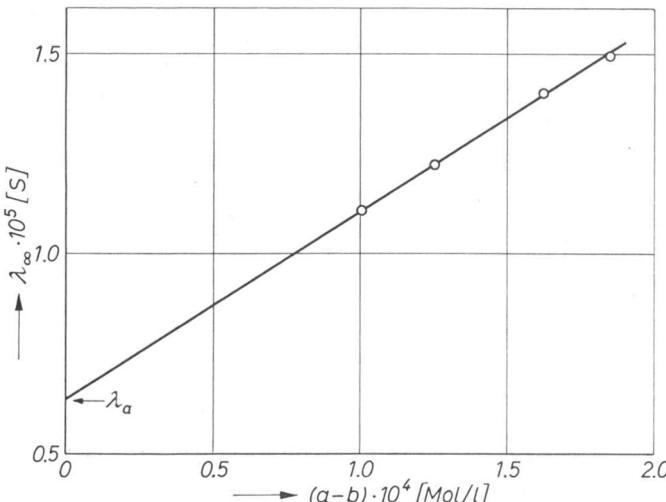


Abb. 1. Bestimmung des Wertes R_a durch Extrapolation gemäß Gleichung (4) für die Reaktion $F_2CH-CO_2C_2H_5 + OH^-$ bei $25^\circ C$

Die Registrierung des Reaktionsablaufes, ebenso wie die Auswertung der Daten, erfolgte nach den in loc. cit.¹ angegebenen Methoden. Die Geschwindigkeitskonstante wird aus dem Anstieg der Funktion

$$\log \frac{R_a - R_{(t)}}{R_\infty - R_{(t)}} = 0,4343 (a - b) k \cdot t + \text{Const.}, \quad a > b \quad (3)$$

(a und b Anfangskonzentrationen von Base und Ester, $R_{(t)}$ Widerstandswert zum Zeitpunkt t , R_∞ und R_a Widerstandswerte nach vollständiger Reaktion des Esters bzw. der Base) erhalten.

Bei Einsatz einer $10^{-5} N$ Natronlauge und $5 \cdot 10^{-6} [\text{Mol/l}]$ Ester wird die Grenze für die Anwendung einer konduktometrischen Titration zur Bestimmung von $(a - b)$ erreicht. Man kann in diesem Fall R_a immer noch mit ausreichender Genauigkeit aus der Titrationskurve, $(a - b)$ jedoch nur aus der genauen Einwaage der Reaktions-

Tabelle 1. Brechungsindizes n_D^{20} und Geschwindigkeitskonstanten k in [$l/Mol \cdot min$]

Ester RCO_2R'	Brechungs- index n_D^{20}	Geschwindigkeitskonstanten k [$l/Mol \cdot min$]			
		15 °C	25 °C	30 °C	35 °C
$R' = CH_3$ R					
CH_3	1,3622		11,45	16,05	22,25
CH_3OCH_2	1,3965		174,5	235,7	305,5
$ClCH_2$	1,4219	1750	3080		5300
Cl_2CH	1,4428	44000	73000		110000
Cl_3C	1,4571	141000	223000		342000
$R' = C_2H_5$ R					
CH_3	1,3727	3,51	6,71		13,40
$HOCH_2$	1,4156	39,9	76,0	104,0	142,6
CH_3OCH_2	1,4031	50,6	90,3	119,3	153,4
$C_2H_5OCH_2$	1,3995		70,8	93,4	122,0
FCH_2	1,3759	503	921		1597
F_2CH	1,3469	109000	176000		266000
F_3C	1,3095	682000	1102000	1406000	
		858000 bei 20 °C			
$ClCH_2$	1,4210	1010	1690		2890
Cl_2CH	1,4385	21100	32300		49000
Cl_3C	1,4505	77700	120000		180000
$BrCH_2$	1,4491	1360	2240		3710
JCH_2	1,5051	558	894		1480

partner erhalten. Die Bestimmung des R_a -Wertes wurde in einigen Fällen nach einer anderen Methode vorgenommen. Wählt man in einer Versuchsreihe bei variabler Ausgangskonzentration (b) an Ester stets die gleiche Ausgangskonzentration (a) an Base, so ergibt sich aus der Auftragung $1/R_\infty = f(a - b)$ der Wert $1/R_a$ für alle Reaktionen aus der Extrapolation $a = b$ gemäß (vgl. Abb. 1)

$$1/R_\infty - 1/R_a = \alpha(a - b) \quad (4)$$

(α = Proportionalitätsfaktor).

Die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Hydrolysereaktionen sind in Tab. 1 angegeben. Die mittleren Fehler betragen für die Konstanten unter $k = 50$ [l/Mol · min] weniger als 1% und steigen bis zur Größe von 4% für $k = 10^6$ [l/Mol · min].

Die Geschwindigkeitskonstanten sind sowohl von den Anfangskonzentrationen a und b als auch vom Verhältnis b/a unabhängig. Der Mittelwert ist aus Konstanten gebildet, bei denen dieses Verhältnis in den Grenzen $0,2 \leq b/a \leq 0,5$ liegt.

3. Theoretische Grundlagen

Für den Zwischenkomplex der Reaktion wird ein Modell, wie es am Beispiel Abb. 2 dargestellt ist, angenommen. Die drei Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen haben zusammen mit der $C-C$ -Bindung

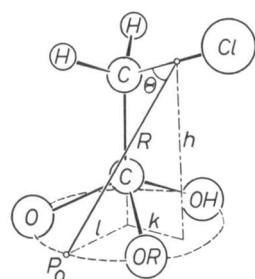
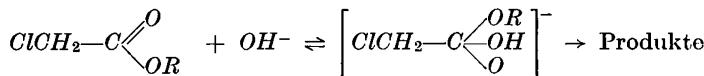


Abb. 2. Struktur des Übergangskomplexes für die Reaktion



tetraedrische Anordnung; die negative Ladung wird gleichmäßig auf einen Kreis durch die drei Sauerstoffatome der Estergruppe verteilt⁷. Für die $C-C$ -Bindung wird freie Drehbarkeit angenommen.

Der elektrostatische Anteil ΔG_2^\ddagger der molaren freien Aktivierungsenthalpie ist ($N = \text{LOSCHMIDT-Zahl}$)

$$\Delta G^\ddagger = N \cdot e_0 \cdot z \cdot \overline{U(P_0)}, \quad (5)$$

wenn ein Ion der Ladung $e_0 \cdot z$ (hier OH^- mit $z = -1$) zum Aufbau des Zwischenkomplexes in P_0 angelagert wird. $U(P_0)$ ist das von der Ladungsverteilung des Estermoleküls im Zwischenkomplex an dieser Stelle erzeugte Potential, $\overline{U(P_0)}$ sein Mittelwert über alle Konfigurationen, die bei freier Drehbarkeit der $C-C$ -Bindung mit gleichem statistischem Gewicht angenommen werden können. Zur Berechnung

⁷ R. P. BELL und B. A. W. COLLER, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 1445.

von $U(P) = U(r, \vartheta, \varphi)$ wird die Ladungsverteilung Abb. 2 in eine dielektrische Kugel ($\epsilon_1 = 1$, Radius a) gebettet. Das Lösungsmittel umgibt diese Kugel als homogenes, isotropes Medium der $DK \ \epsilon_2 = \epsilon$. Dann lassen sich durch Integration der Poisson-Gleichungen

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= 0 \quad \text{im ladungsfreien Gebiet} \quad r \leq a \\ \Delta U_2 &= 0 \quad \text{für} \quad r \geq a \end{aligned}$$

die Potentiale $U_1(r, \vartheta, \varphi)$ und $U_2(r, \vartheta, \varphi)$ als Entwicklungen nach den Kugelfunktionen $P_j^{(m)}(\cos \vartheta)$ mit den Koeffizienten $A_j^{(m)}$, $B_j^{(m)}$, $C_j^{(m)}$ und $D_j^{(m)}$ schreiben:

$$U_1(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j [A_j^{(m)} \cdot r^j + B_j^{(m)} \cdot r^{-(j+1)}] P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (6a)$$

im ladungsfreien Gebiet $r \leq a$,

$$U_2(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j [C_j^{(m)} \cdot r^j + D_j^{(m)} \cdot r^{-(j+1)}] P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (6b)$$

im Gebiet $r \geq a$.

Die Koeffizienten der Reihen (6a) und (6b) sind durch die Randwerte

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_2(r, \vartheta, \varphi) = 0 \quad (7a)$$

$$U_1(r=a) = U_2(r=a) \quad (7b)$$

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon \left(\frac{\partial U_2}{\partial r} \right)_{r=a} \quad (7c)$$

$$\lim_{a \rightarrow \infty} U_1(r, \vartheta, \varphi) = \Phi = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j b_j^{(m)} \cdot r^{-(j+1)} P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (7d)$$

bestimmt. $\Phi(r, \vartheta, \varphi)$ ist das im Zwischenkomplex im Vakuum von der isolierten Ladungsverteilung des Estermoleküls erzeugte Potential, seine Koeffizienten $b_j^{(m)}$ sind aus den Lagekoordinaten der Ladungen in bezug auf das vorgegebene Koordinatensystem eindeutig festgelegt. Unter Berücksichtigung von (7a) bis (7d) folgt aus (6a) und (6b)

$$U_1 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j b_j^{(m)} \left[-\frac{(\epsilon-1)(j+1)}{\epsilon(j+1)+j} \cdot \frac{r^j}{a^{2j+1}} + \frac{1}{r^{j+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (8a)$$

$$U_2 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j b_j^{(m)} \left[\frac{2j+1}{\epsilon(j+1)+j} \cdot \frac{1}{r^{j+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (8b)$$

Will man das Reaktionsfeld⁸ \vec{Z} , das aus der Wechselwirkung des Zwischenkomplexes in der Kugel mit dem Lösungsmittel resultiert,

⁸ C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation. Amsterdam 1952.

in die Überlegungen einbeziehen, so kann dieses unter den üblichen Bedingungen gemäß

$$\vec{Z} = -\frac{3}{4\pi a^3} \iiint_{r \leq a} \vec{\text{grad}} [U_1(r, \vartheta, \varphi) - \Phi(r, \vartheta, \varphi)] dV \quad (9)$$

bestimmt werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Zur Berechnung von ΔG_{el} müssen die Koeffizienten $b_{0j}^{(m)}$ und $b_j^{(m)}$ für den nicht substituierten bzw. substituierten Ester, die miteinander verglichen werden sollen, nicht vollständig bestimmt werden. Für die Differenz $(\Delta G_{02}^{\ddagger} - \Delta G_2^{\ddagger})$ unterscheiden sich die Ladungsverteilungen nur um die Dipole der Substituenten und der durch sie ersetzenen C—H-Bindungen. Den durch Verschiedenheit der Substituenten bedingten induzierten Momenten in den übrigen Bindungen muß dabei Rechnung getragen werden.

a) Einfach substituierte Ester

Für einfach substituierte Ester (vgl. Abb. 2) ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung der Gleichungen (8a) und (8b), wenn der Zwischenkomplex in der Kugel $r = a$ so angeordnet wird, daß der Dipol des Substituenten in den Koordinatenursprung zu liegen kommt und die z -Achse mit der Dipolausrichtung zusammenfällt. Dies bedeutet keine Einschränkung der Gültigkeit der Überlegungen, da die Wechselwirkung in jedem Falle als Funktion der Lagekoordinaten (R, θ) von P_0 in bezug auf den Substituentendipol ausgedrückt wird. Die geänderte Raumausfüllung in der dielektrischen Kugel durch das Estermolekül drückt sich über die Radien a und R in der durch das Modell postulierten DK -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aus.

Da der Punkt P_0 auf der Kugel $r = a$ oder innerhalb derselben liegt, genügt für die weitere Diskussion die Berücksichtigung von $U_1(P) = U(P)$.

$$U(P) = \left[1 - \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{r^3}{a^3} \right] \cdot \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta + \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j b_j^{(m)} \left[-\frac{(\epsilon - 1)(j + 1)}{\epsilon(j + 1) + j} \cdot \frac{r^j}{a^{2j+1}} + \frac{1}{r^{j+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (10)$$

oder

$$U(P) = \left[1 - \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{r^3}{a^3} \right] \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta + U'(r, \vartheta, \varphi). \quad (11)$$

Die $b_j'(m)$ sind die neuen Koeffizienten der Entwicklung (8a) mit Ausnahme des Anteiles μ aus $b_1'(0)$, der als Moment des Substituenten-dipols aus der Summe herausgenommen worden ist.

In der Differenz [vgl. Gleichungen (2) und (5)]

$$\Delta G_{el} = N \cdot e_0 \cdot z [\overline{U_0(P_0)} - \overline{U(P_0)}] \quad (12)$$

sind die beiden gemäß Gleichung (11) definierten Terme der Entwicklung U_0' und U' für den nicht substituierten Bezugsester und den substituierten Ester näherungsweise gleich:

$$U_0' - U' \approx 0,$$

da sie die für beide Ester gleichen Anteile der Ladungsverteilung des Restmoleküls sowie die höheren Terme des Dipolfeldes von $C-H$ bzw. des Substituenten beinhalten.

Dann folgt aus (2), (11) und (12)

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{e_0 \cdot z}{kT} \cdot F(\epsilon) [\mu_0 \cdot \overline{\cos \theta_0 / R_0^2} - \mu \cdot \overline{\cos \theta / R^2}], \quad (13)$$

wobei die Lage P_0 des Hydroxylions im Zwischenkomplex nunmehr durch die Koordinaten $\vartheta = \theta$ und $r = R$ festgelegt ist; μ_0 bedeutet gemäß Gleichung (12) das Moment des $C-H$ -Dipols, μ das des Substituenten.

Die Funktion

$$F(\epsilon) = \left(1 - \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{R^3}{a^3} \right) \quad (14)$$

stellt die vom Modell geforderte Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels dar. Sie verhält sich für $R = a$ wie $1/(2\epsilon + 1)$.

Will man dem Reaktionsfeld \vec{Z} Rechnung tragen, so ergibt sich aus (9) und (13)

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{e_0 \cdot z}{kT} \cdot F(\epsilon) [\mu_0 f_0 \cdot \overline{\cos \theta_0 / R_0^2} - \mu f \cdot \overline{\cos \theta / R^2}]$$

mit dem Faktor f des Reaktionsfeldes⁸ $f = \frac{(2\epsilon + 1)(n^2 + 2)}{3(2\epsilon + n^2)}$, wobei n der Brechungsindex des Esters ist. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß in ausreichender Näherung $f = f_0$ gesetzt werden kann, so daß in Gleichung (13) an die Stelle von $F(\epsilon)$ die Funktion

$$F^*(\epsilon) = f_0 \cdot F(\epsilon)$$

zu treten hätte.

Es ist für die Diskussion von Gleichung (13) irrelevant, ob der Mittelpunkt der Dipole μ_0 bzw. μ auf die Peripherie des *C*-Atoms (Tab. 2b, Spalte 2), oder in die Mitte der *C-X*-Bindung (Tab. 2b, Spalte 3) gelegt wird.

Mit $\cancel{\propto} \hat{k}l = \psi$ gilt

$$\overline{(\cos \theta/R^2)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \theta(\psi)/R^2(\psi) d\psi.$$

Wegen (Symbole in Abb. 2 und Tab. 2)

$$R^2(\psi) = h^2 + k^2 + l^2 - 2kl \cos \psi$$

$$\cos \theta(\psi) = (R^2 - B^2)/R \cdot d_{C-X}$$

$$B^2 = (d_{C-X} + d_{C-O} \cos 70^\circ)^2 + l^2 - d_{C-X}^2/4$$

folgt

$$\overline{(\cos \theta/R^2)} = (\cos \theta/R^2) \Big|_{\psi=\frac{\pi}{2}} \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{kl}{R^2} \right)^2 \frac{R^2 - 5B^2}{R^2 - B^2} + \dots \right]_{\psi=\frac{\pi}{2}}.$$

In diesem Zusammenhang ist die Berücksichtigung des ersten Gliedes der Reihenentwicklung ausreichend.

Die Größen h, k, l wurden aus den bekannten Bindungslängen und Bindungswinkeln^{9,10} bestimmt.

Diese Überlegung gilt für *F*-, *Cl*-, *Br*- und *J*-Substitution. Bei *HO*-, *CH₃O*- und *C₂H₅O*-Substitution ist überdies freie Drehbarkeit um die *C-O*-Bindung berücksichtigt worden.

b) Mehrfach substituierte Ester

Im Falle der mehrfach am gleichen *C*-Atom substituierten Ester führt die vorangehend aufgezeigte Methode von (8a) ausgehend zur Gleichung

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{e_0 \cdot z}{kT} F^*(\varepsilon) \left[\sum_{v=1}^3 \mu_0 (\overline{\cos \theta_0/R_0^2})_v - \sum_{v=1}^3 \mu (\overline{\cos \theta/R^2})_v \right] \quad (15)$$

und, wenn in der zweiten Summe die Substituenten einander gleich sind, schließlich zu

$$\ln k - \ln k_0 = \frac{e_0 \cdot z}{kT} F^*(\varepsilon) \Delta [\mu (\overline{\cos \theta/R^2})] \quad (16)$$

mit

$$\Delta [\mu (\overline{\cos \theta/R^2})] = \nu [\mu_0 (\overline{\cos \theta_0/R_0^2}) - \mu (\overline{\cos \theta/R^2})]. \quad (17)$$

Mit $\nu = 1$ enthält Gleichung (16) auch Gleichung (13).

⁹ A. D. MITCHELL und L. C. CROSS, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London 1958.

¹⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Atom- und Molekularphysik, 2. Teil, 6. Aufl., Berlin 1951.

Der gegenseitigen Induktion der Liganden ist dadurch Rechnung getragen, daß die Dipolmomente $C-X$ aus den gemessenen Momenten der entsprechend substituierten Äthane nach üblichen Methoden¹¹ berechnet worden sind.

c) Ergebnisse

Tab. 2 enthält alle zur Berechnung notwendigen Strukturparameter^{9,10,12,13}, sowie in Spalte 2 und 3 der Tab. 2b die Gegenüberstellung von $\Delta[\mu(\cos \theta/R^2)]$ mit den Meßwerten aus Tab. 1 in der

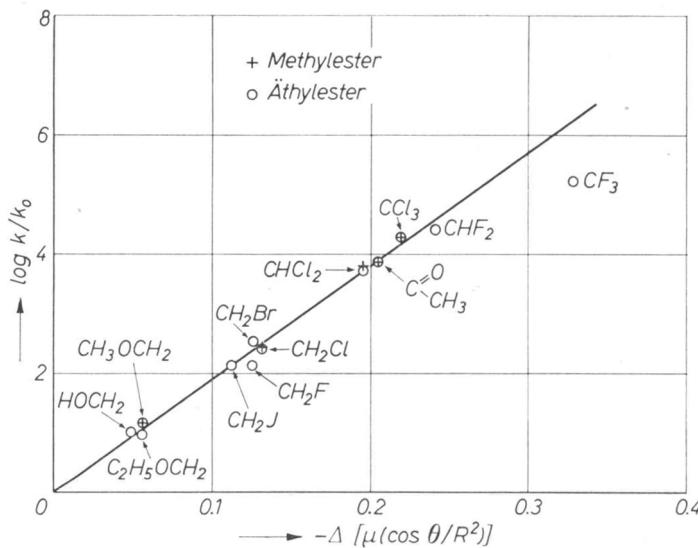


Abb. 3. Darstellung $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos \theta/R^2)])$

Form $\log(k/k_0)$ für neunzehn Äthyl- (Spalte 4) und Methylester (Spalte 5). Entsprechend Gleichung (16) führt die Darstellung

$$\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos \theta/R^2)])$$

zu einer linearen Funktion (Abb. 3) und zeigt damit die Gültigkeit der Annahme, daß für den gesamten Variationsbereich der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse substituierter Essigsäureester die Verschiebung aus der Änderung der elektrostatischen Wechselwirkung erklärbar ist.

¹¹ J. R. PARTINGTON, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Band V, London 1954.

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band I Atom- und Molekularphysik, 3. Teil, 6. Aufl., Berlin 1951.

¹³ D. R. LIDE, Jr., J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 3548.

Tabelle 2. Struktur- und Substitutionsparameter der Essigsäureester

Tabelle 2a

Rest <i>R</i>	<i>C-X</i> (<i>O-X</i>)	<i>d_{C-X}</i> [Å]	$\not\propto CCX$	μ_{-CX} [D]	$[R]_{\frac{\pi}{2}}$ [Å]	$[\cos \theta]_{\frac{\pi}{2}}$
<i>CH₃</i>	<i>C-H</i>	1,09	109,5	0,4	2,63	-0,469
<i>CH₂OH</i>	<i>O-C</i> (<i>O-H</i>)	1,43 (0,97)	109 (105)	0,7 (1,6)	3,15	0,674
<i>CH₂OCH₃</i>	<i>(O-CH₃)</i>	(1,43)	(105)	(1,1)	3,15	0,674
<i>CH₂OC₂H₅</i>	<i>(O-C₂H₅)</i>	(1,43)	(105)	(1,1)	3,15	0,674
<i>CH₂F</i>	<i>F-C</i>	1,39	109,5	1,41	2,71	0,516
<i>CHF₂</i>	<i>F-C</i>	1,35	110	1,34	2,70	0,506
<i>CF₃</i>	<i>F-C</i>	1,33	110	1,19	2,69	0,503
<i>CH₂Cl</i>	<i>Cl-C</i>	1,77	109,5	1,46	2,81	0,561
<i>CHCl₂</i>	<i>Cl-C</i>	1,77	110	1,00	2,81	0,561
<i>CCl₃</i>	<i>Cl-C</i>	1,77	109	0,65	2,81	0,561
<i>CH₂Br</i>	<i>Br-C</i>	1,93	109,5	1,39	2,85	0,580
<i>CH₂J</i>	<i>J-C</i>	2,13	109,5	1,21	2,91	0,602
<i>C(=O)CH₃</i>	<i>O=C</i> <i>C-CH₃</i>	1,24 1,54	120 120	2,5 0,4	2,42	0,830
Periph. <i>C</i>	<i>C</i>	0,77	109,5		2,74	0,533

Tabelle 2b

Rest <i>R</i>	$\Delta [\mu (\cos \theta / R^2)]$		$\log (k/k_0)$	
	Periph.	Dipolmitte	<i>R' = C₂H₅</i>	<i>R' = CH₃</i>
<i>CH₂OH</i>	-0,049	-0,047	1,054	
<i>CH₂OCH₃</i>	-0,058	-0,056	1,129	1,158
<i>CH₂OC₂H₅</i>	-0,058	-0,056	1,023	
<i>CH₂F</i>	-0,128	-0,126	2,138	
<i>CHF₂</i>	-0,245	-0,241	4,419	
<i>CF₃</i>	-0,336	-0,329	5,215	
<i>CH₂Cl</i>	-0,131	-0,131	2,401	2,432
<i>CHCl₂</i>	-0,197	-0,196	3,683	3,806
<i>CCl₃</i>	-0,222	-0,220	4,252	4,291
<i>CH₂Br</i>	-0,126	-0,126	2,524	
<i>CH₂J</i>	-0,114	-0,113	2,123	
<i>C(=O)CH₃</i>		-0,205	3,845 ¹	3,852 ¹

Tabelle 3. Aktivierungsgrößen der basischen Esterhydrolyse

Ester	ΔG_{298}^\ddagger [kcal/Mol]	ΔH_{298}^\ddagger [kcal/Mol]	$-\Delta S_{298}^\ddagger$ [Cl/Mol]
<i>CH</i> ₃ <i>CO</i> ₂ <i>CH</i> ₃	18,48	11,61	22,6
<i>CH</i> ₃ <i>OCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>CH</i> ₃	16,83	9,62	22,2
<i>ClCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>CH</i> ₃	15,12	9,18	19,9
<i>Cl</i> ₂ <i>CHCO</i> ₂ <i>CH</i> ₃	13,25	7,50	19,3
<i>Cl</i> ₃ <i>CCO</i> ₂ <i>CH</i> ₃	12,58	7,22	22,9
<i>CH</i> ₃ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	18,79	11,26	25,2
<i>HOCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	17,31	10,65	22,3
<i>CH</i> ₃ <i>OCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	17,22	9,20	26,9
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅ <i>OCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	17,49	9,34	26,8
<i>FCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	15,80	9,60	20,8
<i>F</i> ₂ <i>CHCO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	12,72	7,29	18,2
<i>F</i> ₃ <i>CCO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	11,64	8,11	13,5
<i>ClCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	15,46	8,69	22,7
<i>Cl</i> ₂ <i>CHCO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	13,72	6,90	22,9
<i>Cl</i> ₃ <i>CCO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	12,95	6,79	20,7
<i>BrCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	15,30	8,26	23,6
<i>JCH</i> ₂ <i>CO</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₅	15,83	7,99	26,3

Der Anstieg dieser linearen Funktion ist ein Maß für $F^*(\varepsilon)$ und kann zur Untersuchung des Lösungsmitteleinflusses herangezogen werden.

Tab. 3 enthält die experimentell bestimmten Aktivierungsgrößen ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger . Ein einfacher Zusammenhang zwischen ΔH^\ddagger bzw. ΔS^\ddagger und dem Substituentenparameter $\Delta [\mu(\cos \theta / R^2)]$ ist nur in Reihen gegeben, in denen Lösungsmitteleinfluß und sterischer Effekt vergleichbar sind.

Wir danken dem Direktor des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Professor Dr. N. G. SCHMAHL, für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse. Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch die von ihr gewährte Sachbeihilfe.