

DER EINFLUSS DER UMGEBUNG
DES REAKTIONSZENTRUMS
AUF HYDROLYSEREAKTIONEN
DER ESTER UND AMIDE
ALIPHATISCHER CARBONSÄUREN

Habilitationsschrift
zur Erlangung des Akademischen Grades

"Dr.rer.nat.habil."

für das Fach Physikalische Chemie
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV -
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Georg Schmeer
aus Saarbrücken

Regensburg, im Oktober 1981

UBR UBR UBR UBR UBR

069022620358



GSS

86/VE 5075 S347 E3

Univ.-Bibliothek^S
Regensburg

1/5055878

Diese Arbeit ist das Ergebnis reaktionskinetischer Untersuchungen, die ich in der Zeit von 1974 bis 1981 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg durchgeführt habe.

Herrn Professor Dr. Josef Barthel, meinem verehrten Lehrer, gilt mein besonderer Dank für seine stetige und uneingeschränkte Unterstützung und Förderung dieser Forschungsarbeit. Seine Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit, seine Ratschläge und Diskussionsbeiträge waren mir immer außerordentlich hilfreich.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG		1
KAPITEL I	THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUM MECHANISMUS DER HYDROLYSE ALIPHATISCHER CARBONSÄURE- DERIVATE	4
I.1	EINLEITUNG	4
I.2	DIE HYDROLYSE VON CARBONSÄUREESTERN	4
I.2.1	Hydrolyse in saurem Milieu: $A_{Ac}2$	5
I.2.2	Die neutrale Hydrolyse	6
I.2.3	Die basische Hydrolyse: $B_{Ac}2$	7
I.2.4	Andere Mechanismen der Esterhydrolyse	8
I.3	HYDROLYSEMECHANISMEN ANDERER CARBONSÄURE- DERIVATE	9
I.4	DIE HYDROLYSE VON PHOSPHORSÄUREDERIVATEN	11
KAPITEL II	WECHSELWIRKUNGEN POLARER SUBSTITUENTEN IN DER ACYLGRUPPE MIT DEM REAKTIONSZENTRUM	13
II.1.1	Diskussion der Gibbs'schen Aktivierungs- energie	13
II.1.2	Der induktive Effekt und der Feldeffekt	15
II.2	DAS SEMIPHÄNOMENOLOGISCHE MODELL DER GESAMTKONFIGURATION DES ZWISCHENKOMPLEXES	18
II.3	DIE ELEKTROSTATISCHE WECHSELWIRKUNGS- ENERGIE	21
II.4	DAS MODELL DER LADUNGSKONFIGURATION IM ZWISCHENKOMPLEX	23
II.4.1	Das Potential der Ladungsverteilung	25
II.4.2	Das Reaktionsfeld	28
II.4.3	Das elektrische Feld der allgemeinen Ladungsverteilung	30

KAPITEL III	DIE APPARATUREN FÜR REAKTIONSKINETISCHE MESSUNGEN	32
III.1	MESSANLAGE ZUR BESTIMMUNG KLEINER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN	33
III.2	ANLAGE FÜR REAKTIONSKINETISCHE MESSUNGEN IM BEREICH VON $10^{-3} \leq k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq 10^4$	33
III.2.1	Beschreibung der Meßzelle mit Vibrationsmischer und Einspritzvorrichtung	35
III.2.2	Die Meßbrücke mit linearem Operationsverstärker	39
III.2.3.1	Durchführung kinetischer Messungen	45
III.2.3.2	Nichtlineare Kalibrierung der Meßbrücke	46
III.2.4	Vergleich der Apparatur mit in der Literatur beschriebenen Anlagen	47
III.2.4.1	Messungen im Abgleich einer Brückenschaltung	47
III.2.4.2	Messung eines widerstandsproportionalen Signals	47
III.3	STOPPED-FLOW-APPARATUR FÜR REAKTIONEN MIT GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN $k \geq 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	49
III.3.1	Die Stopped-Flow-Apparatur mit optischer Anzeige	49
III.3.2	Rechnerunterstützte Aufnahme reaktionskinetischer Daten	51
III.3.3	Die spektroskopische Messung chemischer Reaktionen	53
III.3.4	Die Stopped-Flow-Apparatur mit konduktometrischer Konzentrationsbestimmung	55
III.3.4.1	Die konduktometrische Stopped-Flow-Meßzelle	55
III.3.4.2	Die Transformatorbrücke	57
III.3.5	Die Bestimmung des Basenüberschusses bei Reaktionen zweiter Ordnung	63

KAPITEL IV	FORMALKINETISCHE GRUNDLAGEN DER MESSMETHODEN	66
IV.11	DIE INTEGRALEN ZEITGESETZE MIT KONZENTRA- TIONSVARIABLEN	66
IV.22	DIE INTEGRALEN ZEITGESETZE MIT PHYSIKALI- SCHEN VARIABLEN	67
IV.22.1	Konduktometrische Messung der neutralen Esterhydrolyse	67
IV.22.2	Konduktometrische Messung der alkalischen Esterhydrolyse	68
IV.22.3	Die konduktometrische Messung der alkali- schen Hydrolyse positiv geladener Ester	69
IV.22.4	Die optische Messung der alkalischen Hydrolyse von p-Nitrophenylestern	71
IV.22.5	Die Bestimmung der physikalischen Kon- stanten S^{∞} nach Ablauf der Reaktion	71
KAPITEL V	BESCHREIBUNG, DARSTELLUNG UND REINIGUNG DER VERWENDETEN SUBSTANZEN	74
V.1	HERSTELLUNG DER WÄSSRIGEN ALKALISCHEN LÖSUNGEN	74
V.2	REINIGUNG DES ACETONITRILS	78
V.3	REINIGUNG UND DARSTELLUNG DER CARBON- SÄUREDERIVATE	78
V.3..1	Die über den Handel bezogenen Substanzen	78
V.3..2	Herstellung der nicht im Handel erhält- lichen Substanzen	81
KAPITEL VI	ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN	85
VI.1	DIE NEUTRALE HYDROLYSE POLAR SUBSTI- TUIERTER ESSIGSÄUREESTER	85
VI.1.1	Versuchsbedingungen und Meßergebnisse	85

VI.2	DIE ALKALISCHE HYDROLYSE SUBSTITUIERTER ESTER UND AMIDE	88
VI.2.1	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88
VI.2.2	Anmerkungen zu den Meßergebnissen	126
VI.3	ABSCHÄTZUNG DER MITTLEREN FEHLER DER KINETISCHEN DATEN	132
KAPITEL VII	DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE	134
VII.1	DIE STRUKTUR DER SOLVATSPHÄRE	135
VII.2	DIE NEUTRALE ESTERHYDROLYSE	138
VII.3	DIE SAURE ESTERHYDROLYSE	146
VII.4	DIE BASISCHE ESTERHYDROLYSE	148
VII.4.1	Ester mit ungeladenen Substituenten	157
VII.4.2	Die alkalische Hydrolyse von α -substitu- ierten iso-Buttersäureestern	161
VII.4.3	Die alkalische Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester mit starrem Gerüst	167
VII.4.4	Die alkalische Hydrolyse von Essigsäure- p-Nitrophenylestern	168
VII.4.5	Die alkalische Hydrolyse von Essigsäure- estern mit geladenen Substituenten	169
VII.4.6	Die alkalische Hydrolyse substituierter Essigsäurepyrazolide und -imidazolide	171
VII.4.7	Die alkalische Hydrolyse der Phosphoryl- pyrazole	173
VII.4.8	Schlußbemerkungen	176
KAPITEL VIII	LINEARE ENERGIEKORRELATIONEN UND IHRE ANWENDUNG AUF DEN SUBSTITUENTENEFFEKT POLARER GRUPPEN	178
VIII.1	EINFÜHRUNG	178
VIII.2	DIE KORRELATION DES SUBSTITUENTENEFFEKTES ALIPHATISCHER CARBONSÄUREDERIVATE	187

KAPITEL IX	STATISTISCHE DATENANALYSE	194
IX.1	EINFÜHRUNG	194
IX.2	MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN	194
IX.2.1	Aufstellung des Normalgleichungssystems	194
IX.2.2	Die Matrixinversion	200
IX.3	EINSCHRÄNKUNGEN DES AUSGLEICHsverFAHRENS	203
IX.3.1	Das Gradienten-Verfahren nach Marquardt	204
IX.3.2	Das Simplex-Verfahren	205
IX.4	ALLGEMEINE BESCHREIBUNG DER PROGRAMME	205
	ZUSAMMENFASSUNG	210
	LITERATURVERZEICHNIS	215

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

Falls ein Symbol in mehrfacher Bedeutung erscheint, ist bei der Sonderbedeutung die Nummer des zugehörigen Kapitels angegeben. Ganz spezielle Symbolbedeutungen, die an Ort und Stelle erklärt sind, erscheinen nicht in dieser Aufstellung.

- A : allgemeiner Reaktionspartner
 Zellkonstante/cm⁻¹ (III)
 Frequenzfaktor (VI)
 Matrix der partiellen Ableitungen nach den Parametern (IX)
- $A_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(1)}$
 allgemeine Parameter in Polynomentwicklungen
- AN : Acceptorzahl (VIII)
- B : allgemeiner Reaktionspartner
 Lösungsmittelparameter (VIII)
 Matrix der partiellen Ableitungen nach den Variablen (IX)
- $B_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(1)}$
- C, C_s, C_p : elektrische Kapazität (III)
- C_p : spezifische Wärme
- C_x : Kapazität der Elektrolytlösung (III)
 Korrelationsmatrix der Parameter (IX)
- C_y : Korrelationsmatrix der Beobachtungen (VIII)
- $C_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(2)}$
- D : optische Durchlässigkeit
- \vec{D}
 D : dielektrische Verschiebung

$D_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(2)}$
DN	: Donorzahl (VIII)
E	: Extinktion
\vec{E}	: elektrisches Feld
E_a	: Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1} (VI)
E_s	: sterischer Parameter (Taft) (VIII)
E_T	: Lösungsmittelparameter (VIII)
$E_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(3)}$
F, \vec{F}	: Funktion mehrerer Variablen
F_p	: Schmelzpunkt / $^{\circ}\text{C}$
$F_j^{(m)}$: Koeffizient in $\psi_B^{(3)}$
G	: Gibbs'sche Energie Gewichtsmatrix (IX)
ΔG^\ddagger	: Gibbs'sche Aktivierungsenergie/ kJ mol^{-1}
H	: Enthalpie Hamiltonfunktion (II)
ΔH^\ddagger	: Aktivierungsenthalpie / kJ mol^{-1}
I	: elektrischer Strom / A Einheitsmatrix (IX)
K	: Gleichgewichtskonstante Säuredissoziationskonstante
$\langle K \rangle$: Durchschnittskraft
K_B	: Basen-Dissoziationskonstante
K_D	: Dissoziationskonstante

K_p	:	Siedepunkt / °C
L	:	Leitwert / Ω^{-1}
M	:	Molmasse / mol kg ⁻¹ Minimumfunktion (IX)
N	:	Normalmatrix (IX)
N_L	:	Loschmidtzahl = $6,02252 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Nu	:	Nukleophil
P	:	Permeationskoeffizient (V)
$P_j^{(m)}$:	zugeordnete Legendre-Polynome
Q	:	Zustandssumme (II) Radienverhältnis im dielektrischen Modell
R	:	organischer Rest Gaskonstante = $8,31433$ JK ⁻¹ mol ⁻¹ elektrischer Widerstand / Ω Abstand zwischen Substituenten und Reaktionszentrum / Å Residuenmatrix (IX)
R_O	:	Abstand im Referenzübergangskomplex / Å
R_1, R_2	:	Abstandsparameter des dielektrischen Modells
\vec{R}	:	Reaktionsfeld
R_r, R_θ, R_ϕ	:	Komponenten des Reaktionsfeldes in Kugelkoordinaten
R_x, R_y, R_z	:	Komponenten des Reaktionsfeldes in Cartesischen Koordinaten
S	:	Entropie allgemeine physikalische Meßgröße (V)
ΔS^\ddagger	:	Aktivierungsentropie / JK ⁻¹ mol ⁻¹

T	:	Temperatur / K Transformationsmatrix (IX)
U	:	potentielle Energie elektrische Energie elektrische Spannung / V
V	:	Molvolumen
W	:	Potential der Durchschnittskraft Wechselwirkungsenergie
X	:	allgemeines Symbol für den Substituenten Molenbruch Zufallsvariable der Parameter (IX)
X^\ddagger	:	Symbol des Zwischenkomplexes
X_{ji}	:	Polynom in ψ_B
Y	:	Symbol für Substituent Zufallsvariable der Beobachtungen (IX) Lösungsmittelparameter (VIII)
Y_{ji}	:	Polynom in ψ_B
Z	:	Impedanz Lösungsmittelparameter (VIII)
\vec{Z}	:	Vektor der inneren Parameter (VIII) Vektor der Lagrange-Multiplikatoren (IX)
a	:	innerer Radius der dielektrischen Kugel (II) analytische Konzentration der Komponente A
a_i	:	allgemeine Parameter in Polynomentwicklungen
b	:	analytische Konzentration der Komponente B
$b_{ji}^{(m)}, b_j'^{(m)}$:	Momente der allgemeinen Ladungsverteilung
c	:	molare Konzentration / mol dm ⁻³

- d : Bindungslänge / Å
- e_0 : Ladung eines Protons = $1,60210 \cdot 10^{19}$ C
- e_x, e_y, e_z : Einheitsvektoren des Cartesischen Koordinatensystems
- e_r, e_θ, e_ϕ : Einheitsvektoren des sphärischen Koordinatensystems
- exp : Symbol für Exponentialfunktionen
- f : Verteilungsfunktion (II)
allgemeiner funktionaler Zusammenhang
Frequenz / Hz
Zahl der Freiheitsgrade (IX)
- g : Polynom der allgemeinen Korrelationsfunktion (IX)
- h : Plancksches Wirkungsquantum = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ Js
Polynom der allgemeinen Korrelationsfunktion (IX)
- i : Laufzahl in Vektoren, Matrizen oder Summen
 $\sqrt{-1}$
- j : Laufzahl
- k : Laufzahl
Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung / s^{-1}
2. Ordnung / $s^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante = $1,28054 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
allgemeiner konstanter Koeffizient
- $k_1 \dots k_i$: Geschwindigkeitskonstanten von Teilreaktionen
- l : Laufzahl
logarithmische Likelihood-Funktion (IX)
- m : Laufzahl
Exponent zur Maßsystem-Umrechnung (II)
- m_i : Masse eines Teilchens oder einer Komponente i
- \tilde{m} : Molonität / mol kg^{-1} (Lösung)

\vec{m}	:	Molekülmoment / D
n	:	Laufzahl Brechungsindex Normalvektor (IX)
\vec{p}	:	Impuls
r	:	Radius (Kugelkoordinaten)
r, r_0	:	Abstandsgröße
s	:	Schichtdicke Schätzung der Standardabweichung (IX)
t	:	Zeit / s^{-1} Zeitkonstante Student-t-Verteilung (IX)
v	:	Volumen Geschwindigkeit
x	:	allgemeine unabhängige Variable Stichprobe der Zufallsvariable X (IX) analytische Konzentration eines Reaktions- produktes
y	:	allgemeine abhängige Variable Stichprobe der Zufallsvariable Y (IX)
z	:	Ladungseinheit
Γ	:	Phasenraum (II) Ionenstärke
Δ	:	Differenz
Θ	:	Quadrupolmoment / Cm^2
Λ	:	Elektrolyt-Äquivalentleitfähigkeit / $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$
Π	:	Produkt

Σ	:	Summe
Φ	:	elektrisches Potential
ψ, ψ_B	:	Potential der allgemeinen Ladungsverteilung
α	:	Polarisierbarkeit Dissoziationsgrad anharmonisches Verhältnis (IV) Korrelationsparameter (VIII)
$\alpha_n^{(j)}$:	Koeffizient in $\psi_B^{(3)}$
β	:	Korrelationsparameter (VIII)
$\beta_n^{(j)}$:	Koeffizient in $\psi_B^{(3)}$
γ	:	Parameter in Korrelationsfunktionen (VIII)
δ	:	Korrelationsparameter (VIII)
ϵ	:	Dielektrizitätszahl der Lösung Extinktionskoeffizient Fehlergröße
ϵ_i	:	innere DZ des dielektrischen Modells Übertragungskonstante des induktiven Modells (II)
ϵ_0	:	Induktionskonstante = $8,854185 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$
η	:	Viskosität Verhältnis der Dielektrizitätszahlen im dielektrischen Modell
θ	:	Azimutalwinkel (Kugelkoordinaten) Temperatur / $^{\circ}\text{C}$ allgemeiner Korrelationskoeffizient (VIII)
κ	:	Debye-Hückel-Parameter spezifische Leitfähigkeit / $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Konditionszahl (IX)
λ	:	Einzelionenleitfähigkeit / $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ optische Wellenlänge / nm

μ	:	chemisches Potential
$\vec{\mu}$:	Dipolmoment, Bindungsmoment / D
ν	:	Wechselspannungsfrequenz / Hz
ξ	:	Volumenverhältnis, Konzentrationsverhältnis
ρ	:	Phasenraumdichte (II) Ladungsdichte (III) Dichte / kg m^{-3} spezifischer Widerstand / $\Omega \text{ cm}$ empirische Reaktionskonstante (VIII) Korrelationskoeffizient (IX)
σ	:	Substituentenparameter (VIII) Standardabweichung Symmetriefaktor (II)
τ	:	Halbwertszeit / s
ϕ	:	Kolatitude (Kugelkoordinaten) Winkel Phasenverschiebung
χ^2	:	statistische Verteilung (IX)
ψ	:	Korrelationsparameter (VIII)
ω	:	Kreisfrequenz / s^{-1}
∇	:	Nabla-Operator
∂	:	partieller Differentialoperator

EINLEITUNG

Die Reaktivität einer bimolekularen Reaktion in Lösung wird durch die Struktur der nächsten Umgebung des Reaktionszentrums bestimmt. Neben intramolekularen Einflüssen über sterische, elektrostatische, induktive und mesomere Wechselwirkungen ist intermolekular die Solvatation der Reaktionspartner und die Solvatationsänderung im Verlauf der Reaktionen wirksam, wobei sich die intra- und intermolekularen Effekte gegenseitig beeinflussen können.

Im Verband mit den Methoden der elektrischen Leitfähigkeit, der Messung von Überföhrungszahlen, Diffusionskoeffizienten, osmotischen Koeffizienten, Normalpotentialen und kalorischen Größen und den verschiedenen spektroskopischen Methoden von den Röntgenstrahlen bis zu den Mikrowellen ist die Reaktionskinetik ein wirkungsvolles Hilfsmittel zur Untersuchung der Eigenschaften von Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen.

Als Modellreaktion wurde die Hydrolyse von Carbonsäureestern und -amiden in saurer, neutraler und alkalischer wäBriger Lösung ausgewählt.

Die Mechanismen der Reaktionen sind im ersten Kapitel dargestellt. Im Verlauf dieser Arbeit werden die drei Mechanismen stets im Vergleich miteinander behandelt, um aufzuzeigen, daß, entsprechend der kontinuierlichen Konzentrationsänderung der Protonen und Hydroxylionen im pH-Bereich zwischen 0 und 14 ohne gravierende Strukturänderung der wäBrigen Phase, wesentliche gemeinsame Eigenschaften bestehen.

Auf der Basis eines Hamilton-Modells der Reaktion zwischen zwei Molekülen werden im zweiten Kapitel die grundlegenden Gleichungen zur Darstellung des Einflusses polarer Substituenten auf das Reaktionszentrum hergeleitet, wobei die Solvatsphäre in entsprechender Weise mitwirkt. Die wesentlichen Größen zur Beschreibung des Substituenteneffektes sind die Ladung $e_0 \cdot z_B$ oder das Dipolmoment $\vec{\mu}_B$ des Substituenten im Molekül B, der mittlere Abstand R des Substituenten vom Re-

aktionszentrum und der mittlere Winkel θ zwischen der Strecke R und der Richtung des Dipolmomentes.

Der Reaktionspartner A wird durch die Ladung $e_0 \cdot z_A$, das Dipolmoment $\vec{\mu}_A$ oder das Quadrupolmoment Θ_A dargestellt.

Der Einfluß der Solvatsphäre wird durch den Koeffizienten $f(\epsilon, n^2)$ beschrieben. In diesem Faktor sind die Parameter des dielektrischen Modells enthalten.

Die Wechselwirkung des Zwischenkomplexes mit der Solvatsphäre kann im Rahmen des Modells der hydrophilen und hydrophoben Solvatation durch geeignete Dielektrizitätszahlen im elektrostatischen Modell dargestellt werden. Neben diesem unspezifischen Solvatationseffekt kann auch eine spezifische Solvatation einzelner Substituenten über Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Dieser Effekt macht sich in der Änderung des effektiven Dipolmomentes entsprechend der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung bemerkbar, wobei in Abhängigkeit von der Richtung der Wasserstoffbrücke sowohl Verstärkung als auch Abschwächung des Dipolmomentes beobachtet wird.

Im siebten Kapitel werden die entsprechenden Beispiele für das Zusammenspiel zwischen Substituenten- und Solvatationseffekt dargestellt und diskutiert. Die Diskussionsergebnisse stützen sich auf eine breite Basis verschiedener Substanzklassen.

Der Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit dem Ansatz der linearen Energiebeziehungen zeigt im achten Kapitel, daß die Beschreibung des Substituenteneffektes durch die induktiven Parameter σ_I , die aus einer Vielzahl chemischer Reaktionen resultieren, mit der elektrostatischen Betrachtungsweise äquivalent ist. Hiermit ist das Bindeglied zwischen der Behandlung als elektrostatische Wechselwirkung und den empirischen Korrelationsfunktionen hergestellt.

Die zur Diskussion des Reaktionsmodells und seiner Wechselwirkung mit der Umgebung notwendigen experimentellen Geschwindigkeitskonstanten umfassen einen Bereich von zwölf

Zehnerpotenzen, so daß in Abhängigkeit von der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit geeignete Apparaturen zur Verfügung stehen müssen. Es wurden drei Apparaturen mit verschiedenen großen Mischungszeiten verwendet. Sie sind im dritten Kapitel beschrieben.

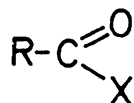
Neben einer konventionellen Wheatstonebrücke für langsame Reaktionen wurden eine neu entwickelte Apparatur mit Vibrationsmischer und Leitfähigkeitsmeßbrücke mit linearem Operationsverstärker für Reaktionen mit Halbwertszeiten zwischen 0,2 und 10 s und eine Stopped-Flow-Apparatur für schnelle Reaktionen eingesetzt.

Die hohe Genauigkeit der Ergebnisse der kinetischen Messungen, die im sechsten Kapitel angegeben sind, wurde auf der experimentellen Seite durch die Verwendung carbonatfreier alkalischer Lösungen, deren Herstellung über das entsprechende Alkali amalgam im fünften Kapitel beschrieben ist, und auf der numerischen Seite durch den Einsatz eines in Kapitel neun dargestellten FORTRAN-Programms zur statistischen Datenanalyse ermöglicht.

KAPITEL I THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUM MECHANISMUS DER HYDROLYSE ALIPHATISCHER CARBONSÄUREDERIVATE

I.1 EINLEITUNG

Die Hydrolyse der Carbonsäurederivate



ist die nukleophile Substitution des Restes X entweder durch das Lösungsmittel Wasser, wobei Protonen katalytisch wirksam sein können, oder durch Hydroxylionen, die als starke Nukleophile direkt als Reaktionspartner wirken.

Die Experimente zur Aufklärung des Mechanismus der sauren, neutralen und basischen Hydrolyse dieser Verbindungen wurden bisher bevorzugt mit Carbonsäureestern durchgeführt. Es werden deshalb die Mechanismen der drei Reaktionen für die Ester dargestellt. Die Hydrolysemechanismen anderer Carbonsäurederivate können hieraus abgeleitet werden, wobei spezifische Eigenschaften der einzelnen Substanzklassen berücksichtigt werden müssen.

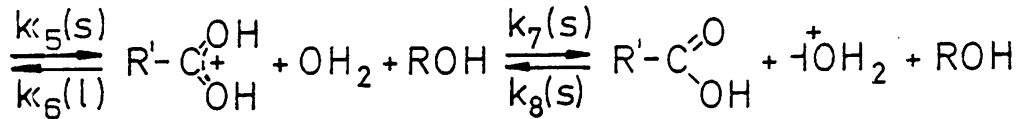
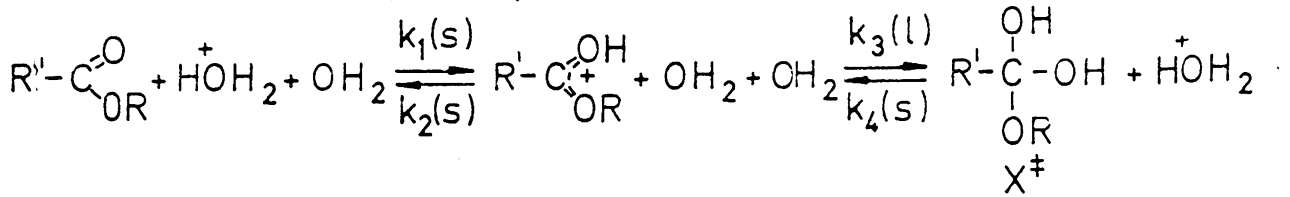
I.2 DIE HYDROLYSE VON CARBONSÄUREESTERN

Die Hydrolyse aliphatischer und aromatischer Carbonsäureester vollzieht sich im pH-Bereich zwischen 0 und 14 in der Regel so, daß ein Nukleophil (OH_2 , OH^-) an den Carbonylkohlenstoff unter Bildung eines Zwischenkomplexes mit tetraedrischer Struktur (sp^3 -Hybridisierung) angelagert wird und in folgenden Reaktionsschritten die Alkoxygruppe unter Spaltung der Acyl-C-O-Bindung aus dem Estermolekül verdrängt wird. Sie stellt somit eine Additions-Eliminierungsreaktion dar.

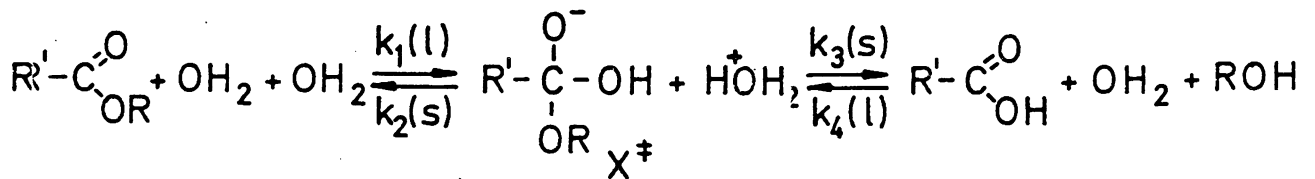
Im Schema I-1 sind die drei Mechanismen der Hydrolyse in saurem, neutralem und alkalischem Milieu zusammengestellt. Sie sind so formuliert, daß die Teilnahme des Lösungsmittels Wasser am Reaktionsgeschehen deutlich wird.

Schema I-1: Reaktionsmechanismen der Esterhydrolyse

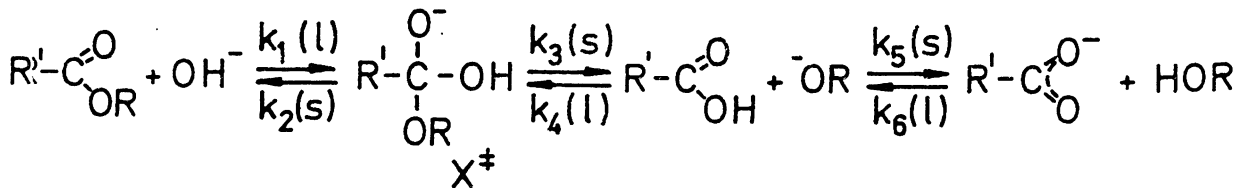
A: Saure Hydrolyse⁽¹⁾



B: Neutrale Hydrolyse⁽²⁾



C: Alkalische Hydrolyse⁽³⁾



(Die Größen k_i sind die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen. Die Zwischenkomplexe sind mit dem Symbol X^\ddagger gekennzeichnet, s bedeutet schnelle und l langsame Reaktion).

I.2.1 Hydrolyse in saurem Milieu: A_{AC}²

Die saure Hydrolyse - Reaktion A in Schema I-1 - unterscheidet sich von den beiden anderen Mechanismen dadurch, daß dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Gleichgewicht der Protonierungsreaktion vorgelagert ist. Die Bildung des Zwischenkomplexes erfolgt durch nukleophile Anlagerung eines H₂O-Moleküls an den protonierten Ester unter Mitwirkung eines zweiten Wassermoleküls mit allgemeiner Basenkatalyse. Der Zwischenkomplex zerfällt unter Bruch der Acyl-CO-Bindung in Alkohol und Säure. Alle Teilschritte

sind reversibel. Die Acyl-CO-Spaltung und die Ausbildung eines tetraedrischen, sp^3 -hybridisierten Zwischenkomplexes konnten an Estern mit optisch aktiver⁽⁴⁾ oder mesomeriefähiger^(5,6) Alkoholkomponente, mit ^{18}O -markierten Estern⁽⁷⁾ und durch Hydrolyse in $H_2^{18}O$ ⁽⁸⁾ nachgewiesen werden.

Das differentielle Zeitgesetz ist gegeben durch

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_E \cdot c_{OH_3^+} \quad (1.1)$$

(c_E = Ester- und $c_{OH_3^+}$ = Hydroniumionenkonzentration).

Hiermit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k

$$k = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_3 \cdot k_5}{k_4 + k_5} \cdot c_{H_2O}, \quad (1.1a)$$

mit der Voraussetzung, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung des Zwischenkomplexes, k_3 und k_6 , wesentlich kleiner sind als die zugeordneten Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls, k_4 und k_5 .

Das Verhältnis k_2/k_1 entspricht dann der Dissoziationskonstante K_D des protonierten Esters.

Der Zerfall des Zwischenkomplexes (k_4 und k_5) ist schnell und weitgehend unabhängig von äußeren Einflüssen.

Inter- und Intramolekulare beeinflussen dann neben der Änderung der Konstante k_3 des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auch über eine Variation von k_1 und k_2 und damit K_D die Geschwindigkeitskonstante k .

Im Gegensatz zur Darstellung des Zwischenkomplexes bei Taft⁽⁹⁾ ist dieser hier als neutrales Molekül formuliert, da angenommen wird, daß in Analogie zu den Orthoestern die Protonierung des Zwischenkomplexes zu dessen Zerfall führt⁽¹⁰⁾.

I.2.2 Die neutrale Hydrolyse

Im neutralen Medium ist entsprechend der Reaktion B in Schema I-1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nukleophile Angriff eines H_2O -Moleküls an das C-Atom der

Carbonylgruppe unter Assistenz eines zweiten H₂O-Moleküls (11,12). Aus dem tetraedriscen Zwischenkomplex wird die Alkoholgruppe eliminiert. Die Reaktionsfolge ist nahezu symmetrisch und prinzipiell in allen Schritten reversibel, wird aber im Fall weitgehender Dissoziation und Solvatation der entstehenden Carbonsäure irreversibel. Mit dem differentiellen Zeitgesetz

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_E \quad (1.2)$$

gilt für die Geschwindigkeitskonstante k:

$$k = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_2 + k_3} \cdot c_{OH_2}^2 \quad (1.2a)$$

Für die Beeinflussung der Konstanten k_1, k_2 und k_3 durch innere und äußere Effekte gilt das in Abschnitt I.2.1 gesagte entsprechend.

I.2.3 Die basische Hydrolyse: B_{Ac}²

In Reaktion C ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nukleophile, bimolekulare Angriff eines OH⁻-Ions an den Carboxylkohlenstoff ohne direkte Mitwirkung des Lösungsmittels. Danach erfolgt die Eliminierung der Alkoholkomponente. Die Reaktion wird in alkalischer Lösung dadurch irreversibel, daß das entstehende Carboxylation mesomeriestabilisiert ist. Auch hier wurden die zur sauren Hydrolyse analogen Versuche zur Mechanismusaufklärung durchgeführt (13, 14, 15, 16).

Unter der Voraussetzung, daß die Bildung des Säureanions (k_5) wesentlich schneller verläuft als die Rückbildung des Zwischenkomplexes (k_4), ergibt sich mit

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_E \cdot c_{OH^-} \quad (1.3)$$

für die Geschwindigkeitskonstante k

$$k = k_1 \cdot \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad (1.3a)$$

Die Konstanten k_2 und k_3 haben bei aliphatischen Alkoholgruppen etwa gleiche Größenordnung. Empfindlich gegenüber äußeren und inneren Einflüssen ist die Konstante k_1 .

Die drei Zwischenkomplexe in Schema I-1 unterscheiden sich in der Anzahl der an die tetraedrische Gruppierung gebundenen Protonen und damit in der Größe der elektrischen Ladung.

Die gemessenen Aktivierungsentropien stehen im Einklang mit den drei formulierten Mechanismen.

Sowohl bei der sauren als auch bei der basischen Hydrolyse findet eine Ladungsumlagerung statt mit nahezu übereinstimmenden Aktivierungsentropien

$$-125 \leq \Delta S^\ddagger / JK^{-1} \text{mol}^{-1} \leq -104 \quad (\text{saure Hydrolyse})$$

$$-125 \leq \Delta S^\ddagger / JK^{-1} \text{mol}^{-1} \leq -84 \quad (\text{basische Hydrolyse}).$$

Die neutrale Hydrolyse erzeugt einen polaren, negativ geladenen Zwischenkomplex unter Ladungstrennung mit einer wesentlich kleineren Aktivierungsentropie

$$-209 \leq \Delta S^\ddagger / JK^{-1} \text{mol}^{-1} \leq -165 \quad (\text{neutrale Hydrolyse})$$

als Folge der starken Wechselwirkung der entstehenden Ionen mit der Solvatsphäre.

I.2.4 Andere Mechanismen der Esterhydrolyse

Obwohl die in den Abschnitten I.2.1 bis I.2.3 dargestellten Mechanismen die vorherrschenden Regelfälle darstellen, sind unter bestimmten Bedingungen auch andere Mechanismen beobachtet worden.

Eine Spaltung der Alkyl-CO-Bindung tritt bei Estern mit tertiären Alkoholresten auf⁽¹⁷⁾, gekoppelt mit monomolekularem Verlauf ($A_{Al}1$, $B_{Al}1$). Monomolekulare saure Hydrolyse wird auch bei Lactonen⁽¹⁸⁾ gefunden. Aromatische Carbonsäureester mit Mesomeriemöglichkeit spalten in stark saurem Medium Alkohol ab ($A_{Ac}1$) unter Bildung eines Acylkations⁽¹⁹⁾.



I.3 HYDROLYSEMECHANISMEN ANDERER CARBONSÄUREDERIVATE

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wird für die Mechanismen in Schema I-1 in der Regel von den Eigenschaften der austretenden Gruppe in der Weise beeinflusst, daß wachsende Basizität der Gruppe die zugehörige globale Geschwindigkeitskonstante k erniedrigt, wie in Tabelle I-1 dargestellt ist. Die Hydrolysekonstanten gelten für die Derivate der unsubstituierten Essigsäure bei 25°C.

Gekoppelt mit der von links nach rechts steigenden Basizität ist die wachsende Fähigkeit, das freie Elektronenpaar durch Mesomerie im Zusammenspiel mit der Carboxylgruppe im Ester zu stabilisieren. Die Eigenschaft aliphatischer Ester, in nahezu ausschließlich bimolekularer Reaktion mit H_2O oder OH^- zu reagieren, liegt in der nicht sehr unterschiedlichen Basizität von OH^- und OR^- begründet.

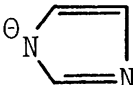
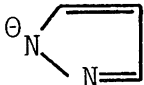
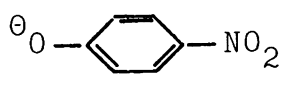
Die anderen Carbonsäurederivate verhalten sich komplexer, wobei sie in alkalischem Medium alle - mit den gleichen Ausnahmen wie bei den Estern - nach dem bimolekularen Mechanismus $B_{Ac}2$ hydrolysieren.

Säurechloride und Säureanhydride hydrolysieren wegen ihrer hohen Reaktivität in saurem und neutralem Milieu in der Regel nach $A_{Ac}1$ (37,38,39,40), jedoch ist in Einzelfällen auch ein Reaktionsablauf nach dem $A_{Ac}2$ -Mechanismus (41) diskutiert worden.

Säureamide mit aliphatisch substituierten Aminen sind sehr reaktionsträge. Im Neutralen ist keine meßbare Hydrolysegeschwindigkeit festzustellen. In saurem Milieu zeigen sie uneinheitliches Verhalten (42,43), das mit zwei Reaktionswegen, die einerseits über die Sauerstoff-protonierte, andererseits über die Stickstoff-protonierte Form führen, erklärt werden kann. Im Basischen verhalten sich die Amide generell wie Ester, wobei der Sauerstoffaustausch mit dem Wasser schneller erfolgt als die Verseifung (44). Komplikationen treten dann auf, wenn die Aminkomponente über im Basischen abspaltbare Protonen verfügt (45,46).

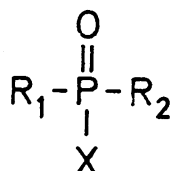
Amide mit heterocyclischen Aminen verseifen in alkalischer Lösung schnell und einheitlich nach dem $B_{Ac}2$ -Mechanismus (34).

Tabelle I-1: Vergleich der Basizität der austretenden Gruppe mit den Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse

austretende Gruppe	Cl^\ominus	$\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$				$^\ominus\text{OC}_2\text{H}_5$	$^\ominus\text{NH}_2$
pk_B	~ 17	$9,25^{(20)}$	$7,05^{(21)}$	$11,5^{(22)}$	$6,86^{(23)}$	< 0	$\ll 0$
$k(\text{sauer})$ A_{Ac^2} $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$> 10^{-3}$		$\sim 1,7 \cdot 10^{-3}$ (24)		$\sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ (25)	$4,47 \cdot 10^{-5}$ (26)	$8,6 \cdot 10^{-6}$ (27)
$k(\text{neutral})$ $\text{dm}^3 \text{s}^{-1}$	> 300 (28)	$2,66 \cdot 10^{-3}$ (29)	$2,8 \cdot 10^{-4}$ (24)	$1,27 \cdot 10^{-5}$ (30)	$8,46 \cdot 10^{-7}$ (31)	$2,47 \cdot 10^{-10}$ (32)	$< 10^{-10}$ (33)
$k(\text{basisch})$ B_{Ac^2} $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$> 10^8$	$> 10^5$	303 (34)	69 (34)	$11,0$	$0,11$ (35)	$3,78 \cdot 10^{-5}$ (36)

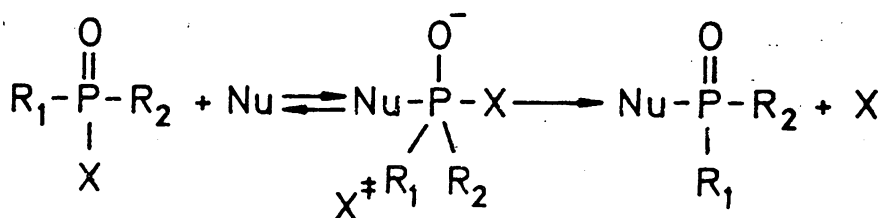
I.4 DIE HYDROLYSE VON PHOSPHORSÄUREDERIVATEN

Die Struktur der Phosphorylverbindungen



ist tetraedrisch mit sp^3 -Hybridisierung aller σ -Bindungen⁽⁴⁷⁾. Wegen der polaren P-O Bindung, für die π -Bindung unter Teilnahme der 3d-Elektronen des Phosphors diskutiert wird⁽⁴⁸⁾, sind die Winkel $\text{R}_1\text{-P-X}$ und $\text{R}_1\text{-P-R}_2$ kleiner als 109° ⁽⁴⁹⁾.

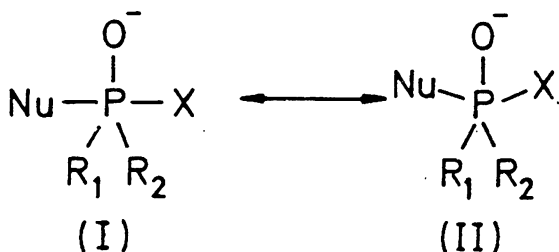
Die Hydrolyse verläuft unter ähnlichen Bedingungen wie die Esterhydrolyse bimolekular nach folgendem Reaktionsschema:



wobei Nu für H_2O oder OH^- geschrieben ist.

Die Reaktionsprodukte können dann noch je nach ihrer Basizität Protonen austauschen, um die im Reaktionsmilieu stabilsten Endprodukte zu bilden.

Im Gegensatz zum Carboxylkohlenstoff in Carbonsäureestern ist der Phosphor in Phosphorylverbindungen ein Zentrum optischer Aktivität, und mit geeigneten Substanzen konnte nachgewiesen werden^(50,51), daß in der Regel Inversion der optischen Aktivität eintritt. Dies ist vereinbar mit den zwei möglichen Grenzstrukturen des Zwischenkomplexes



mit sp^2 -Hybridisierung der Bindungen R_1P , R_2P , OP und etwas längerer pd -Bindungen für $N-P$ und $P-X$ in (I) oder gleichmäßiger sp^3d -Hybridisierung in (II) (47). Weiterhin wurde bei Phosphorylchloriden in $H_2^{18}O$ kein Sauerstoffaustausch festgestellt (52), was in Einklang mit obigem Additions-Eliminationsmechanismus steht.

KAPITEL II WECHSELWIRKUNGEN POLARER SUBSTITUENTEN
IN DER ACYLGRUPPE MIT DEM REAKTIONSZENTRUM

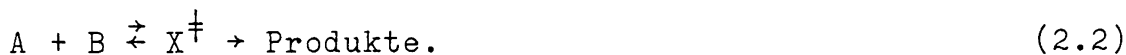
II.1.1 Diskussion der Gibbsschen Aktivierungsenergie

Entsprechend der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit⁽⁵³⁾ gilt

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{R}{N_L \cdot h} - \Delta G^\ddagger / RT \quad (2.1)$$

(R = Gaskonstante, N_L = Loschmidtzahl, h = Plancksches Wirkungsquantum)

für den Reaktionsablauf



Die Gibbssche Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger wird aufgebracht, um aus den beiden, sich in beliebig großem Abstand voneinander befindenden Reaktionspartnern A und B den Zwischenkomplex zu bilden.

Unter der Voraussetzung, daß in jedem Punkt des Weges zwischen Anfangs- und Endzustand alle Konfigurationen der Reaktionspartner A und B, die aus den entsprechenden Molekülen bzw. Ionen und ihrer gesamten Solvatsphäre gebildet werden, in thermodynamischem Gleichgewicht miteinander stehen, läßt sich für ΔG^\ddagger

$$\Delta G^\ddagger = \mu(X^\ddagger) - \Sigma \mu(\text{Edukte}) \quad (2.3)$$

schreiben.

Die Größen μ_i sind als chemische Potentiale zu verstehen. In diesem Sinne ist die Dissoziationskonstante einer Säure oder Base ein Maß für die reversible Arbeit, die geleistet werden muß, um die Ionen aus dem ungeladenen Molekül in unendlichen Abstand voneinander zu bringen.

Für Reaktionen, die nicht diffusionskontrolliert sind und bei denen zwischen den Reaktionspartnern weitreichende Wechselwirkungen vorherrschen, wird angenommen, daß sich die Solvatsphäre während der Bildung des Zwischenkomplexes den sich ändernden Bedingungen anpaßt^(54,55). Im Rahmen der Stoßtheorie chemischer Reaktionen⁽⁵⁶⁾ entspricht dies der Bildung eines mit seiner Solvatsphäre im Gleichgewicht

stehenden Begegnungskomplexes mit Lebensdauern von 10^{-10} bis 10^{-7} s. Die anschließende Umwandlung in den aktivierten Zwischenkomplex vollzieht sich dann sehr schnell ohne Änderung der Solvatstruktur.

Im Gegensatz zu Reaktionen in der Gasphase, für die Energieinhalte unabhängig von kinetischen Messungen (z.B. spektroskopisch) erhalten werden können, läßt sich die Gibbssche Aktivierungsenergie bei Reaktionen in kondensierter Phase nicht aus unabhängigen Messungen bestimmen, so daß zur Darstellung der Beiträge in ΔG^\ddagger aus inter- und intramolekularen Effekten ein anderer Weg beschritten werden muß.

Zu diesem Zweck werden die durch die chemischen Potentiale ausgedrückten Energieinhalte von Ausgangsverbindungen und Zwischenkomplex als Summe geeignet gewählter Teilbeiträge dargestellt.

$$\mu(Y) = \sum_j G_j(Y). \quad Y = X^\ddagger, A \text{ bzw. } B \quad (2.4)$$

In der Differenz ΔG^\ddagger gemäß Gl. (2.3) hebt sich bei geeigneter Wahl der Teilenergien in (2.4) der Energieanteil heraus, der in X^\ddagger und A bzw. B den Molekülteilen zugehört, die bei der Bildung des Zwischenkomplexes ungestört bleiben. Die Energiebilanz, Gl. (2.3), enthält dann nur noch die Anteile veränderter Elektronenkonfiguration der direkt betroffenen Bindungen (Änderung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 , Aufbau und Lockerung jeweils einer CO-Bindung) und intra- und intermolekulare Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen bestehen zwischen dem Reaktionszentrum und weiter entfernten Molekülteilen des Zwischenkomplexes - intramolekular - einerseits, oder Teilchenkonfigurationen außerhalb des Moleküls - intermolekular - andererseits, wobei auch gegenseitige Beeinflussung der Wechselwirkungen möglich ist. Um nun weiterhin den Energiebeitrag des Reaktionszentrums mit der Veränderung der Bindungsverhältnisse aus der Energiebilanz zu eliminieren, werden reaktionskinetische Meßreihen innerhalb einer Substanzklasse durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß alle untersuchten Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus ablaufen, liefert die Variation der Gibbsschen Aktivierungsenergie $\Delta\Delta G^\ddagger$

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger - \Delta G^\ddagger_0 = \Delta\Delta G^\ddagger_{\text{inter}} + \Delta\Delta G^\ddagger_{\text{intra}} \quad (2.5)$$

die Variation der inter- und intramolekularen Wechselwirkungsanteile. Der Bezug ist ein geeignet gewähltes Referenzsystem.

Zu den intermolekularen Effekten gehören die Solvatations- und Lösungsmittelleffekte (so steigt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{CH}_3\text{J} + \text{Cl}^-$ beim Übergang von Wasser zu Dimethylformamid um den Faktor $7 \cdot 10^5$ (57)) und Salzeffekte (58), zu den intramolekularen die sterischen Effekte (59) und Substituenteneffekte (60). Die Solvatationsenergie ist bei Untersuchungen in einem Lösungsmittel in dem Fall nahezu konstant, wenn keine Strukturänderung der Solvatsphäre auftritt.

Der Anteil der sterischen Wechselwirkung kann bei Untersuchungen an Reaktionspartnern mit kleinen Substituenten vernachlässigbar gemacht werden.

Im Falle der Substitution mit polaren Komponenten X liefert die nichtsterische Wechselwirkung des Substituenten mit dem Reaktionszentrum einen wesentlichen Beitrag und es läßt sich mit Bezug auf ein Referenzsystem im gleichen Lösungsmittel schreiben

$$\Delta\Delta G^\ddagger \approx \Delta G^\ddagger_X - \Delta G^\ddagger_0. \quad (2.6)$$

II.1.2 Der induktive Effekt und der Feldeffekt

Um den Einfluß polarer Substanzen auf das Reaktionszentrum zu beschreiben, werden in der Literatur zwei verschiedene Modelle diskutiert. Im Falle des induktiven Effektes (61,62) wird angenommen, daß die polare Gruppe die σ -Bindungen zwischen sich und dem Reaktionszentrum polarisiert und somit die Wirkung nach der Gleichung

$$\ln(K/K_0) = A \cdot \sigma \sum_{n=1}^p \prod_i \epsilon_i \quad (2.7)$$

überträgt. Hierbei sind K und K_0 die Dissoziationskonstanten einer substituierten Carbonsäure und der Referenzverbindung, A eine Reaktions- und σ eine Substituentenkonstante. Die ϵ_i sind die Übertragungsfaktoren der polarisierten Einzel-

bindungen. Die Summation erfolgt über alle p vollständigen σ -Bindungsbrücken zwischen der Substituentenbindung und dem Reaktionszentrum, die Produktbildung über alle C-C-Bindungen innerhalb einer Brücke. Für die Übertragungskoeffizienten werden Werte zwischen 0,2 und 0,7 je nach Bindungs- und Mesomerieverhältnissen im Molekül angegeben. Da die Substituentenkonstante σ für polare Gruppen immer positiv ist, ist damit immer $K > K_0$. Eine mehrfache Überbrückung - wie bei Bicycloverbindungen - vergrößert den Wert $\log(K/K_0)$.

Der Feldeffekt^(63,64) dagegen ist die elektrostatische Energie zwischen den zwei als Ladung und Dipol angesehenen Reaktionspartnern, die eingebettet sind in ein homogenes Medium mit der Dielektrizitätszahl ϵ . Für die Dissoziation substituierter Carbonsäuren gilt dann

$$\ln(K/K_0) = N_L \frac{e_0 \cdot z \cdot \mu \cdot \cos\theta}{RT r^2 \epsilon} \quad (2.8)$$

($e_0 \cdot z$ ist die Ladung des Protons, μ das Dipolmoment des Substituenten, r der Abstand zwischen Dipol und Ladung und θ der Winkel zwischen r und μ).

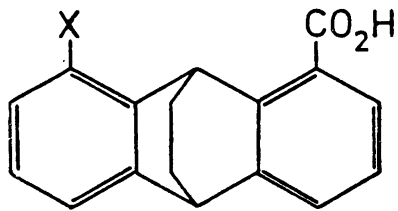
Für den Fall einer geladenen Carbonsäure gilt:

$$\ln(K/K_0) = N_L \cdot \frac{e_0^2 z^2}{RT \epsilon r} \quad (2.9)$$

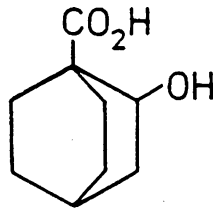
Beide Modelle sind unvollständig in ihrer Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Elektronenorbitalen der polaren Gruppe und dem Reaktionszentrum. Neben einer sicher stattfindenden Polarisierung der σ -Bindung in der Umgebung der polaren Komponente übt diese auch eine direkte, abstands- und winkelabhängige Wirkung auf Ladungsverteilungen in ihrer Umgebung aus, wobei das Ausmaß beider Anteile unterschiedlich sein kann. Mit entsprechenden Experimenten konnte gezeigt werden, daß der elektrostatische Feldeffekt polarer Substituenten gegenüber dem induktiven Effekt überwiegt⁽⁶⁵⁾.

Da der induktive Effekt keine Winkelabhängigkeit und keine Abstandsabhängigkeit, aber jede geschlossene Einzel-

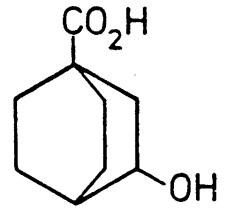
bindungsbrücke berücksichtigt, wurden die Dissoziationskonstanten von Anthracencarbonsäuren I⁽⁶⁶⁾, Hydroxybicyclooctancarbonsäuren II⁽⁶⁷⁾, Betainen III, IV, V⁽⁶⁸⁾, Cyclohexan-VI⁽⁶⁹⁾, Bicyclo(2.2.1)heptan-VII⁽⁷⁰⁾, Bicyclo(2.2.2)octan-VIII⁽⁷¹⁾ und Cubancarbonsäuren IX⁽⁷²⁾ bestimmt.



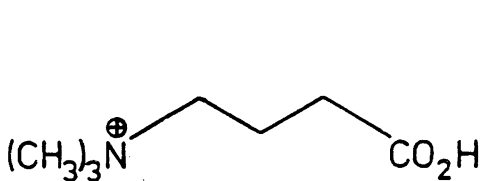
I



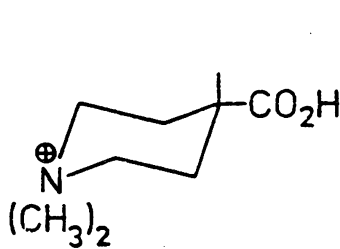
IIa



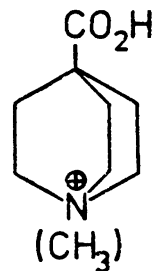
IIb



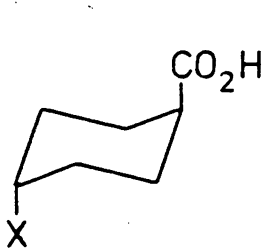
III



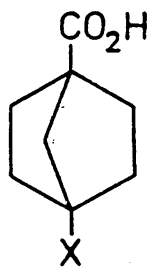
IV



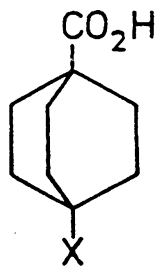
V



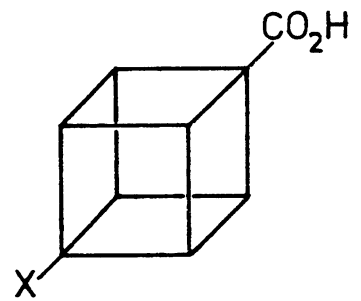
VI



VII



VIII



IX

Nach dem induktiven Modell sollten die Säuren I ein Ansteigen der Dissoziationskonstante mit wachsendem σ , die Betaine (III bis V) und die Säuren (VI bis IX) ein proportionales Ansteigen der Dissoziationskonstante mit der Zahl der Brücken aufweisen.

Experimentell wurden für die Anthracencarbonsäuren eine Inversion der Dissoziationskonstanten bei Chlorsubstitution ($K_s(\text{Cl}) < K_s(\text{H})$), eine Winkelabhängigkeit der pK_s -Werte für II, eine Abstandsabhängigkeit für die Betaine (III

bis V) in $1/r$ und für die überbrückten Sechsringcarbonsäuren (VI bis IX) nahezu gleiche Dissoziationskonstanten gefunden, da in allen vier Verbindungen der Abstand r fast identisch ist. Auch die sehr große Variation der alkalischen Hydrolysegeschwindigkeit polar substituierter Ester läßt sich quantitativ mit dem elektrostatischen Modell beschreiben (73).

Dagegen ist der gezielte Einfluß von Substituenten auf die Wasserstoffatome einer α -ständigen C-H-Bindung durch Bindungspolarisation mit Stabilisierung des Elektronenpaares zu erklären.

Keines der beiden Modelle ist in der Lage, bei starken Solvatationseffekten in der Umgebung des Reaktionszentrums sichere Aussagen zu machen. Der induktive Effekt vom Ansatz her nicht und der Feldeffekt deswegen, da als einzige Größe zur Beschreibung des Reaktionsmilieus die Dielektrizitätszahl ϵ zur Verfügung steht.

Sterische Effekte haben zwei Ursachen. Infolge der Raumausdehnung großer Substituenten wirken kurzreichende Abstoßungspotentiale zwischen den beiden Reaktionspartnern bei der Bildung des Zwischenkomplexes einerseits, andererseits kann die Überlappung der Bindungorbitale infolge der Einschränkung der freien Drehbarkeit von σ -Bindungen behindert werden. Ansätze zur quantitativen Erfassung dieser Effekte sind in der Literatur beschrieben (59,74,75).

II.2 DAS SEMI-PHÄNOMENOLOGISCHE MODELL DER GESAMTKONFIGURATION DES ZWISCHENKOMPLEXES

Im Rahmen der statistischen Thermodynamik (76,77) ist die Dichte im Phasenraum Γ

$$\rho^{(N)}(\vec{r}, \vec{p}; t) = \rho(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N; t) \quad (2.10)$$

eines Hamiltonschen Systems, bestehend aus N Teilchen mit den Koordinaten $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N$, den Massen $m_1 \dots m_N$ und den Impulsen $\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N$ und mit der konstanten Gesamtenergie

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}) \quad (2.11)$$

im Gleichgewicht gegeben durch die zeitunabhängige Größe

$$\rho^{(eq)}(\vec{r}, \vec{p}) = e^{-H/kT} / \left\{ \int \int_{rp} e^{-H/kT} d\vec{r} d\vec{p} \right\}. \quad (2.12)$$

$U(\vec{r})$ ist die ortsabhängige potentielle Energie.

Aus der N-Teilchendichte $\rho^{(N)}$ lassen sich für einen Bereich mit s fixierten Teilchen s-Teilchendichten $\rho^{(s)}$ nach

$$\rho^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_s; t) = \sigma^{(s)} \int \int_{rp} \rho^{(N)} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_{s+1} \dots d\vec{p}_N \quad (2.13)$$

und impulsunabhängige molekulare Verteilungsfunktionen

$f^{(s)}(\vec{r}; t)$ mit

$$\begin{aligned} f^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s; t) &= \sigma^{(s)} \int_p \rho^{(s)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_s = \\ &= \sigma^{(s)} \int \int_{rp} \rho^{(N)} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \end{aligned} \quad (2.14)$$

bestimmen. Der Faktor $\sigma^{(s)}$ berücksichtigt die Forderung, die Wechselwirkung gleichartiger Teilchen nur einmal zu berechnen. Mit den Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.14) ergeben sich die molekularen Verteilungsfunktionen im Gleichgewicht:

$$f^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s) = \frac{\sigma^{(s)}}{Q_k^{(N)}} \int e^{-U(\vec{r})/kT} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N \quad (2.15)$$

mit der Zustandssumme

$$Q_k^{(N)} = \int e^{-U(\vec{r})/kT} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.16)$$

Aus der Kraft

$$K_i = - \frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.17)$$

die, hervorgerufen von allen anderen Teilchen, auf ein Teilchen am Ort \vec{r}_i wirkt, wird durch die Mittelwertbildung

Gl. (2.13) die Durchschnittskraft $\langle \vec{K}_i^{(s)} \rangle$

$$\langle \vec{K}_i^{(s)} \rangle = \int - \left(\frac{\partial U(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \right) e^{-U(\vec{r})/kT} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N / \int e^{-U(\vec{r})/kT} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N, \quad (2.18)$$

die auf eines der s ausgewählten Teilchen wirkt. Das zur mittleren Kraft gehörende Potential $W^{(s)}$ gemäß

$$\langle \vec{K}_i^{(s)} \rangle = - \frac{\partial W^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s)}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.19)$$

ergibt sich mit den Gleichungen (2.14) und (2.18) zu

$$W^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s) = -kT \ln f^{(s)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_s). \quad (2.20)$$

Der Lösungsansatz des Gleichungssystems (2.15) führt zur BBGKY-Hierarchie von Integral-Differentialgleichungen, wobei rekursiv zur Berechnung von $f^{(s)}$ die Kenntnis von $f^{(s+1)}$ notwendig ist. Mit dem Superpositionsprinzip

$$U_{ijk} = U_{ij} + U_{jk} + U_{ki} \quad (2.21)$$

kann dieses Gleichungssystem mit $s=2$ abgebrochen werden. Alle Wechselwirkungen werden dann dargestellt als Summe von Zweiteilchenwechselwirkungen.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.22)$$

und

$$W_{ij} = -kT \ln f_{ij}. \quad (2.23)$$

Die Anwendung des Potentials der mittleren Kraft mit (2.22) auf bimolekulare Reaktionen erfordert die geeignete Wahl der beiden Teilchen so, daß die Wechselwirkungen zwischen den zwei reagierenden Molekülen berechnet wird, während alle anderen $N-2$ Teilchen ein homogenes Medium mit globaler Wechselwirkung bilden. Hiermit verschwinden die Einzelinformationen über diese restlichen Teilchen.

Einen wesentlichen Beitrag zu W_{ij} liefert bei geladenen, polaren oder polarisierbaren Teilchen die elektrostatische Wechselwirkung $W_{ij}^{(el)}$. Da sich die beiden Reaktionspartner bis auf atomare Abstände nähern, muß auch ein nichtelektrostatischer Anteil W_{ij}^* mit

$$W_{ij} = W_{ij}^{(el)} + W_{ij}^* \quad (2.24)$$

berücksichtigt werden.

Mit der Bedingung

$$f_{ij} = f_{ji} \quad (2.25)$$

muß auch

$$W_{ij} = W_{ji} \quad (2.25a)$$

erfüllt sein.

Für Reaktionen nach Gleichung (2.2) ist W_{ij} mit $\Delta G^\ddagger/N_L$ gleichzusetzen.

$$\ln k = \ln \frac{RT}{N_L \cdot h} - \frac{W_{ij} \cdot N_L}{RT} \quad (2.26)$$

II.3 DIE ELEKTROSTATISCHE ENERGIE $W_{ij}^{(el)}$

Die elektrostatische Energie $U^{(el)}$ ist der Energieinhalt einer Ladungsverteilung, die im vorliegenden Fall durch den Aufbau aus allen Ladungen und Ladungsincrementen der Komponenten A und B im Zwischenkomplex X^\ddagger gebildet wird (78).

$$U^{(el)} = \iiint \rho^{(el)}(\vec{r}) \phi(\vec{r}) dv = \frac{1}{2} \epsilon_0 \iiint \vec{E} \cdot \vec{D} dv. \quad (2.27)$$

Die Ladungsdichte $\rho^{(el)}(\vec{r})$ ist dabei im Potential $\phi(\vec{r})$ der Ladungsverteilung erzeugt worden. \vec{E} ist das elektrische Feld dieser Ladungsverteilung, \vec{D} seine dielektrische Verschiebung und der Faktor 1/2 eliminiert die doppelte Zählung jeder Ladung. Der Einfluß des umgebenden Mediums ist in der Dielektrizitätszahl ϵ und der Ionenstärke Γ mit

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \text{und} \quad \Gamma = \frac{1}{N_L} \cdot \sum \rho_i \cdot z_i^2$$

zusammengefaßt. ρ_i ist die Teilchendichte der Spezies i mit

der Ladung z_i . Die restlichen Größen haben ihre normale Bedeutung.

Da die elektrische Energie $U^{(el)}$ eine homogene Funktion ist, ist ihr Wert unabhängig davon, auf welche Weise die Ladungsverteilung aus den Einzelladungen aufgebaut wird. Ihre Entwicklung kann damit ohne Verletzung des Reziprozitätsprinzips (2.25) den Erfordernissen des kinetischen Modells angepaßt werden. Für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie $W_{ij}^{(el)}$ gilt:

$$W_{ij}^{(el)} = U^{(el)} - (U_A^{(el)} + U_B^{(el)}) \quad (2.28)$$

Mit dem Superpositionsprinzip für elektrische Ladungsdichte und elektrostatisches Potential ergibt sich mit (2.27) und (2.28):

$$W_{ij}^{(el)} = e_0 z_A \cdot \psi_B(\vec{r}) - \vec{\mu}_A \cdot \vec{E}_B(\vec{r}) - \frac{1}{2} \Theta_A \cdot \nabla \vec{E}_B(\vec{r}) + O\left(\frac{1}{r^4}\right) \quad (2.29)$$

Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung der Ladung $e_0 z_A$ mit dem Potential ψ_B , der zweite die des Dipols $\vec{\mu}_A$ mit dem elektrischen Feld \vec{E}_B , und der dritte die Wechselwirkung des Quadrupolmoments Θ_A mit dem Gradienten des Feldes, $\nabla \vec{E}_B$. In dem Restglied $O(1/r^4)$ sind die Anteile höherer Multipole zusammengefaßt, die mindestens eine Abhängigkeit in $1/r^4$ aufweisen.

Die Lage des Koordinatensystems richtet sich nach dem niedrigsten, von Null verschiedenen Multipol, wobei die Z-Achse die Achse maximaler Symmetrie ist. Das Quadrupolmoment Θ entspricht der Definition von Buckingham ⁽⁷⁹⁾.

Als einfachstes Beispiel sei die Reaktion zwischen Ionen angeführt. Hier gilt

$$W_{ij}^{(el)} = e_0 z_A \psi_B(\vec{r}) = e_0 z_B \psi_A(\vec{r}) \quad (2.30)$$

mit

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{e_0 \cdot z_i e^{\kappa r}}{\epsilon r_0 (1 + \kappa r)} \quad (2.31)$$

Gegenüber der starken Ion-Ion-Wechselwirkung ist die nichtelektrostatische Energie W_{ij}^* vernachlässigbar klein, so daß der Einfluß des Lösungsmittels und der Ionenstärke (80) auf Reaktionen zwischen geladenen Teilchen mit (2.30) und (2.31) sehr exakt beschrieben werden kann; selbst dann, wenn die Ionen nicht punktsymmetrisch, sondern polare Molekülonen mit höheren Multipolanteilen sind.

Das Modell des induktiven Effekts ist nicht auf der Grundlage der statistischen Thermodynamik hergeleitet worden und verletzt damit die Bedingung einer Ortsabhängigkeit des Effektes und die Reziprozitätsbeziehung (2.25).

II.4 DAS MODELL DER LADUNGSKONFIGURATION IM ZWISCHENKOMPLEX

Die Hydrolysereaktionen gemäß Gleichung (2.2) laufen ab zwischen einem großen organischen Molekül B mit allgemeiner Ladungsverteilung und einem kleinen Molekül A des Lösungsmittels (H_2O) oder dem Anion OH^- . Die Komponente A wird als Punktladung, idealer Dipol oder idealer Quadrupol angenommen.

Um die Arbeit $W_{ij}^{(el)}$ zu ermitteln, die notwendig ist, um das Teilchen A im Feld der allgemeinen Ladungsverteilung an den Ort P^\ddagger im Zwischenkomplex zu bringen, muß zunächst das Potential $\psi_B(r, \theta, \phi)$ der Ladungsverteilung berechnet werden. Gemäß Abbildung (II.1) befindet sich das polare Molekül in einer dielektrischen Kugel mit dem Radius a und der inneren Dielektrizitätszahl ϵ_i .

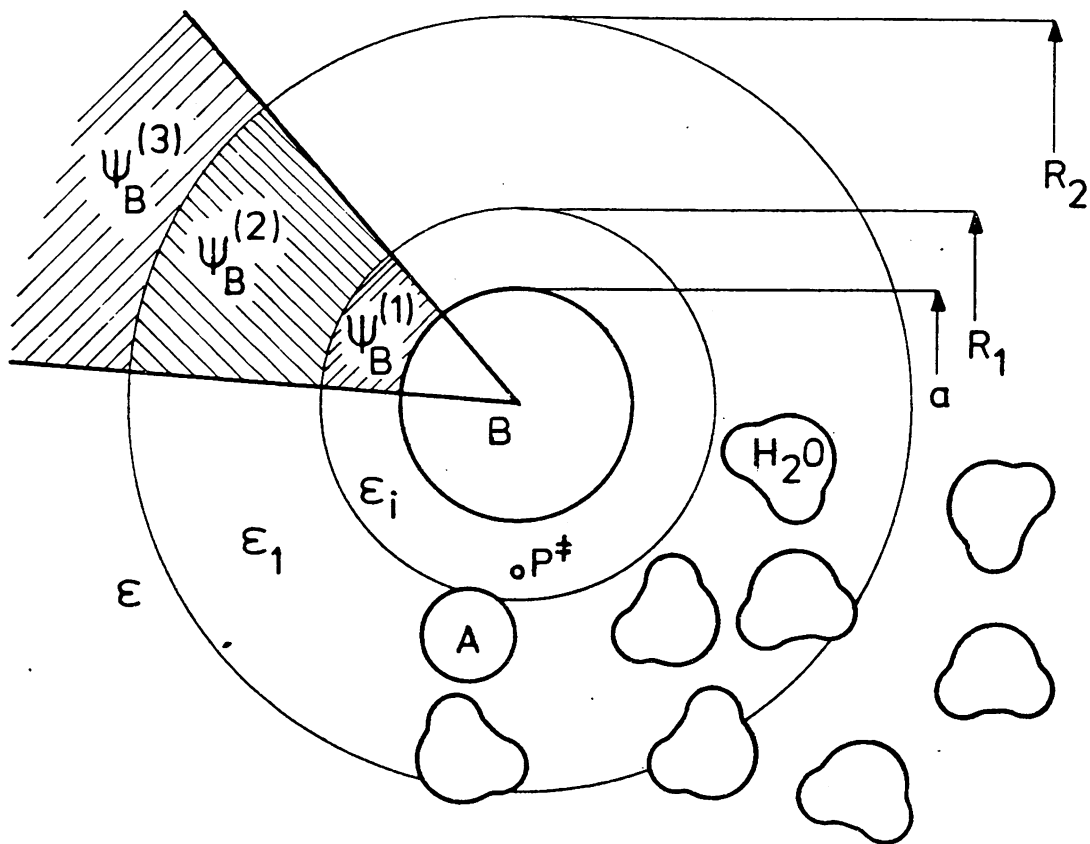


Abb. (II.1) :

Modell der dielektrischen Kugel B mit den Radien a und R_1 und der DZ ϵ_i , umgeben von einer Kugelschale mit dem Radius R_2 und der DZ ϵ_1 , eingebettet im homogenen Medium mit der DZ ϵ . Das Bild vermittelt einen Ausschnitt aus der Solvathülle des Zwischenkomplexes.

Der Raum um diese Kugel wird in drei Bereiche aufgeteilt⁽⁸⁰⁾:

Bereich 1: $a \leq r \leq R_1$, DZ = ϵ_i , $\rho^1(r, \theta, \phi) = 0$

Bereich 2: $R_1 \leq r \leq R_2$, DZ = ϵ_1 , $\rho^2(r, \theta, \phi) = 0$

Bereich 3: $R_2 \leq r < \infty$, DZ = ϵ , $\rho^3(r, \theta, \phi) \neq 0$

Der effektive Bereich der Ladungsverteilung erstreckt sich über die Kugel mit dem Radius R_1 , wobei die Kugelschale $a \leq r \leq R_1$ einen ladungsfreien Bereich des polaren Moleküls darstellt⁽⁸¹⁾. Bei der Bildung des Zwischenkomplexes bewegt sich das Teilchen A in der Kugelschale des Bereiches 1 bis zum Punkt P^\ddagger .

II.4.1 Das Potential der Ladungsverteilung

Das Potential $\psi(r, \theta, \phi)$ ergibt sich aus der Lösung des Differentialgleichungssystems:

$$\nabla^2 \psi_B^{(1)}(r, \theta, \phi) = 0; \quad a \leq r \leq R_1 \quad (2.32a)$$

$$\nabla^2 \psi_B^{(2)}(r, \theta, \phi) = 0; \quad R_1 \leq r \leq R_2 \quad (2.32b)$$

$$\nabla^2 \psi_B^{(3)}(r, \theta, \phi) = - \frac{\rho^{(3)}(r, \theta, \phi)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad R_2 \leq r \leq \infty \quad (2.32c)$$

Für die Ladungsdichte im äußeren Bereich wird die lineare Näherung nach Debye-Hückel eingesetzt:

$$\rho^{(3)}(r, \theta, \phi) = -\epsilon_0 \epsilon \kappa^2 \psi^{(3)}(r, \theta, \phi) \quad (2.35)$$

mit

$$\kappa^2 = 10^m \cdot \frac{N_L e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \cdot \Gamma. \quad (2.36)$$

Je nach dem verwendeten Maßsystem ist der Exponent m mit +3 für SI- und mit -3 für c.g.s-Einheiten anzusetzen. ϵ_0 ist die Dielektrizitätszahl des Vakuums. Die restlichen Größen haben ihre normale Bedeutung.

Die zu den Gleichungen (2.32a) bis (2.32c) gehörenden Randbedingungen lauten:

$$\lim_{R_1 \rightarrow \infty} \psi_B^{(1)}(r, \theta, \phi) = \psi_B^0(r, \theta, \phi) \quad (2.37a)$$

$$\psi_B^{(1)}(r = R_1, \theta, \phi) = \psi_B^{(2)}(r = R_1, \theta, \phi) \quad (2.37b)$$

$$\epsilon_i \left[\frac{\partial \psi_B^{(1)}}{\partial r} \right]_{r=R_1} = \epsilon_1 \left[\frac{\partial \psi_B^{(2)}}{\partial r} \right]_{r=R_1} \quad (2.37c)$$

$$\psi_B^{(2)}(r=R_2, \theta, \phi) = \psi_B^{(3)}(r=R_2, \theta, \phi) \quad (2.37d)$$

$$\epsilon_1 \left[\frac{\partial \psi_B^{(2)}}{\partial r} \right]_{r=R_2} = \epsilon \left[\frac{\partial \psi_B^{(3)}}{\partial r} \right]_{r=R_2} \quad (2.37e)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_B^{(3)}(r, \theta, \phi) = 0 \quad (2.37f)$$

wobei das Potential $\psi_B^0(r, \theta, \phi)$ das ungestörte Potential einer isolierten Ladungsverteilung ist und mit Hilfe der zugeordneten Legendre-Polynome $P_j^{(m)}(\cos\theta)$ (82) geschrieben werden kann:

$$\psi_B^0(r, \theta, \phi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \frac{b_j^{(m)}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \frac{1}{r^{j+1}} \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.38)$$

Die Koeffizienten $b_j^{(m)}$ ergeben sich aus den Strukturverhältnissen der Ladungsverteilung und können aus Bindungsabständen und Winkeln und den Atomen zugeordneten Ladungsincrementen berechnet werden.

Die Lösung des Differentialgleichungssystems nach bekannten Methoden (80) über einen Separationsansatz ergibt den folgenden Satz von Potentialgleichungen, wobei die Abkürzung

$$b_j'(m) = \frac{b_j^{(m)}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i}$$

benützt wird.

$$\psi_B^{(1)}(r, \theta, \phi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[A_j^{(m)} r^j + B_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+1}} \right] \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.39a)$$

$$\psi_B^{(2)}(r, \theta, \phi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[C_j^{(m)} r^j + D_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+1}} \right] \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.39b)$$

$$\psi_B^{(3)}(r, \theta, \phi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[E_j^{(m)} e^{\kappa r} \cdot \sum_{n=0}^j \frac{\alpha_n^{(j)}}{r^{n+1}} + F_j^{(m)} e^{-\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{\beta_n^{(j)}}{r^{n+1}} \right] \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.39c)$$

Die Koeffizienten haben hierbei folgende Bedeutung:

$$A_j^{(m)} = - \frac{(j+1)(1-\eta) X_j - [j(1+\eta) + \eta] \cdot Q^{2j+1} Y_j}{[j(1+\eta)+1] X_j - j(1-\eta) Q^{2j+1} Y_j} \cdot \frac{b_j'(m)}{R_1^{2j+1}} \quad (2.40a)$$

$$B_j^{(m)} = b_j'(m) \quad (2.40b)$$

$$C_j^{(m)} = \frac{\eta(2j+1) Y_j}{[j(1+\eta)+1] X_j^{-j(1-\eta)} \cdot Q^{2j+1} Y_j} \cdot \frac{b_j^{(m)}}{R_2^{2j+1}} \quad (2.40c)$$

$$D_j^{(m)} = \frac{\eta(2j+1) \cdot X_j}{[j(1+\eta)+1] X_j^{-j(1-\eta)} Q^{2j+1} Y_j} \cdot b_j^{(m)} \quad (2.40d)$$

$$E_j^{(m)} = 0 \quad (2.40e)$$

$$F_j^{(m)} = \frac{\eta(2j+1)^2 \exp(\kappa R_2)}{[j(1+\eta)+1] X_j^{-j(1-\eta)} Q^{2j+1} \cdot Y_j} \cdot b_j^{(m)} \quad (2.40f)$$

mit $\eta = \varepsilon_j / \varepsilon_1$ und $Q = R_1 / R_2$.

Die Terme X_j und Y_j sind Polynome der Form

$$X_j = \sum_{n=0}^j \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} (1+n+\kappa R_2) + j \right] \cdot R_2^{j-n} \beta_n^{(j)} \quad (2.41a)$$

$$Y_j = \sum_{n=0}^j \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} (1+n+\kappa R_2) - (j+1) \right] \cdot R_2^{j-n} \beta_n^{(j)}, \quad (2.41b)$$

wobei sich die $\alpha_n^{(j)}$ und $\beta_n^{(j)}$ aus den Rekursionsformeln

$$\alpha_0^{(j)} = 1; [n(n+1) - j(j+1)] \alpha_n^{(j)} - 2\kappa(n+1) \alpha_{n+1}^{(j)} = 0 \quad (2.42a)$$

$$\beta_0^{(j)} = 1; [n(n+1) - j(j+1)] \beta_n^{(j)} + 2\kappa(n+1) \beta_{n+1}^{(j)} = 0 \quad (2.42b)$$

berechnen lassen.

Die Gleichungen (2.40) bis (2.41) vereinfachen sich wesentlich, wenn die Ladungsdichte $\rho^{(3)}(r, \theta, \phi)$ in der globalen Lösung verschwindend klein wird: $\kappa = 0$.

$$\alpha_0^{(j)} = 1; \alpha_n^{(j)} = 0 \quad \text{für } 0 < n \quad (2.43a)$$

$$\beta_0^{(j)} = 1; \beta_n^{(j)} = 0 \quad \text{für } 0 < n \quad (2.43b)$$

$$X_j = \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} + j \right] R_2^j \quad (2.44a)$$

$$Y_j = \left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} - (j+1) \right] R_2^j \quad (2.44b)$$

II.4.2 Das Reaktionsfeld

Wenn das Potential der Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, erzeugt es im umgebenden Medium eine inhomogene Polarisation, die ein Reaktionsfeld \vec{R} (78) aufbaut, das im Ort der Ladungsverteilung wirkt.

Das Reaktionsfeld wird definiert durch sein Potential ψ_R mit

$$\psi_R = \psi_B^{(1)} - \psi_B^{(0)} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j A_j^{(m)} r^j \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi}. \quad (2.45)$$

Die Komponenten von \vec{R} ergeben sich mit

$$\vec{R} = -\vec{\text{grad}} \psi_R: \quad (2.46)$$

$$R_r = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j A_j^{(m)} r^{j-1} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.47a)$$

$$R_\theta = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j A_j^{(m)} r^{j-1} \sin\theta \frac{dP_j^{(m)}(\cos\theta)}{d(\cos\theta)} e^{im\phi} \quad (2.47b)$$

$$R_\phi = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j A_j^{(m)} r^{j-1} \cdot \frac{im}{\sin\theta} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.47c)$$

Der Wirkung aller Orientierungen der Dipole in der Solvat-sphäre wird nun dadurch Rechnung getragen, daß das mittlere Reaktionsfeld gemäß

$$\vec{R} = \bar{R}_x \vec{e}_x + \bar{R}_y \vec{e}_y + \bar{R}_z \vec{e}_z \quad (2.48)$$

mit

$$\bar{R}_x = \frac{3}{4\pi R_1^3} \int_0^{R_1} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_x r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (2.49)$$

und entsprechenden Gleichungen für \bar{R}_y und \bar{R}_z als Raummittel der dielektrischen Kugel berechnet wird. Die Integration führt zu den Komponenten des mittleren Reaktionsfeldes mit maximaler Symmetrie⁽⁸³⁾, wobei alle Koeffizienten mit $j \neq 1$ und $|m| > 0$ verschwinden. Das Reaktionsfeld einer Einzella-dung ($j=0$) ist wegen der Kugelsymmetrie Null.

$$\bar{R}_x = A_1^{(1)} + A_1^{(-1)} \quad (2.50a)$$

$$\bar{R}_y = i(A_1^{(1)} - A_1^{(-1)}) \quad (2.50b)$$

$$\bar{R}_z = A_1^{(0)} \quad (2.50c)$$

Mit den Gleichungen (2.40a) und (2.48) ergibt sich für das mittlere Reaktionsfeld

$$\vec{R} = f \cdot \left[(b_1^{(1)} + b_1^{(-1)}) \cdot \vec{e}_x + i(b_1^{(1)} - b_1^{(-1)}) \cdot \vec{e}_y + b_1^{(0)} \cdot \vec{e}_z \right] = c_1 \cdot \vec{m}$$

mit (2.51)

$$f = \frac{2(1-\eta)X_1 - (2\eta+1)Q^3 Y_1}{(\eta+2)X_1 - (1-\eta)Q^3 Y_1} \cdot \frac{1}{R_1^3} \quad (2.52)$$

\vec{m} ist das Moment eines Dipols, der dasselbe Dipolfeld erzeugt wie die allgemeine Ladungsverteilung und dieselbe Richtung wie das Reaktionsfeld besitzt. Falls dieses Moment durch das Reaktionsfeld polarisiert wird,

$$\vec{m}^* = \vec{m} + \alpha \cdot \vec{R} \quad (2.53)$$

ergibt sich mit der Polarisierbarkeit α , entsprechend dem Gesetz von Clausius-Mosotti

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot R_1^3, \quad (2.54)$$

für das Reaktionsfeld

$$\vec{R} = f \cdot \vec{m}^* \quad (2.55)$$

Das wirksame Moment \vec{m}^* läßt sich mit \vec{m} und f berechnen

$$\vec{m}^* = \frac{n^2 + 2}{(n^2 + 2) - f(n^2 - 1) \cdot R_1^3} \cdot \vec{m} \quad (2.56)$$

Für das effektive Moment läßt sich im Falle verschwindender Ladungsdichte die vereinfachte Formel

$$\vec{m}^* = \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{\epsilon + \epsilon_1}{\epsilon + n^2 \epsilon_1} \cdot \vec{m} \quad (2.57)$$

herleiten.

Die Parameter des elektrostatischen Modells, - die Radien a , R_1 und R_2 - sind durch die Gleichungen (2.32a bis c) eingeführt und haben prinzipiell keine Aussagekraft bezüglich der Struktur der potentialerzeugenden Ladungsverteilung. Die Struktur der Ladungsverteilung ist durch die Koeffizienten $b_j^{(m)}$ festgelegt.

Der Einfluß der Umgebung auf das polare Molekül ist über die relativen Dielektrizitätszahlen ϵ_1 und ϵ im Zusammenspiel mit dem Radius R_1 zu beschreiben, wobei diese als skalare Eigenschaften homogener Medienbereiche keine Aussage über eine ortsabhängige Solvation zulassen.

Anstelle der dielektrischen Kugel werden in der Literatur auch noch andere Modelle dielektrischer Hohlräume wie Rotationsellipsoid^(84,85), gestauchte oder gestreckte Kugel^(86,87), Torus und Kugelschale mit gegenüberliegenden Ladungszentren⁽⁸⁸⁾ diskutiert. Starre Moleküle ohne Kugelsymmetrie lassen sich besser durch ihrer Form angepaßte Hohlräume beschreiben als durch die Kugelform; für aliphatische, kleine Moleküle bringen kompliziertere Geometrien als die Kugel keine Verbesserungen, da sie nur weitere, unbekannte Parameter in die Potentialgleichungen einbringen.

II.4.3 Das elektrische Feld der allgemeinen Ladungsverteilung

Das elektrische Feld \vec{E}_B ergibt sich aus ψ_B nach

$$\vec{E} = - \vec{\text{grad}} \psi_B(r, \theta, \phi). \quad (2.58)$$

Für den Gradienten gilt in Kugelkoordinaten:

$$\vec{\text{grad}} = \vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \cdot \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} . \quad (2.59)$$

Hiermit folgt

$$\frac{\partial}{\partial r} \psi_B^{(1)} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[j \cdot A_j^{(m)} r^{(j-1)} - (j+1) \cdot B_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+2}} \right] P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.60a)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_B^{(1)} = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[A_j^{(m)} r^{(j-1)} + B_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+2}} \right] \sin \theta \cdot \frac{dP_j^{(m)}(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} e^{im\phi} \quad (2.60b)$$

$$\frac{1}{r \cdot \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_B^{(1)} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[A_j^{(m)} r^{(j-1)} + B_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+2}} \right] \cdot \frac{im}{\sin \theta} P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.60c)$$

Formal das gleiche Ergebnis erhält man auch für den Bereich $R_1 \leq r \leq R_2$, wenn A durch C, B durch D und der Index 1 durch 2 ersetzt werden.

Für das Feld in elektrolythaltiger Lösung gilt:

$$\frac{\partial}{\partial r} \psi_B^{(3)} = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[F_j^{(m)} e^{-\kappa r} \cdot \sum_{n=0}^j \frac{\beta_n^{(j)}(\kappa r + n + 1)}{r^{(n+2)}} \right] \cdot P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.61a)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_B^{(3)} = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[F_j^{(m)} e^{-\kappa r} \cdot \sum_{n=0}^j \frac{\beta_n^{(j)}}{r^{n+2}} \right] \cdot \sin \theta \cdot \frac{dP_j^{(m)}(\cos \theta)}{d(\cos \theta)} \cdot e^{im\phi} \quad (2.61b)$$

$$\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \psi_B^{(3)} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[F_j^{(m)} e^{-\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{\beta_n^{(j)}}{r^{n+2}} \right] \frac{im}{\sin \theta} P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.61c)$$

Das in den einzelnen Bereichen wirkende Feld ergibt sich jeweils durch Kombination von Gleichung (2.58) mit den drei zugehörigen Gleichungen aus (2.60a) bis (2.61c).

KAPITEL III DIE APPARATUREN FÜR REAKTIONSKINETISCHE MESSUNGEN

Die Hydrolysegeschwindigkeit der in Kapitel I vorgestellten Substanzklassen unter dem Einfluß polarer Substituenten variiert in einem außerordentlich großen Bereich - so gilt

$$10^{-2} \text{ s} \leq \tau \leq 10^8 \text{ s}$$

für die Halbwertszeit τ -, so daß für die einzelnen Zeitbereiche geeignete Apparaturen zur Verfügung stehen müssen.

Die Methode der Probenentnahme zur Bestimmung des zeitabhängigen Umsatzes wurde nicht angewendet, da dem Vorzug der direkten Konzentrationsbestimmung zu viele Nachteile gegenüberstehen. Stattdessen wurden die Konzentrationen in der Reaktionslösung durch kontinuierliche, physikalische Größen bestimmt, die eine beliebig dichte Folge von Meßdaten ermöglichen. Aus der Vielzahl konzentrationsproportionaler Meßgrößen wurden im vorliegenden Fall die spezifische Leitfähigkeit κ und die relative optische Durchlässigkeit D der Reaktionslösung ausgewählt. Hierbei gilt

$$D = \exp(-\epsilon \cdot c \cdot s) \tag{3.1}$$

für optische Messungen (ϵ ist der Extinktionskoeffizient und s die optische Schichtdicke) und

$$\kappa = \frac{\lambda}{1000} \cdot c \tag{3.2}$$

für die spezifische Leitfähigkeit, beziehungsweise

$$\rho = \frac{1000}{\lambda} \cdot \frac{1}{c} \tag{3.3}$$

für den spezifischen Widerstand. λ ist die Äquivalentleitfähigkeit.

Wie aus den beiden Gleichungen (3.1) und (3.2) oder (3.3) zu erkennen ist, ist das dynamische Verhalten der Leitfähigkeitsmessungen der optischen Messung weit überlegen, da Leitfähigkeitsmeßbrücken eine Auflösung von 10^{-5} erreichen, während selbst gute Apparaturen der Absorptionsspektroskopie eine Auflösung von 10^{-3} nicht unterschreiten. Ein Vorteil der optischen Methode ist die Selektivität, da meistens eine

spezifische Wellenlänge ausgewählt werden kann, bei der nur der Extinktionskoeffizient einer absorbierenden Substanz von Null verschieden ist, während die Leitfähigkeit der Reaktionslösung stets eine globale Größe aller Komponenten ist. Als Folge der hohen Auflösung sind die Anforderungen an die Thermostatisierung bei Leitfähigkeitsmessungen ($\partial \ln \Lambda / \partial T \sim 0,002$) wesentlich höher. Trotz des höheren apparativen Aufwandes wird wegen der exakteren Konzentrationsbestimmung die konduktometrische Messung bevorzugt angewandt.

III.1 MESSANLAGE ZUR BESTIMMUNG KLEINER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Die neutrale Hydrolyse von Carbonsäureestern, die in der Regel Halbwertszeiten $\tau \geq 10$ s aufweist, ist nach Reaktion B des Schemas I-1 mit der Produktion von Hydroniumionen und Carboxylationen verbunden, wenn die Dissoziationskonstante K_S der entstehenden Säure größer als 10^{-3} ist. In diesem Fall kann die Reaktion über die Zunahme der Leitfähigkeit gemessen werden. Hierzu wird eine Apparatur verwendet, die der von Walisch und Barthel⁽⁸⁹⁾ entwickelten Anlage mit Tauchumlaufzelle, Wheatstone-Brücke und phasempfindlichem Gleichrichter mit einer Meßfrequenz von 50 Hz entspricht. Die Anlage hat eine effektive Zeitkonstante (Mischungszeit t_M und elektrische Zeitkonstante t_{el}) von etwa 3 s. Die Messungen wurden nach dem beschriebenen Verfahren⁽⁷³⁾ der Vorgabe von Widerstandswerten und Zeitmessung bei Brückenabgleich durchgeführt. Die Meßgenauigkeit ist begrenzt durch die Thermostatisierung, wobei kurzzeitige Temperaturschwankungen $|\Delta T_k| \geq 0,005$ K weniger schwerwiegend sind als langsame Temperaturdriften mit $|\Delta T_l| \geq 0,02$ K.

III.2 ANLAGE FÜR REAKTIONSKINETISCHE MESSUNGEN IM BEREICH VON $10^{-3} \leq k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \leq 10^4$

Die bisher von uns veröffentlichten Daten^(34,73,90,91) zur alkalischen Hydrolyse von Carbonsäurederivaten wurden mit der in III.1 beschriebenen Apparatur gemessen.

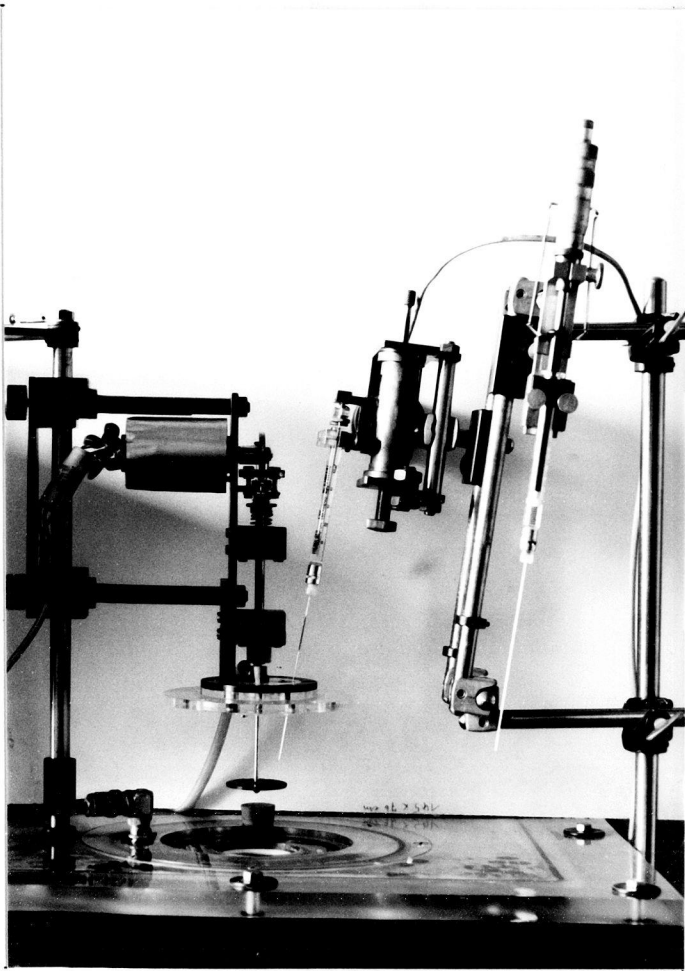


Abb. (III.1a) :
Apparatur für reaktions-
kinetische Messungen.
Thermostat mit eingebau-
ter Leitfähigkeitszelle,
Vibrationsmischer, Ein-
spritzvorrichtung und
Titrationsbürette.

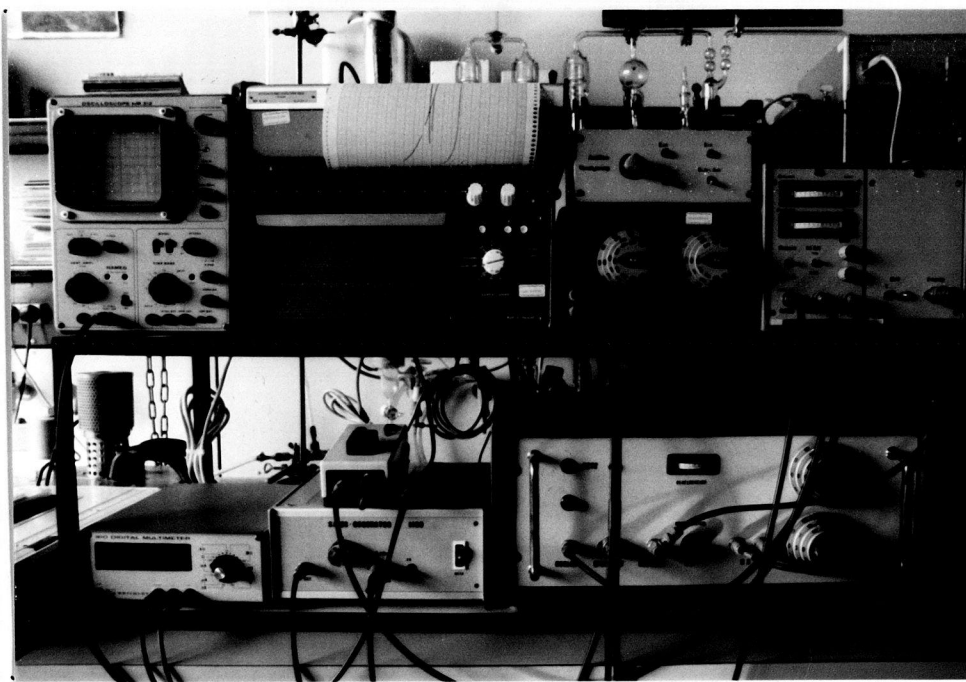


Abb. (III.1b) :
Apparatur für reaktionskinetische Messungen.
Meß- und Anzeigeteil mit linearer Operationsverstärker-
brücke, Frequenzgenerator, Verstärker und Schreiber.

Um das Gebiet der Geschwindigkeitskonstanten $k \leq 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu erschließen, wurden geringfügige Änderungen⁽⁹²⁾ am ursprünglichen Konzept vorgenommen. Noch größere Geschwindigkeitskonstanten erforderten, die Apparatur sowohl bezüglich der Mischung der Reaktionspartner als auch der Registrierung der Reaktionsvariablen neu zu konzipieren. Hierbei wurde aus den vorher angegebenen Gründen das Prinzip der konduktometrischen Messung beibehalten.

III.2.1 Beschreibung der Meßzelle mit Vibrationsmischer und Einspritzvorrichtung

Die Reaktionspartner müssen für reaktionskinetische Messungen innerhalb einer Zeitspanne gemischt werden, die kleiner als eine Halbwertszeit der Reaktion ist.

Die Durchmischung einer Lösung mit einem magnetisch gekoppelten oder direkt angetriebenen Propellerrührer in einem offenen, zylindrischen Gefäß wird bei hohen Drehzahlen ($> 20 \text{ U/s}$) problematisch, da einerseits der radiale Druckgradient eine geschlossene, gasraumfreie Mischkammer notwendig macht, andererseits aber die Reibungswärme von Propeller, Lagern und Dichtungen einen Temperaturanstieg verursacht, gekoppelt mit einer Volumenvergrößerung. Es ist technisch nicht möglich, die Mischkammer aus hinreichend wärmeleitendem Material herzustellen. Daher kann der Temperaturanstieg nicht durch Thermostatisierung abgefangen werden.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten, die solche Änderungen der Tauchumlaufzelle und modifizierter Konstruktionen erzeugen, wird ein Vibrationsmischer⁽⁹³⁾ verwandt, der starke Turbulenzen innerhalb der Lösung bei zusammenhängender Oberfläche erzeugt. Abbildung (III.1) zeigt die gesamte Meßzelle mit Rührer, Einspritzvorrichtung und Thermostat.

Eine von einem drehzahlgesteuerten Gleichstrommotor angetriebene Excenterscheibe versetzt eine in der Lösung befindliche Plexiglasscheibe in zu ihrer Ebene senkrechte Schwingungen. Die Bewegung wird über ein auf der Excenterscheibe abrollendes Kugellager auf das mit der Mischer-

scheibe verbundene Gestänge übertragen. Das Gestänge, das außerhalb der Meßzelle aus V2A-Stahl besteht, ist in der Meßzelle aus elektrisch isolierendem Material gefertigt.

Die Hubhöhe kann mit Scheiben unterschiedlich excentrischer Bohrung variiert werden.

Die Mischerscheibe (Durchmesser = 38 mm, Dicke = 2 mm) - Abb. (III.2) - besitzt konzentrische Löcher, die teils senkrecht und teils im Winkel von 45° zur Senkrechten gebohrt sind, um Strömungen mit vertikaler und horizontaler Komponente zu erzeugen.

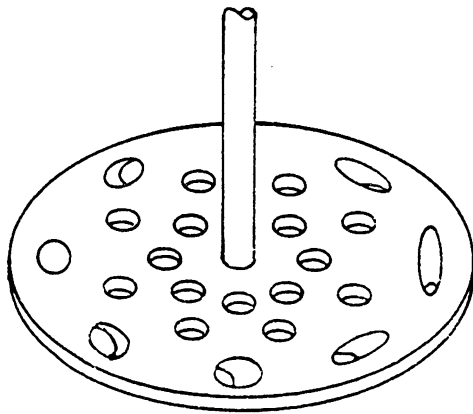


Abb. (III.2) :
Mischerplatte des Vibrationsmischers.

Die Mischplatte wurde bezüglich ihrer Anordnung in der Lösung, der Hubhöhe, der Hubfrequenz, der Anzahl der Bohrungen und deren Durchmesser so optimiert, daß eine minimale Mischungszeit bei zusammenhängender Flüssigkeitsoberfläche erhalten wurde. Die Mischungszeit wurde durch Einspritzen einer KCl-Lösung in Wasser aus der Änderung der Leitfähigkeit bestimmt. Die Abbildungen (III.3a) bis (III.3c) zeigen Mischungsverläufe für die in Abbildung (III.2) dargestellte Mischplatte in Abhängigkeit von Hubhöhe, Hubfrequenz und Einspritzort.

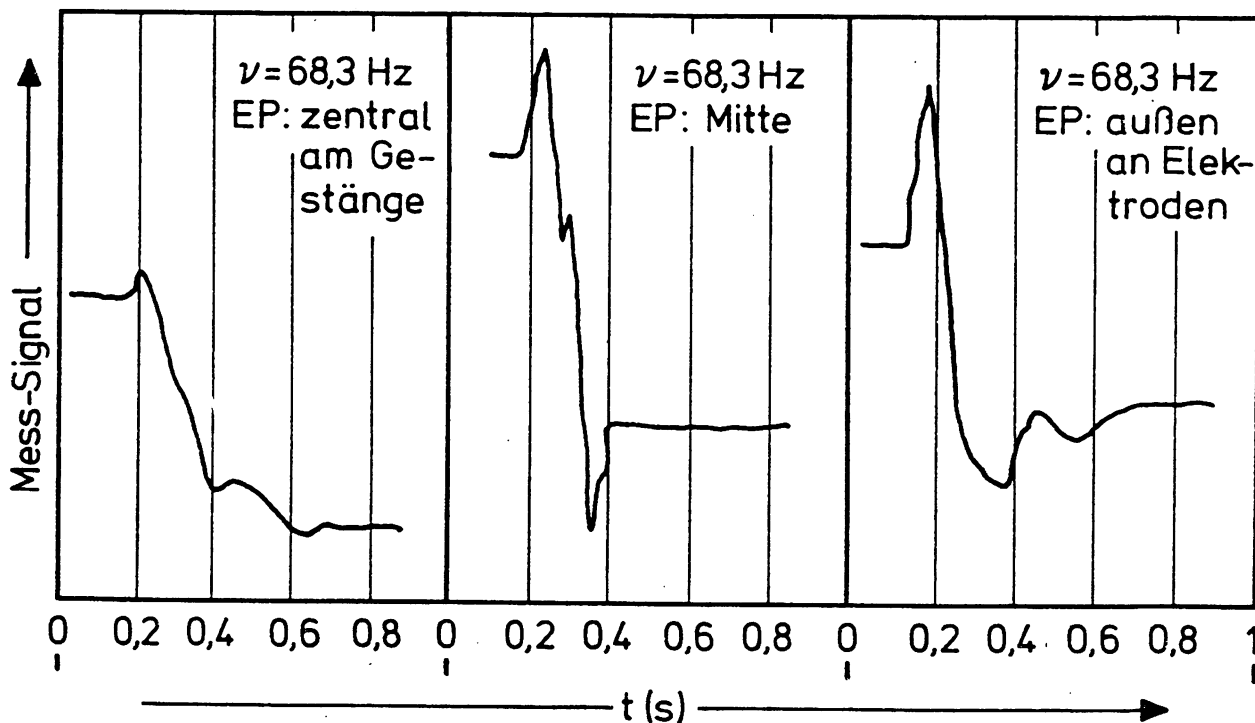


Abb. (III.3a, b, c) :

Mischungsverläufe für die Mischerplatte bei verschiedenen Geometrien. (EP: Einspritzpunkt, Hubhöhe: 1 mm).

Die Mischungszeit wird als die Zeit bestimmt, nach der die Signalschwankungen nicht mehr größer als 10 % der gesamten Signaländerung sind. Als Mittelwert ergab sich eine Mischungszeit von 0,2 s mit einer maximalen Unsicherheit von 20 %.

Die Leitfähigkeitsmeßzelle aus Polypropylen (Glas ist wegen des Einsatzes alkalischer Lösungen nicht geeignet) in Form eines Zylinders (Durchmesser = 40 mm, Höhe = 40 mm) mit stark gerundeten Kanten besitzt diagonal angeordnete, in die Wand integrierte Elektroden aus Edelstahl (Durchmesser = 6 mm), die glatt poliert sind, um Adsorption von Ionen der reagierenden Spezies möglichst klein zu halten.

Die Zellkonstante A wurde mit KCl-Lösungen bei 25°C im Konzentrationsintervall $2 \cdot 10^{-4} \leq c/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \leq 10^{-2}$ bestimmt. Sie hat den Wert

$$A = 1,658 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Auftragung (III.4) zeigt die Konzentrationsunabhängigkeit der Zellkonstante in dem Konzentrationsbereich, der für kinetische Messungen typisch ist.

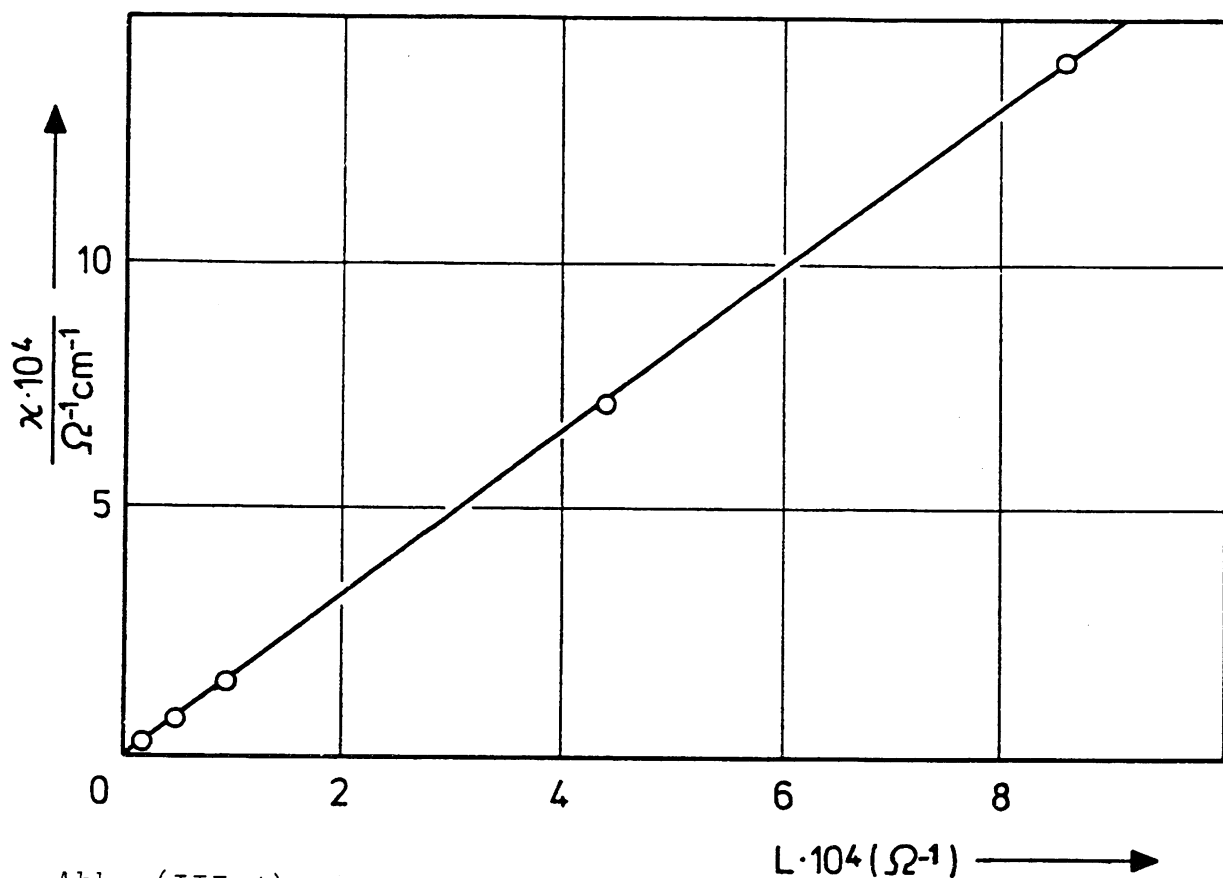


Abb. (III.4) :

$\kappa = f(L)$ für KCl in der Leitfähigkeitszelle bei 25°C.

Die spezifische Leitfähigkeit wurde über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit⁽⁹⁴⁾ von KCl in Wasser bestimmt. Bei der Konstruktion der Meßzelle wurde besonders darauf geachtet, keine Toträume in der Flüssigkeit zu erzeugen, während die Anforderungen an die Präzision der Leitfähigkeitsmessung erst in zweiter Linie berücksichtigt werden konnten. Die Genauigkeit von 0,4 % in der Zellkonstante ist für kinetische Messungen ausreichend.

Das in der Meßzelle vorgelegte Volumen beträgt 50 ml und das zu Beginn der Reaktion eingespritzte Volumen zwischen 0,01 und 0,5 ml. Die Einspritzung erfolgt mit einem durch eine Spiralfeder angetriebenen Stempel, an der der Kolben einer Mikroliterspritze angeschraubt ist. Das einzuspritzende Volumen ist kontinuierlich durch Verschieben des Anschlagbolzens einstellbar. Die Einspritzzeit beträgt im Mittel 0,01 s und die Reproduzierbarkeit des eingespritzten Volumens 0,5 %.

Die Auslösung des Einspritzvorganges erfolgt elektro-

magnetisch durch Herausziehen eines Haltedorns und ist gegenüber dem Vorschub des Registriergerätes verzögert ($0 \leq t \leq 1 \text{ s}$), um eine konstante Vorschubgeschwindigkeit des Schreibers zu gewährleisten.

Die gesamte Anlage ist auf den Deckel eines 60-l-Thermostaten montiert, wobei die Meßzelle direkt in das Thermostatenbad eintaucht.

Das Kühlwasser für den Thermostaten wird von einem mit Kühlaggregat versehenen Vorthermostaten (Haake, Typ K) geliefert. Die Regelheizung erfolgt durch eine 100 W-Niederspannungsglühbirne (12 V), die in den Wasserumlauf der Umwälzpumpe montiert ist.

Mit Hilfe eines PID-Reglers kann der Thermostat über einen NTC-Widerstand im Bereich $1 \leq \theta \leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 0,002 K konstant und 0,01 K genau eingestellt werden.

III.2.2 Die Meßbrücke mit linearem Operationsverstärker

Vom mechanischen Aufbau ist die Anlage geeignet, Geschwindigkeitskonstanten bis $k \sim 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu messen. Dementsprechend wurde eine Leitfähigkeitsmeßbrücke entwickelt, die mit kleiner Zeitkonstante ($\tau = 10 \text{ ms}$) ein Meßsignal liefert, das in einem einfachen funktionalen Zusammenhang mit dem Widerstand der Reaktionslösung steht. Die Anlage arbeitet nach dem Prinzip der Spannungsverstärkung an einem Operationsverstärker ⁽⁹⁵⁾, dargestellt in Abbildung (III.5), wobei der Elektrolytwiderstand R_x den

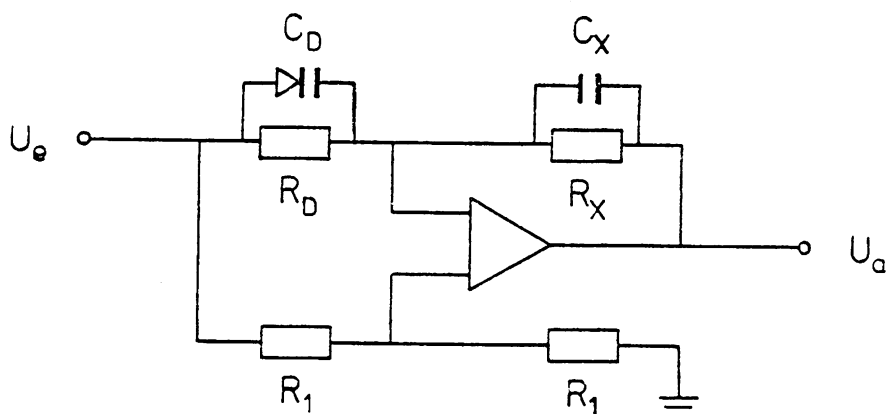


Abb. (III.5) :

Prinzipschaltbild der linearen Brücke mit Operationsverstärker.

Rückkopplungswiderstand bildet.

Der Operationsverstärker ist Teil einer Brückenschaltung mit dem aus zwei identischen Widerständen R_1 gebildeten Referenzzweig, R_D ist ein einstellbarer Dekadenwiderstand (ESI, Typ 1464, 6 Dekaden von 1Ω bis $1 M\Omega$). Die Eingangsspannung U_e ist eine sinusförmige Wechselspannung zwischen 0 und 2 V mit einer festen Frequenz von 5 kHz, so daß für die gesamte Schaltung mit Phasengleichrichter und Verstärker, deren Blockschaltbild in Abb. (III.6) dargestellt ist, Zeitkonstanten von 1 und 10 ms (umschaltbar) gegeben sind.

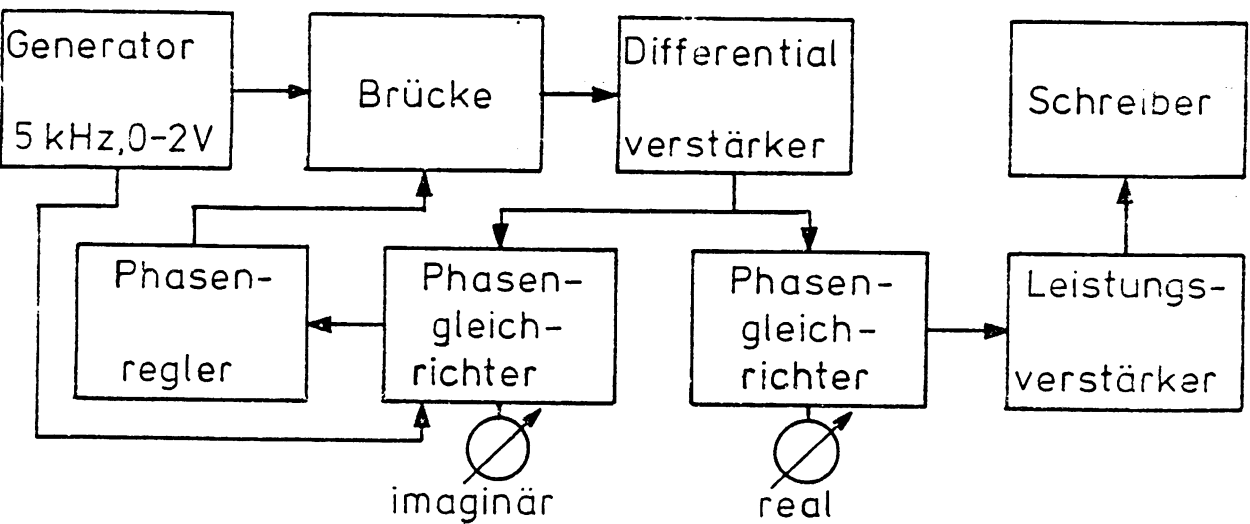


Abb. (III.6) :

Blockschaltbild der Leitfähigkeitsmeßanlage.

Sie sind damit bis zu hundertmal kleiner als die Mischungszeit und haben somit keinen Einfluß auf das Meßsignal.

Gemäß Abbildung (III.5) gilt

$$U_a = - \frac{1}{2} U_e \left[\frac{Z_x}{Z_D} - 1 \right], \quad (3.4)$$

wenn die beiden Widerstände R_1 im Referenzzweig mit ausreichender Genauigkeit ($< 0,001 \%$) übereinstimmen.

Z_x ist die Impedanz der Elektrolytlösung und Z_D die der Vergleichswiderstandsdekade.

Nach Gleichung (3.4) ist sowohl ein Abgleichsverfahren mit $U_a = 0$ und $Z_x = Z_D$ für statische Messungen, als auch ein direktes Verfahren möglich, wobei bei konstantem Z_D die

Ausgangsspannung U_a der Impedanz der Elektrolytlösung proportional ist.

Das Ersatzschaltbild der Elektrolytimpedanz aus Widerstand R , Serienkapazität C_s und Parallelkapazität C_p (III.7a)

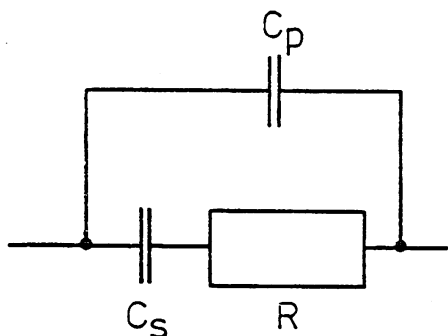


Abb. (III.7a) :
Ersatzschaltbild der
Elektrolytimpedanz.

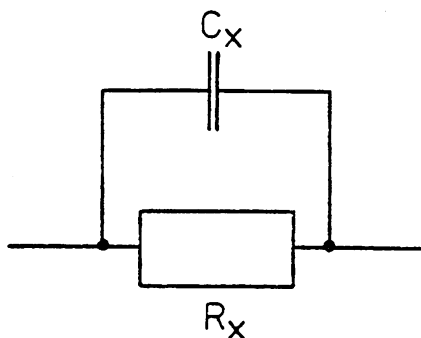


Abb. (III.7b) :
Transformiertes Schaltbild
ohne Serienkapazität.

kann in eine Parallelschaltung aus R_x und C_x transformiert werden (Abb. III.7b).

Mit

$$R_x = R(1+k^2); \quad C_x = C_p \left(1 + \frac{C_s}{C_p} \cdot \frac{k^2}{1+k^2}\right); \quad k = \frac{1}{\omega R C_s} \quad (3.5)$$

gilt für die Elektrolytimpedanz Z_x :

$$Z_x = \frac{R_x - i\omega R_x^2 C_x}{1 + \omega^2 R_x^2 C_x^2}, \quad (3.6)$$

wobei ω die Kreisfrequenz der Wechselspannung ist.

Mit der Vergleichsimpedanz Z_D - bestehend aus Dekadenwiderstand R_D und paralleler Kapazität C_D - gilt für U_a

$$U_a = -\frac{1}{2} U_e \left(\frac{R_x}{R_D} \cdot \frac{1 + \omega^2 C_x R_x C_D R_D}{1 + \omega^2 C_x^2 R_x^2} - i \frac{R_x}{R_D} \omega \frac{C_D R_D - C_x R_x}{1 + \omega^2 C_x^2 R_x^2} - 1 \right). \quad (3.7)$$

Die Kapazität C_D wird in dieser Schaltung durch drei parallel geschaltete Kapazitätsdioden (Typ BB 113) realisiert. Bei diesen Kapazitätsdioden ist die Kapazität von

der an der Diode anliegenden Gleichspannung U_R gemäß

$$C = A \cdot \exp(-B \cdot U_R) \quad (3.8)$$

abhängig, wie Abbildung (III.8) zeigt.

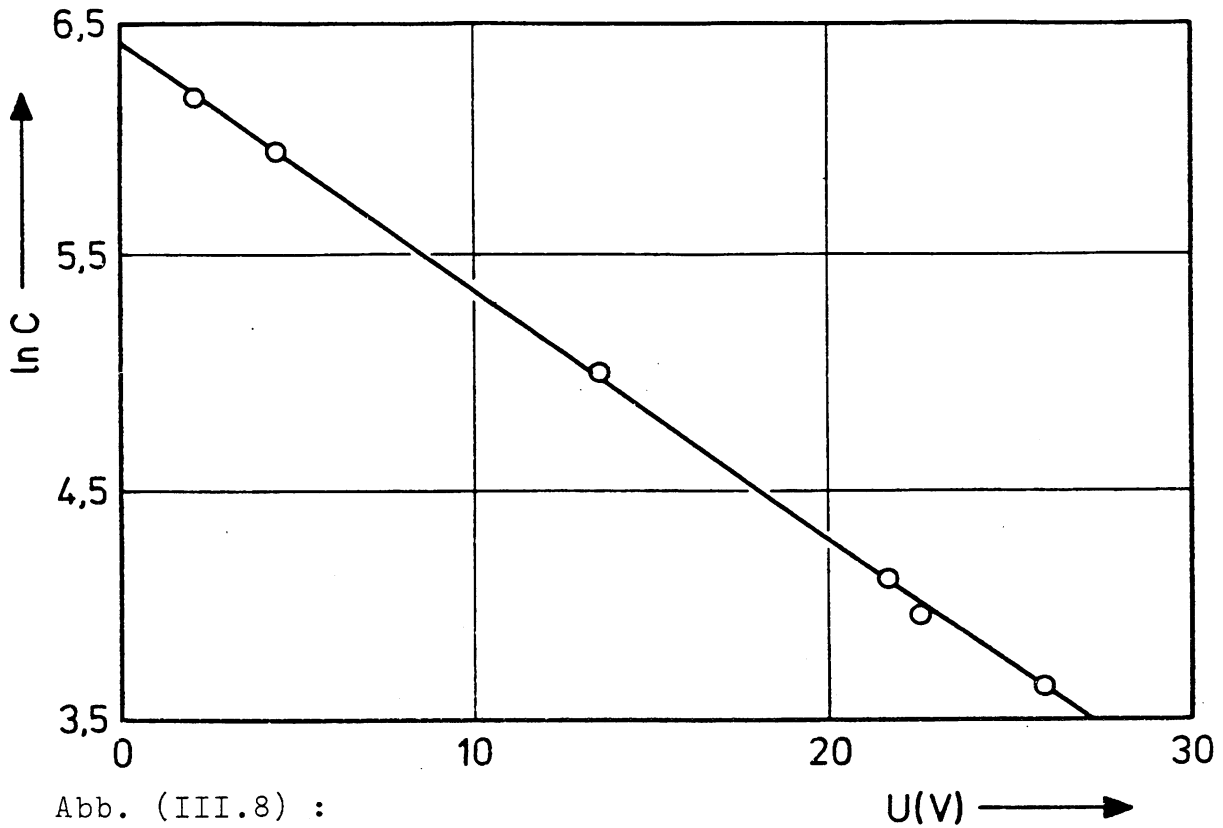


Abb. (III.8) :
 $\ln C = f(U)$ für die Kapazitätsdioden des Phasenreglers.

Die Regelspannung U_R wird in einer Regelschaltung mit einem Phasenkomparator so eingestellt, daß die Phasenverschiebung zwischen Eingangsspannung U_e und Ausgangsspannung U_a minimal wird. Der Gleichstromregelkreis der Kapazitätsdiode und der Wechselstromkreis der Meßbrücke müssen durch ein Netzwerk aus Kapazitäten (10 pF) und Widerständen (22 M Ω) entkoppelt werden.

Mit Hilfe eines Drehkondensators, der parallel zu Z_x liegt, können die Kapazitäten C_D und C_x so eingestellt werden, daß die Spannung U_R in der Mitte des Regelbereiches liegt und somit ein automatischer Kapazitätsabgleich nach beiden Seiten hin möglich ist.

Für den kapazitiven Abgleich gilt:

$$C_D = C_x \cdot \frac{R_x}{R_D} \quad (3.9a)$$

und

$$U_a = - \frac{1}{2} U_e \left(\frac{R_x}{R_D} - 1 \right). \quad (3.9b)$$

Aus Gleichung (3.9a) ist ersichtlich, daß ein einmaliger konstanter Abgleich der Brücke vor der Messung nicht ausreicht, da C_D nicht nur von C_x , sondern auch von dem variablen Verhältnis R_x/R_D abhängt. Im Realfall ist wegen der nicht völlig abblockbaren Regelspannung der Kapazitätsdiode und der hohen Kapazitäten der Meßzelle gegen Erde die Abhängigkeit der Ausgangsspannung U_a vom Widerstand R_x nicht exakt linear, wie bei Eichmessungen an KCl-Lösungen über einen extrem weiten Widerstandsbereich festgestellt werden kann, Abb. (III.9).

Hierzu wurde bei beliebigen KCl-Lösungen im Abgleichsverfahren der Widerstand R_{KCl} bestimmt und dann für verschiedene Dekadenwiderstände R_M die Ausgangsspannung U_a gemessen. Für die konstante Eingangsspannung gilt:
 $U_e = 0,1 \text{ V}$; $f = 5 \text{ kHz}$. Die Auswertung der Messungen erfolgt dann als $R = f(U_a)$ mit konstantem R_M als Parameter.

Bei kleinen Widerstandswerten ($R < 1 \text{ k}\Omega$) und kleinen Frequenzen ($< 2 \text{ kHz}$) ist darüberhinaus der Koeffizient k (Gl. 3.5) nicht mehr vernachlässigbar klein, da C_s wegen der nicht platinieren Elektroden mit etwa 200 pF nicht sehr groß ist. Da aber die Widerstände der Reaktionslösungen meist über $10 \text{ k}\Omega$ liegen und ihre Änderungen maximal 10% des in Abbildung (III.9) dargestellten Intervalls ausmachen, kann mit einer ausreichenden Genauigkeit von $0,5 \%$ ein linearer Zusammenhang vorausgesetzt werden.

Bei höher konzentrierten Elektrolytlösungen kann ein Widerstand von $5 \text{ k}\Omega$ in Serie zur Meßzelle geschaltet werden, um den gesamten Widerstand in einem besser meßbaren Bereich zu legen, während bei hohen Elektrolytwiderständen ($R > 100 \text{ k}\Omega$) ein Parallelwiderstand von $100 \text{ k}\Omega$ zugeschaltet werden kann. Das Meßsignal U_a wird nach Zwischenverstärkung in einem Phasengleichrichter gleichgerichtet und im Endverstärker (Linearität $0,1 \%$) auf einen Wert im Bereich von $\pm 2 \text{ V}$ verstärkt (Abb. III.6). Je nach Reaktionsgeschwindigkeit

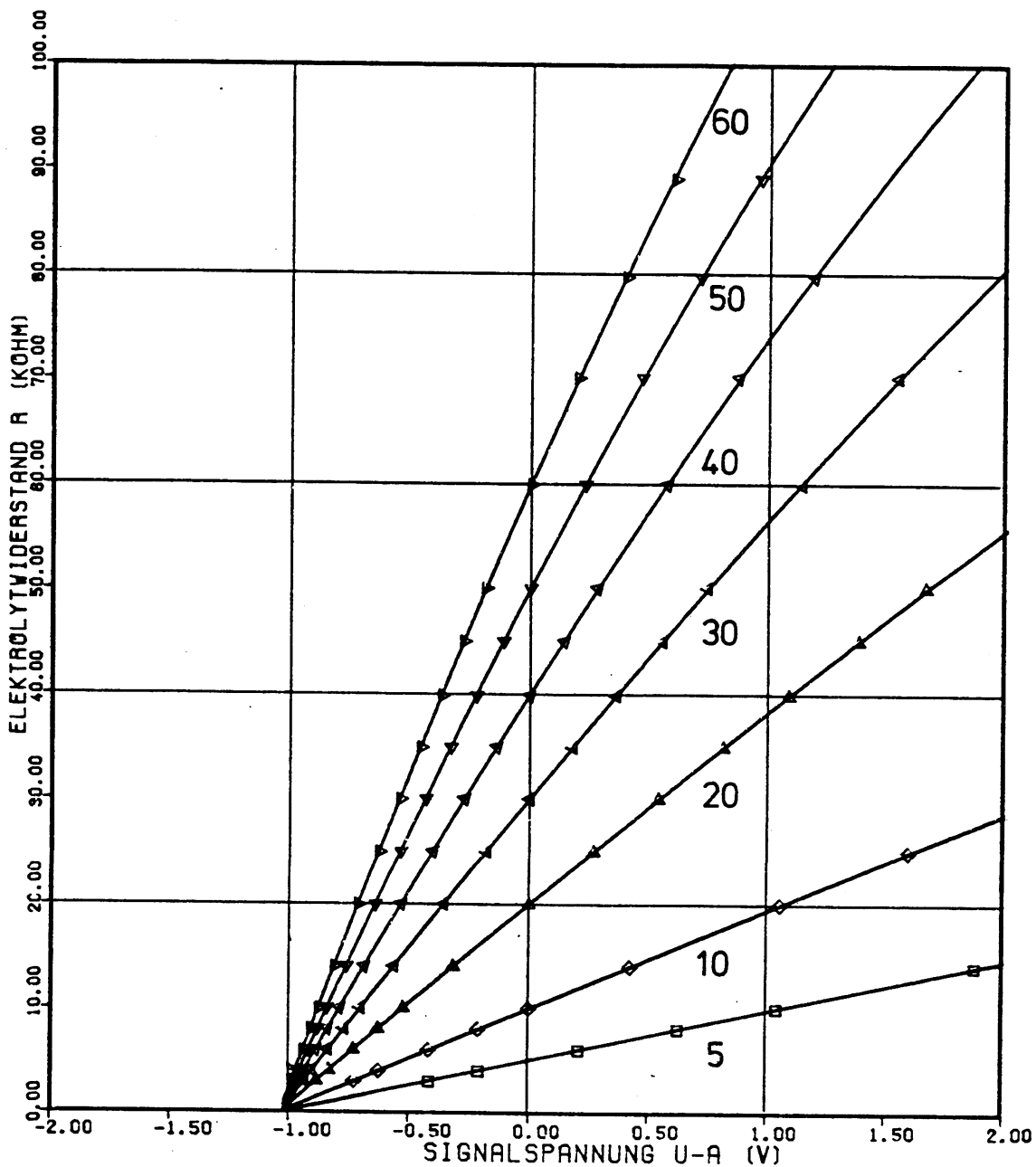


Abb. (III.9) :

$R(\text{KCl}) = f(U_a)$ bei 25°C . Scharparameter ist der Dekadenwiderstand $R_M/k\Omega$.

wird als Aufzeichnungsgerät ein UV-Lichtstrahl-galvanometer-schreiber (Typ 5-127 der Firma Bell u. Howell mit einem Galvanometer Typ: 7-325, Zeitkonstante $t = 1 \text{ ms}$, $v\text{-max} = 2 \text{ m/s}$, Meßbereich: $\pm 6 \text{ V}$) oder ein x-t-Schreiber (Servogor,

Typ RE 536, $t = 500 \text{ ms}$, $v\text{-max} = 10 \text{ cm/s}$, Meßbereich = $\pm 1 \text{ V}$) verwendet. Die Nulllinie liegt bei beiden Geräten in der Papiermitte.

III.2.3.1 Durchführung der kinetischen Messungen

Nach Spülen mit gereinigtem Stickstoff wird die trockene Meßzelle mit 50 ml verdünnter Natronlauge geeigneter Konzentration - hergestellt aus NaOH-pH und dreifach destilliertem kohlendioxid- und sauerstofffreiem Wasser - gefüllt und thermostatisiert.

Im Einspritzapparat wird die Spritze mit der organischen Esterlösung gefüllt und gespannt. Die Menge an Ester liegt zwischen 10 und 40 % der NaOH-Menge.

Nach Einschalten des Vibromischers und Abgleich der Brücke wird der Anfangswiderstand R_0 abgelesen. Danach wird die Brücke auf den Widerstandswert, der nach etwa einer Halbwertszeit zu erwarten ist, verstimmt, um die Brückenschaltung möglichst symmetrisch zu betreiben. Das sich einstellende konstante Signal hat den Wert U_0 . Nach Auslösen des Pa-piervorschubs und der Estereinspritzung läuft die Reaktion ab. Sie wird abgebrochen, wenn keine sichtbare Widerstandsänderung mehr auftritt. Dies entspricht dem Signalwert U_∞ . Der Abgleich der Brücke liefert den Widerstand R_∞ nach Verbrauch des Esters. Anschließend wird eine Leitfähigkeits-titration im Abgleichverfahren nach bekannter Vorschrift⁽⁸⁷⁾ durchgeführt. Der Äquivalenzpunkt liefert den Widerstands-wert R_a und den Basenüberschuß ($c_{\text{OH}^-} - c_E$).

Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen R_x und U_a kann R_x nach

$$R_x(t) = U_a(t) \cdot \frac{R_\infty - R_0}{U_\infty - U_0} + \frac{R_0 \cdot U_\infty - R_\infty \cdot U_0}{U_\infty - U_0} \quad (3.10)$$

aus den, dem Schreiberdiagramm entnommenen U_a -Werten berechnet werden.

III.2.3.2 Nichtlineare Kalibrierung der Meßbrücke

Falls die lineare Näherung nicht ausreicht, ist folgende Berechnungsprozedur notwendig.

Da die kinetischen Messungen bei verschiedener Eingangsspannung durchgeführt werden, um die Breite des Schreiberpapiers optimal auszunutzen, ist eine Normierung auf konstante Eingangsspannung notwendig.

Da die Messungen in Abb.(III.9) bei 0,1 V durchgeführt wurden, wird als Normeingangsspannung $U_e^{(n)} = 0,1$ V eingesetzt. In jeweils vier Meßreihen bei verschiedenen Abgleichwiderständen wurde für beide Zeitkonstanten der Verstärkungsfaktor gemessen. Für die normierte Ausgangsspannung ergibt sich:

$$U_a^{(0,1)} = \frac{U_a}{0,004 + 9,960 \cdot U_e} \quad \text{mit } t = 10 \text{ ms.} \quad (3.11)$$

Die Kurven in Abbildung (III.9) sind als Parabeln

$$R = A_0 + A_1 \cdot U_a^{(0,1)} + A_2 \cdot (U_a^{(0,1)})^2 \quad (3.12)$$

darstellbar.

Die Koeffizienten A_0 , A_1 und A_2 selbst sind abhängig vom Abgleichwiderstand R_M mit folgenden Bedingungen

$$A_0 = R_M \quad (\text{unabhängig von der Zeitkonstante}) \quad (3.13a)$$

$$A_1 = -0,029 + 0,974 \cdot R_M - 0,00161 \cdot R_M^2, \quad t = 10 \text{ ms} \quad (3.13b)$$

$$A_2 = -0,0076 + 0,0045 R_M - 0,00156 R_M^2, \quad t = 10 \text{ ms.} \quad (3.13c)$$

Für die Zeitkonstante $t = 1$ ms gelten analoge Gleichungen mit etwas größerer Streuung.

Es werden nun bei vorgegebenem Mittenwiderstand R_M die drei Koeffizienten A_0 , A_1 und A_2 nach 3.13 bestimmt. Danach wird mit der bekannten Eingangsspannung U_e nach (3.11) für die einzelnen Meßpunkte $U_a^{(0,1)}(t)$ berechnet und hiermit der Elektrolytwiderstand R nach Gleichung 3.12 bestimmt.

III.2.4 Vergleich der Apparatur mit in der Literatur beschriebenen Anlagen

Die Vorzüge der entwickelten Meßbrücke lassen sich beim Vergleich mit schon beschriebenen Anlagen erkennen.

Zwei Meßprinzipien - Messung des Widerstandes im Abgleichpunkt einer Brückenschaltung oder direkte Messung einer vom Widerstand abhängigen Signalspannung - sind vorherrschend.

III.2.4.1 Messungen im Abgleich einer Brückenschaltung

Die klassische Brückenschaltung ⁽⁹⁶⁾ nach Kohlrausch zur statischen Messung von Elektrolytwiderständen und für sehr langsame Reaktionskinetiken ^(34,97) mit manuellem Einstellen des Vergleichswiderstandes und dem Abgleich aller Kapazitäten ist bei sich zeitlich rasch verändernden Impedanzen nicht mehr anwendbar. Bei Verringerung der Meßgenauigkeit kann auf den langwierigen Kapazitätsabgleich verzichtet werden. Mit dieser - auch in III.1 beschriebenen - Methode wurden die in loc.cit. ^(34,73,91) angegebenen Daten erhalten. Die automatische Nullpunkteinstellung mit einem motorgeführten Potentiometer ⁽⁹⁸⁾ oder das automatische Weitschalten einer Dekade ⁽⁹⁹⁾ nach Nulldurchgang des Brückensignals sind nur in einem kleinen Widerstandsintervall oder mit geringer Auflösung möglich. Über die Schwierigkeiten mit der optimalen Dämpfungseinstellung des Servomotors wird bei Olsen ⁽¹⁰⁰⁾ berichtet. Die an gleicher Stelle beschriebene Spannungsteilerschaltung liefert nur innerhalb einer Genauigkeit von 2 % eine lineare Funktion zwischen Elektrolytwiderstand bzw. dessen Kehrwert und dem Meßsignal. Darüberhinaus ist bei diesen Methoden ein kapazitiver Abgleich der Elektrolytimpedanz nicht oder nur unvollkommen möglich.

III.2.4.2 Messung eines widerstandsproportionalen Signals

Wird dagegen die Kohlrauschbrücke ohne Nullabgleich ⁽⁹²⁾ betrieben, macht sich die Nicht-Linearität des Brückensignals in Abhängigkeit vom Elektrolytwiderstand störend be-

merkbar. Bei sehr großen Verstimmungen ist die Funktion $U_a = f(R)$ sehr flach. Da aber gerade die Änderung der Widerstandswerte am Ende der untersuchten Reaktion sehr klein ist, reicht die Auflösung der Kurve in diesem Bereich nicht aus, wenn man sich nicht auf Widerstandsänderungen im kleinen linearen Bereich beschränkt⁽¹⁰¹⁾. Basierend auf einem Operationsverstärker ohne Brückenschaltung sind in der Literatur Apparaturen beschrieben. Alle diese Apparaturen benutzen anstelle eines sinusförmigen Signals ein Rechtecksignal. Johnson und Enke⁽¹⁰²⁾ messen den integralen Strom, der am Ende eines \pm -Rechteck-Spannungssignals mit gleichem Betrag der Amplituden durch die Meßzelle geflossen ist und finden, daß dieser Strom unter bestimmten Voraussetzungen der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung proportional ist. Die Voraussetzung besagt, daß die Pulsdauer τ sehr viel kleiner sein muß als das Produkt $R \cdot C_s$ (Abb. III.7a). Die Linearität ist dann nicht mehr gegeben, wenn der Widerstand R oder die Kapazität C_s oder beide sehr klein sind. Die erste Bedingung ist zwar bei den hier untersuchten schnellen Reaktionen immer gegeben ($R > 1 \text{ k}\Omega$), aber C_s ist nur durch Platinieren und Vergrößern der Elektrodenoberfläche zu erhöhen, was aber auch die Adsorption von Ionen begünstigt. Daum und Nelson⁽¹⁰³⁾ beschreiten den umgekehrten Weg und messen die Spannung nach Durchlauf eines bipolaren Rechteckimpulses. Die Spannung oder ihr Integral über die Pulszeit sind dann lineare Funktionen des Widerstandes R , wenn R klein und die Parallelkapazität C_p sehr klein sind. So darf bei einer Linearitätsabweichung von 0,2 % und einem Widerstand bis 100 k Ω die Parallelkapazität C_p nicht größer als 2 pF sein. Diese Bedingung ist ebenfalls nicht leicht zu erfüllen.

Knipe, McLean und Tranter⁽¹⁰⁴⁾ benutzen das Verstärkungsverhältnis des Operationsverstärkers $R_f/R_x = R_f \cdot G_x$ und erhalten auch hier unter einschränkenden Bedingungen für die Kapazitäten und Widerstände eine lineare Beziehung zwischen Ausgangssignal und Leitwert G_x . Alle drei Anlagen zeigen innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Näherungen eine sehr gute lineare Abhängigkeit zwischen Meßsignal und Elektrolytwiderstand bzw. dessen Kehrwert.

Im Vergleich zu den zitierten Anlagen besitzt die hier entwickelte Meßbrücke den Vorteil einer sehr schnellen und exakten Messung von zeitlich veränderlichen Widerständen gegenüber den Methoden mit Brückenabgleich, gegenüber den direkt messenden Methoden den Vorteil der einfacheren Normierung und der statischen Messung mit der durch die Genauigkeit der Dekade gegebenen exakten Nulleinstellung des Meßsignals.

III.3 STOPPED-FLOW APPARATUR FÜR REAKTIONEN MIT GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN $k \geq 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Für Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten $k \geq 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist auch bei Verkleinerung der Konzentrationen die Mischungszeit der in Abschnitt III.2 beschriebenen Anlage zu groß. Eine Verringerung der Basenkonzentration ist nicht beliebig möglich. Die Untergrenze wird mit $c_{\text{OH}^-} = 10^{-5} \text{ mol/l}$ angesetzt, was einer hundertfachen Hydroxylionenkonzentration gegenüber der in neutralem Wasser entspricht. Darüberhinaus ist die exakte Bestimmung und die Konstanthaltung solch kleiner Konzentrationen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Über die Herstellung alkalischer Lösungen kleiner Konzentration wird in Abschnitt V.1 berichtet.

III.3.1 Die Stopped-Flow-Apparatur

Zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit Halbwertszeiten unter 0,1 s wurde deshalb eine Stopped-Flow-Anlage, Modell D 110 der Firma Durrum, eingesetzt. Das käufliche Gerät, dessen Funktionsweise in Abb. (III.10) dargestellt ist, verfügt über eine spektrophotometrische Meßanordnung im Wellenlängenbereich 180 bis 750 nm mit Prisma (180-300) und Gitter (300-750)-Monochromator (Dispersion 3 nm/mm für Gitter), einem linearen (Druchlässigkeit) und einem logarithmischen Verstärker (Extinktion); beide Verstärker besitzen eine kontinuierliche Nullpunktsunterdrückung zwischen 0 und 100 % und umschaltbare Zeitkonstanten zwischen 0,1 und 50 ms.

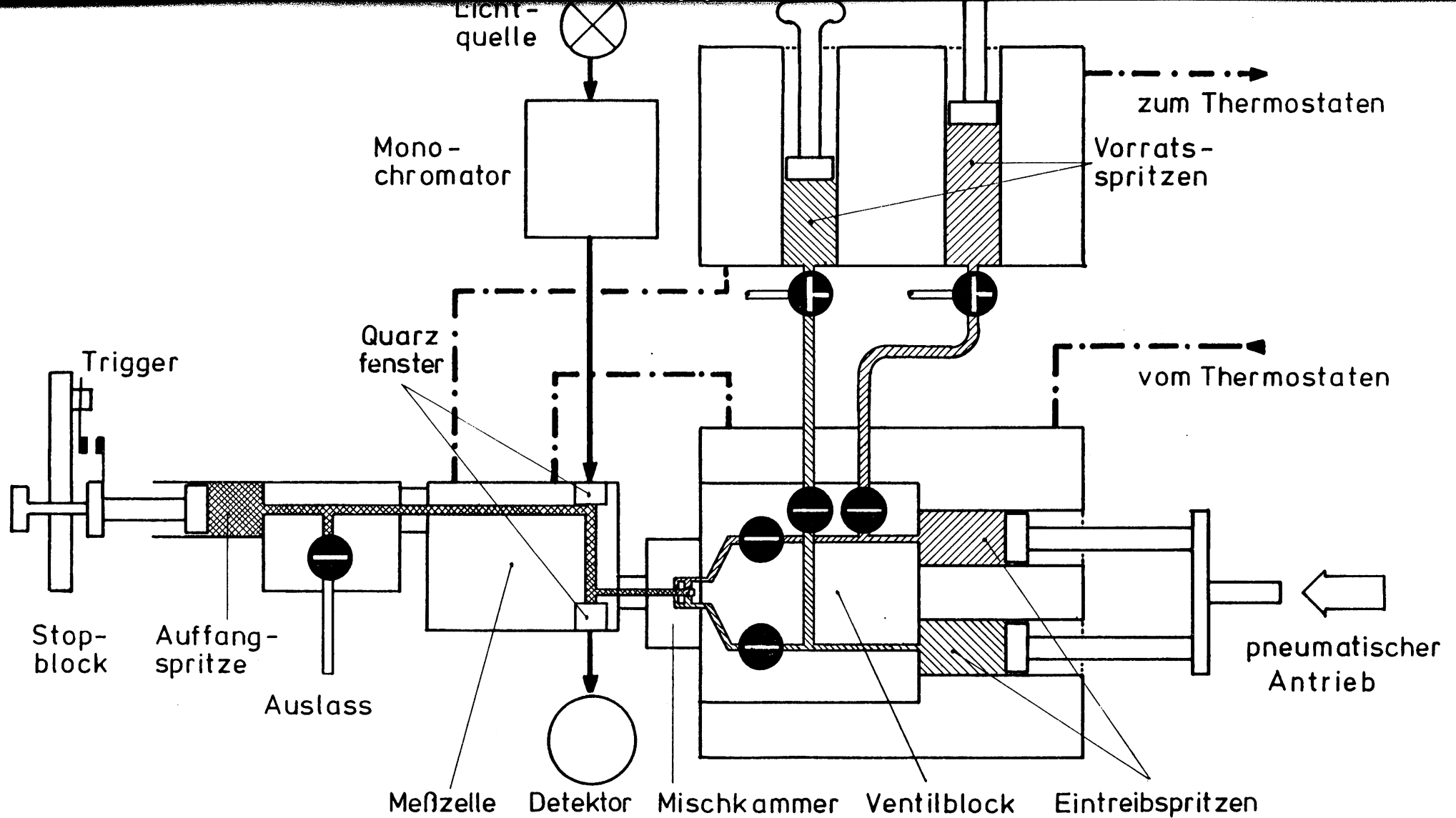


Abb. (III. 10):

Schematische Darstellung der Stopped-Flow-Anlage mit optischer Anzeige.

Aus den zu Beginn dieses Kapitels dargelegten Gründen wurde für dieses Gerät eine Leitfähigkeitsmeßanlage entwickelt. Diese Entwicklung machte weitere Umbauten notwendig, was bei dem, von Gibson ⁽¹⁰⁵⁾ konzipierten modularen Aufbau des Gerätes relativ leicht möglich ist.

Wesentliche Umbauten mußten zur besseren Thermostatisierung der Reaktionslösungen durchgeführt werden, da die mitgelieferte Ausstattung mit Kreiselpumpe, Wärmeaustauscher und nicht-isoliertem Schlauch Temperaturschwankungen von mindestens 0,1 K zuließ. Durch Einsatz eines Thermostaten (20 l) mit Proportionalregelung (Braun, Thermomix 1480) und eingebauter Saug-Druckpumpe (Lauda-Duplex) für das offene Temperierbad der Antriebsspritzen, und unter Verwendung möglichst kurzer, isolierter (Armaflex, 6 mm Wandstärke) Schlauchverbindungen unter Vermeidung langer, abgewinkelter Durchgänge konnte die Temperaturkonstanz auf 0,01 K verbessert werden. Mit in das thermostatisierte System eingebaut sind je eine gasdichte Spritze (Hamilton, 20 ml) für die beiden Reaktionslösungen, die über ein Ventilsystem aus den entsprechenden Vorratsgefäßen gasdicht aufgenommen, vorthermostatisiert und in das Antriebssystem überführt werden können. Die Regelung des Thermostaten erfolgt mit einem Pt-100 Widerstandsthermometer, die Meßtemperatur wird im offenen Bad des Einspritzblocks über einen NTC-Widerstand gemessen.

III.3.2 Rechnerunterstützte Aufnahme der reaktionskinetischen Daten

Die Registrierung der Meßdaten erfolgt mit einem digitalen Speicheroszillographen (Nicolet, Modell 1090), der einen Eingangsverstärker für die Spannungsbereiche 1 bis 400 V besitzt. Der Oszillograph kann im normalen Betrieb vier unabhängige Messungen zu je 1024 Ordinatenwerten im Zeitbereich $5,12 \text{ ms} \leq t \leq 11,9 \text{ d}$ aufnehmen.

Die Koordinaten können direkt vom Bildschirm abgelesen werden, analog auf einem x-y-Schreiber oder punktweise an einem Drucker ausgegeben werden.

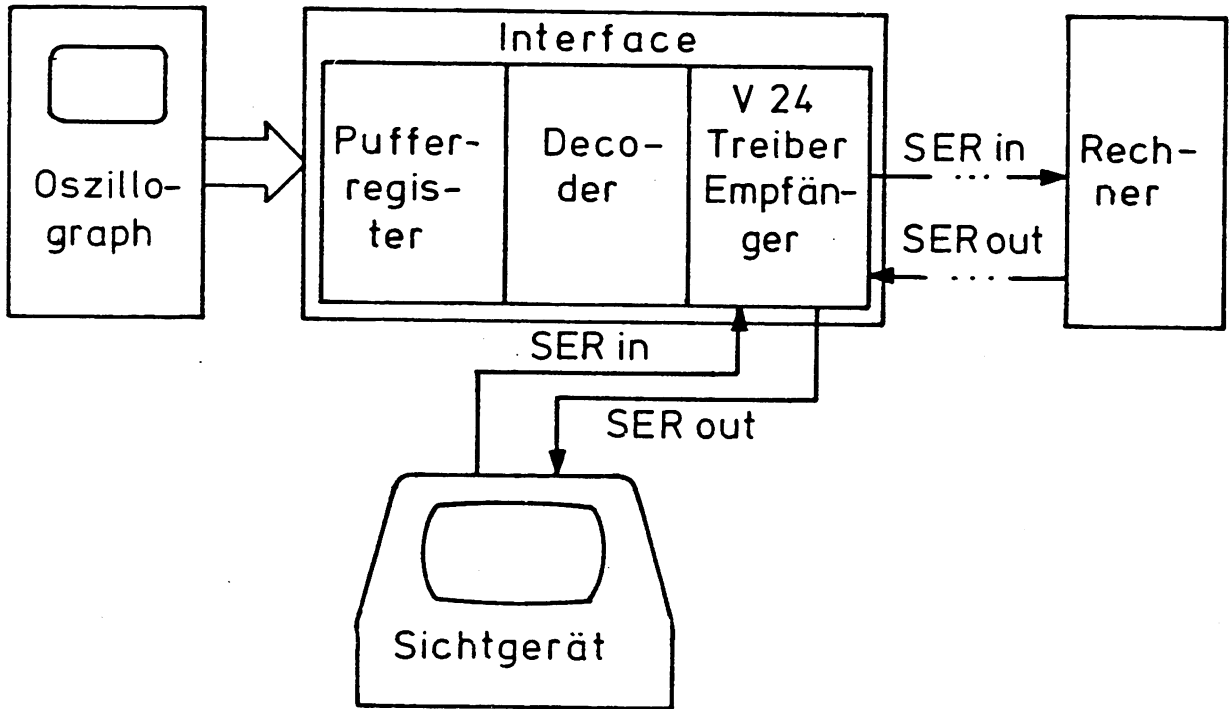


Abb. (III.11) :

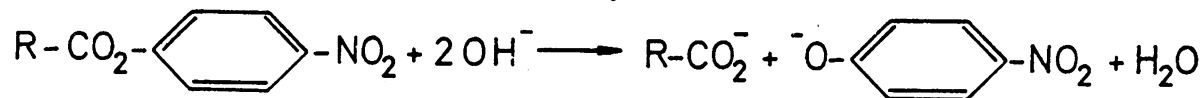
Blockschaltbild des Parallel-Seriell-Wandlers mit V24-Schnittstelle und Sichtgerät.

Über einen 12-Bit Parallel-Seriell-Wandler mit serieller V 24-Schnittstelle, in Abbildung (III.11) als Blockschaltbild angegeben, ist die Meßanlage an einen Prozeßrechner angeschlossen. Die Meßdaten werden in Form von Spannungswerten zu konstanten Zeitintervallen mit Hilfe von Rechnerprogrammen (BASIC) auf die Speicherplatte des Rechners übertragen. Hierbei ist sowohl Einzelspeicherung eines Datensatzes (1024 Punkte) als auch kumulierende Speicherung beliebig vieler Datensätze möglich. Kumulierende Aufnahme mit abschließender Mittelwertbildung verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor \sqrt{N} . Hierbei wird mindestens über 20 Messungen gemittelt. Die Rechenprogramme werden von einem Sichtgerät am Meßplatz aus, das parallel zur Meßapparatur an die V 24-Schnittstelle angeschlossen ist, gesteuert. Die Übertragung des Spannungsbereiches des Oszillographen und der Sweep-Zeit erfolgt automatisch vor Beginn der Datenübertragung, die restlichen Informationen zur Auswertung der kinetischen

Messungen werden über das Sichtgerät eingegeben. Ähnliche On-Line Schaltungen werden auch in der Literatur beschrieben, z.B. ⁽¹⁰⁶⁾. Gegenüber solchen auf der Hardware-Ebene realisierten Schaltungen ist die hier beschriebene Methode vorzuziehen, da durch die Verwendung einer rechnerunabhängigen Sprache Verbesserung und Modifikation der Auswerteprogramme schnell und problemlos durchgeführt werden können.

III.3.3 Die spektroskopische Messung chemischer Reaktionen

Für die Messungen der alkalischen Verseifung Acyl-substituierter Essigsäure-p-Nitrophenylester



wurde das gelieferte optische Meßsystem ohne Modifikationen verwendet. In der Regel wurde der logarithmische Verstärker nicht benutzt, da sich das Intensitätssignal wesentlich einfacher als die Extinktion normieren läßt, und die Berechnung der Extinktion

$$E = \log \left[\frac{(U_{\max} - U_{\min})}{(U - U_{\min})} \right] \quad (3.14)$$

aus den digitalisierten Daten im Laborrechner mit größerer Sicherheit durchgeführt werden kann. U_{\min} ist hierbei das Meßsignal bei unterbrochenem Lichtstrahl und U_{\max} die Spannung für die Absorption des Lösungsmittels.

Es muß dabei durch geeignete Wahl der Konzentration an absorbierender Substanz darauf geachtet werden, daß die Spannungsdifferenz $(U - U_{\min})$ nicht kleiner als 20 % des Wertes $(U_{\max} - U_{\min})$ wird ($E \leq 0,7$), da sonst die Signalauflösung zu einer exakten Bestimmung von E gemäß Gl. (3.14) nicht ausreicht.

Die Spannungswerte U_{\max} und U_{\min} werden durch Justierung der Saugspannung des Photomultipliers oder der Spaltbreite auf $8,0 \leq U_{\max}/V \leq 10,05$ (Reproduzierbarkeit 0,05 V) bzw. $-0,1 \leq U_{\min}/V \leq 0,1$ (Reproduzierbarkeit 0,01 V) eingestellt. Durch lineare Verschiebung der Ausgangsspannung und durch geeignete Wahl des Spannungsbereiches (Übereinstimmung der

Spannungsbereiche auf 0,1 %) kann der dynamische Bereich des Speicheroszillographen möglichst optimal ausgenutzt werden. Der maximale Fehler der nach Gleichung (3.14) berechneten Extinktion beträgt $0,002 \leq \Delta E \leq 0,006$ für $0 \leq E \leq 0,7$, wenn die mittlere Abweichung des Meßsignals $\sigma = 0,005$ V ist.

Die Messungen wurden bei der Wellenlänge $\lambda = 407$ nm (E_{\max} des Anions $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ ⁽²²⁾) durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Ester dient Acetonitril, da es von allen Lösungsmitteln, die mit Wasser vollkommen mischbar und gegen die Reaktionspartner chemisch resistent sind, den zu Wasser nächsten Brechungsindex besitzt ($n_D^{25}(\text{H}_2\text{O}) = 1,3225$ ⁽¹⁰⁷⁾, $n_D^{25}(\text{AN}) = 1,342$ ⁽¹⁰⁷⁾), wodurch die Bildung von Schlieren unterdrückt wird. Störend macht sich die große Dichtedifferenz ($\rho_{25}^4(\text{H}_2\text{O}) = 0,99707$ ⁽¹⁰⁸⁾, $\rho_{25}^4(\text{AN}) = 0,77674$ ⁽¹⁰⁸⁾) bei Meßzeiten über 2 min bemerkbar, da das Acetonitril aus Bereichen des Strömungssystems, die vor dem Punkt völliger Durchmischung liegen, wegen der geringeren Dichte an die höchste Stelle des Kanalsystems im Rohr der Meßküvette strömt und damit eine zweite Phase mit starken Lichtbrechungseffekten im Meßkanal erzeugt. Dieses Phänomen ist nicht durch Absperren der Einspritzblockventile zu beheben. Ein weiterer Artefact bei langen Meßzeiten (> 10 min) ist das langsame Wachsen von Gasblasen in nicht vollständig entgasten Lösungen, verbunden mit drastischen, nicht reproduzierbaren Absorptionsänderungen. Bei kurzen Reaktionszeiten ($t < 30$ s) und bei Verwendung frischer, sorgfältig entgaster Lösungen spielen diese Störungen des Meßvorganges keine Rolle.

Neben dem Vorzug, den Acetonitril als Lösungsmittel für die optische Messung besitzt, kommt noch hinzu, daß die Mischungsenthalpie von Wasser-Acetonitril-Mischungen in der Nähe des reinen Wassers positiv ist ⁽¹⁰⁹⁾, so daß die Reibungswärme der strömenden Flüssigkeit in Mischkammer und Meßzelle zumindest teilweise kompensiert wird.

III.3.4 Die Stopped-Flow-Apparatur mit konduktometrischer Konzentrationsbestimmung

III.3.4.1 Die konduktometrische Stopped-Flow-Meßzelle

Noch stärker als bei der in Abschnitt III.2.1 beschriebenen Meßzelle gilt hier die Forderung, daß die Meßelektroden die Strömung der Flüssigkeit nicht stören dürfen. Entsprechend einer Konstruktion von Wolff⁽¹¹⁰⁾ wurde eine Meßzelle entwickelt - Abb. (III.12), in der zwei Platindrähte

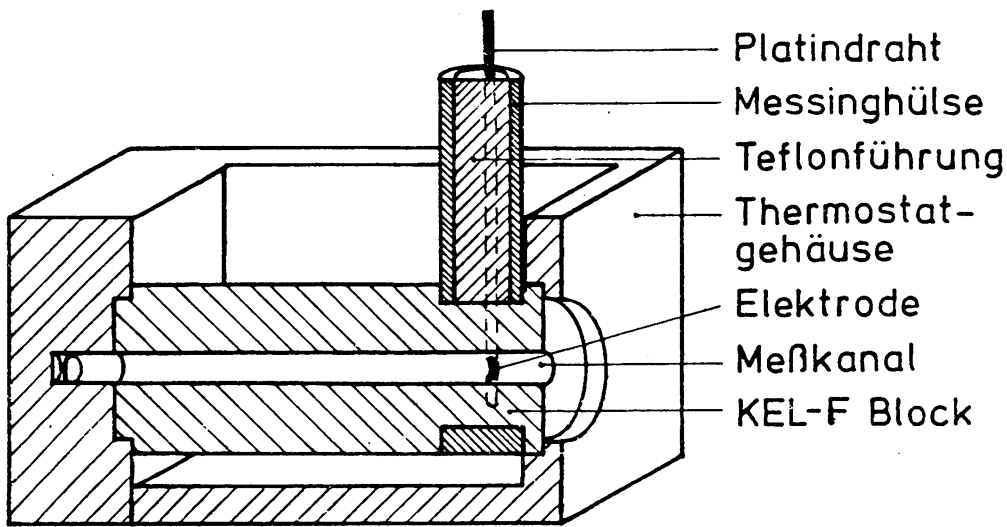


Abb. (III.12) :

Schnittbild der Stopped-Flow-Leitfähigkeitsmeßzelle.

($d = 0,6 \text{ mm}$) parallel im Abstand von $1,8 \text{ mm}$ in einen KEL-F-Block eingepaßt sind. Der Kanal der Meßzelle ($2,0 \text{ mm } \varnothing$) ist senkrecht zur Ebene der beiden Platinelektroden so zwischen den beiden Drähten hindurchgebohrt, daß zwei sich gegenüberliegende, elliptische, in die Kanalwand integrierte Elektroden entstehen. Der KEL-F-Block ist in ein thermostatisierbares Messinggehäuse eingebaut. Die Abmessungen der gesamten Meßzelle sind den gegebenen Maßen der Stopped-Flow-Apparatur angepaßt. Die Elektroden liegen etwa 3 mm hinter dem Ausgang der Mischkammer, so daß die Totzeit der konduktometrischen Anordnung gegenüber der optischen Anlage

nicht vergrößert ist.

Die konduktometrische Meßzelle wird an Stelle der optischen in das Stopped-Flow-Gerät eingebaut.

Die Zellkonstante A wurde durch Messungen mit KCl-Lösungen bei 25°C entsprechend der in Abschnitt III.2.1 beschriebenen Methode bestimmt. Sie hat den Wert

$$A = 5,92 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}.$$

Abbildung (III.13) zeigt die lineare Abhängigkeit des Kehrwertes des gemessenen Widerstandes von der spezifischen Leitfähigkeit im Konzentrationsbereich $10^{-4} \leq c/\text{mol dm}^{-3} < 4 \cdot 10^{-3}$.

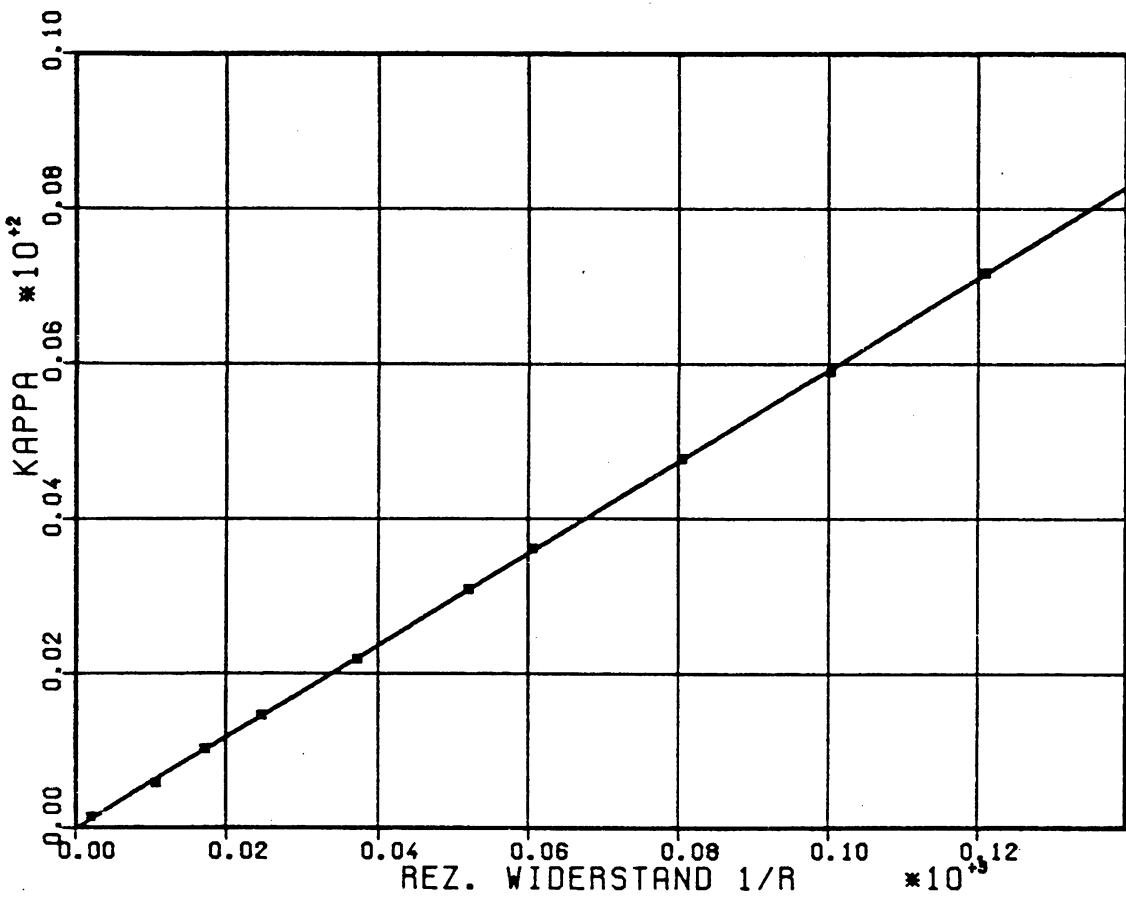


Abb. (III.13) :

$\kappa = f(L)$ für KCl bei 25°C in der Stopped-Flow-Meßzelle.

Über die Thermostatisierung der Spritzen und Vorratsbehälter hinaus ist es unbedingt notwendig, auch die Meßzelle selbst möglichst effektiv zu thermostatisieren. Aus diesem

Grund ist die Wandstärke des KEL-F-Blockes im Bereich der Elektroden nur 1 mm dick. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität ist die Meßzelle von einem Messingkäfig umgeben, der in direktem Kontakt mit dem Thermostatenwasser steht und die Halterung der elektrischen Zuführungen aufnimmt.

Wegen des geringen Flüssigkeitsvolumens zwischen den Elektroden (ca. $6 \cdot 10^{-2}$ ml) kann das elektrische Meßsignal zu einer merklichen Temperaturerhöhung führen, was prinzipiell bei allen miniaturisierten Meßzellen auftritt. So ist bei einer Signalspannung von 2 V und einem Elektrolytwiderstand von 1000Ω im ungünstigsten Fall mit einer Temperaturerhöhung von $0,2 \text{ K s}^{-1}$ zu rechnen, wie auch qualitativ bestätigt werden konnte. Deswegen ist es nötig, bei kleinen Widerständen mit kleinen Signalspannungen zu arbeiten, was besondere Anforderungen an die Präzision der elektrischen Schaltelemente der Meßbrücke stellt.

III.3.4.2 Die Transformator-Brücke

Die kurze Mischungszeit der Stopped-Flow-Anlage ($< 5 \text{ ms}$) erfordert eine hohe Frequenz der Meßspannung, um die elektrische Zeitkonstante möglichst klein zu halten. Da bei Frequenzen oberhalb 10 kHz Operationsverstärker wegen hoher Verluste nicht mehr zufriedenstellend arbeiten, wurde für diese Anlage ein anderes Meßprinzip als das in Abschnitt III.2.3 beschriebene angewandt. Ausgehend von dem bei Hague und Föörd⁽¹¹¹⁾ beschriebenen Prinzip wurde eine Transformatorbrücke entwickelt, deren Prinzipschaltung in Abbildung (III.14) dargestellt ist.

Im Transformator TR1, bestehend aus einer Primär- und zwei Sekundärwicklungen mit gleicher Windungszahl - kapazitätsarm gewickelt für hohe Frequenzen -, induziert eine sinusförmige Wechselspannung U_e ($55 \leq f/\text{kHz} \leq 95$, $0 \leq |U_e|/V \leq 2$) zwei gleich große Spannungen U_x und U_D in den beiden Zweigen 1 und 2.

$$U = U_x = U_D = U^0 \cos(\omega t) \quad (3.15)$$

Die beiden Ströme I_x und I_D , die von den jeweiligen Impedanzen Z_x und Z_D nach

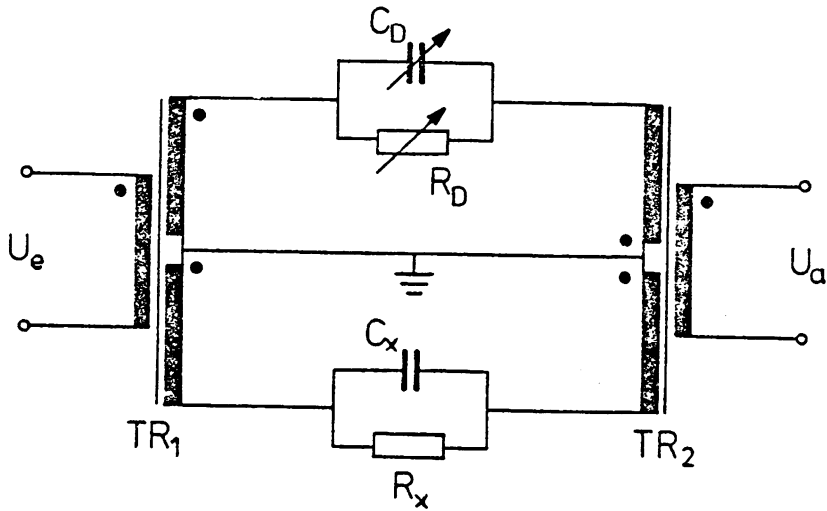


Abb. (III.14) :
Prinzipschaltbild der Transformatorbrücke.

$$I_D = U^0 / |Z_D| \cdot (\sin \omega t + \phi_D) \quad (3.16a)$$

$$I_X = U^0 / |Z_X| \cdot (\sin \omega t + \phi_X) \quad (3.16b)$$

abhängen, erzeugen im Transformator TR2, der spiegelbildlich identisch zu TR1 ist mit der Ausnahme, daß die beiden Primärwicklungen entgegengesetzte Windungsrichtung haben, einen resultierenden magnetischen Fluß, der eine proportionale Ausgangsspannung U induziert.

$$U = k \cdot (I_D - I_X) \quad (3.17)$$

Mit den beiden Phasenverschiebungen

$$\text{tg } \phi_D = -R_D \cdot \omega \cdot C_D \quad \text{und} \quad \text{tg } \phi_X = -R_X \cdot \omega \cdot C_X \quad (3.18)$$

und mit

$$G_x = 1/|Z_x|, \quad G_D = 1/|Z_D| \quad \text{und} \quad (3.19)$$

$$G = \frac{\sqrt{1+R^2\omega^2C^2}}{R}$$

gilt:

$$U = k \cdot U^0 \left[G_D \cdot \sin(\omega t + \arctg(R_D \omega C_D)) - G_x \cdot \sin(\omega t + \arctg(R_x \omega C_x)) \right]. \quad (3.20)$$

In einer analogen Schaltung zum linearen Operationsverstärker (III.2.1) wird auch hier die Phasenverschiebung der beiden Ströme in einer Regelschaltung über Kapazitätsdioden automatisch auf einen minimalen Wert gesteuert.

Für die exakte Abstimmung gilt:

$$R_x C_x = R_D C_D. \quad (3.21)$$

Mit Phasenabgleich vereinfacht sich Gleichung (3.20) zu

$$U = k \cdot U^0 (G_D - G_x) \cdot \sin(\omega t + \phi) = k \cdot U^0 \sqrt{1+R^2\omega^2C^2} \left(\frac{1}{R_D} - \frac{1}{R_x} \right) \sin(\omega t + \phi). \quad (3.22)$$

Die Schaltung wird vervollständigt durch Frequenzgenerator, Vorverstärker, Phasengleichrichter und Endverstärker, wie in Abb. (III.15) dargestellt ist.

Im amplitudengeregelten Generator werden sinusförmige Wechselspannungen, zwischen 0 und 0,2 V bzw. 0 und 2 V kontinuierlich instellbar, mit den Frequenzen 55, 65, 75, 85 und 95 kHz erzeugt. Zur Vermeidung kapazitiver Einstreuungen erfolgen die Frequenz- und die Spannungsumschaltung über Relaischalter.

Der Phasengleichrichter besitzt einen integrierten Hochfrequenzschalter für beide Halbwellen. Das notwendige Steuersignal wird in einer PLL-Schaltung aus der Generatorspannung erzeugt. Imaginärteil und Realteil der Ausgangsspannung werden auf Analogmeßgeräten getrennt angezeigt. Zur Überprüfung der exakten Nullanzeige des Imaginärteils kann der kapazitive Abgleich manuell mit Drehkondensatoren durchgeführt werden.

Im Endverstärker wird das Gleichspannungssignal des Realteils verstärkt ($-12 \leq U_e/V \leq +12$). Zur Vermeidung gegenseitiger Störungen sind die einzelnen Baugruppen der Hochfrequenzmeßanlage in Abschirmgehäusen untergebracht.

Gemäß Gleichung (3.22) ist sowohl Brückenabgleich mit $U = 0$ und $1/R_x = 1/R_D$ möglich - auf diese Weise wurden die Leitwerte der KCl-Lösungen bestimmt - als auch der direkte Betrieb mit $|U| = f(1/R_x)$, wenn R_D konstant gehalten wird. In Abb.(III.16) ist die lineare Funktion $U = f(1/R_x)$ (gemessen mit KCl-Lösungen bei 25°C) für verschiedene Dekadenwiderstände gezeigt.

Die Widerstände der Dekade ($1 \leq R_D/\Omega \leq 999999$) sind kapazitäts- und induktionsarme Widerstände für Hochfrequenzanwendungen (Vishay, Typ 1340, mittlere Genauigkeit: 0,005 % bei 1000Ω).

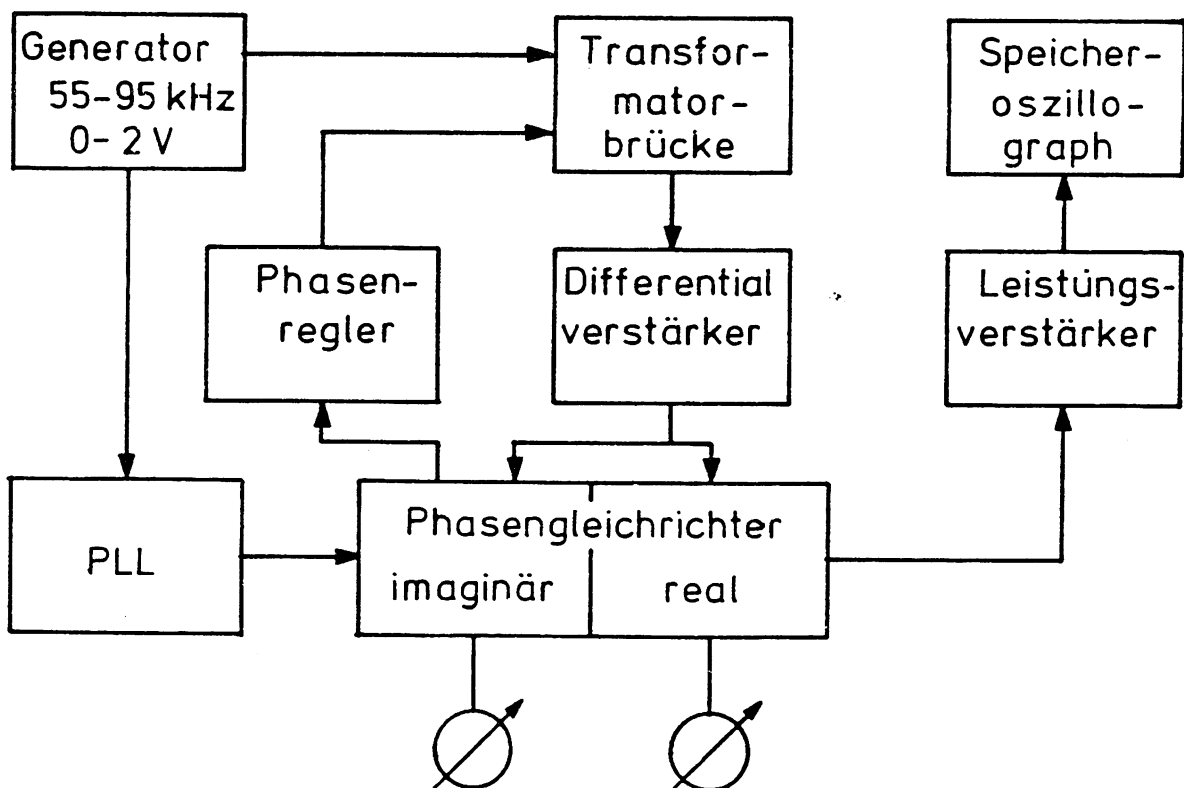


Abb. (III.15) :

Blockschaltbild der Stopped-Flow-Leitfähigkeitsmeßanlage.

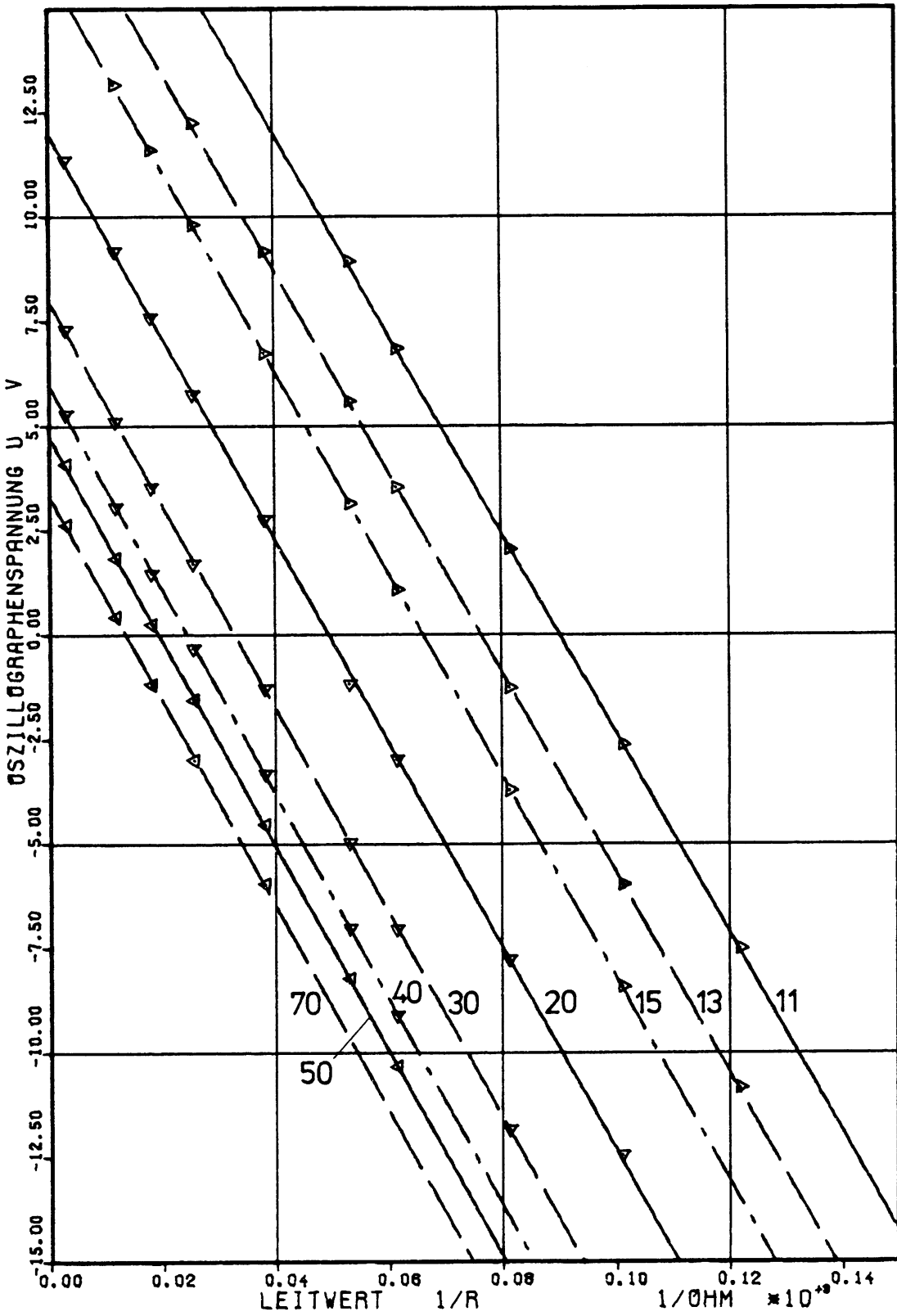


Abb. (III. 16):

$U_a = f(1/R)$ für KCl bei 25°C . Scharparameter ist der Dekadenwiderstand $R_M/k\Omega$.

Die Frequenzabhängigkeit des Elektrolytwiderstandes ist in Abb. (III.17) als Funktion $R_x = f(1/\nu)$ dargestellt.

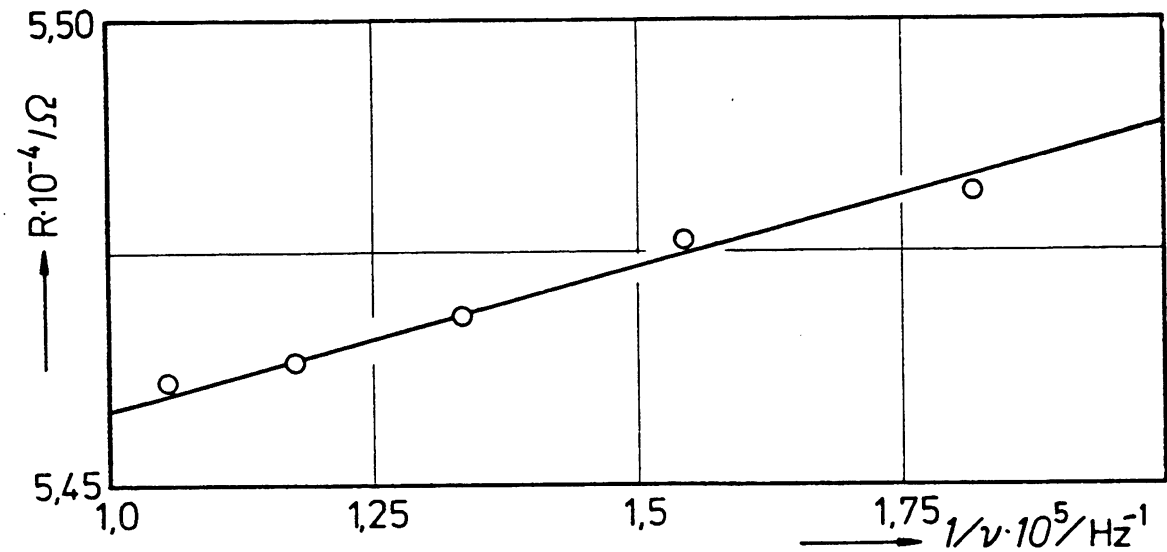


Abb. (III.17) :

$R = f(1/\nu)$ für KCl bei 25°C in der Stopped-Flow-Meßzelle.

Die Auftragungen zeigen normales Frequenzverhalten bis 95 kHz. Die Zeitkonstante des gesamten Meßsystems liegt bei 0,1 ms und damit ausreichend unter der Mischungszeit der Stopped-Flow-Apparatur.

III.3.4.3 Anmerkungen zur Entwicklung und zur Verwendung der konduktometrischen Meßmethode in Stopped-Flow-Apparaturen

Die beiden hauptsächlichen Meßmethoden der Strömungs- und der Stopped-Flow-Technik waren schon seit Beginn die optische und die konduktometrische Methode. Von diesen beiden wurde die optische Meßanordnung bisher bevorzugt benutzt, da einerseits der Bau eines Spektrophotometers aus industriell gefertigten Bauteilen mit keinen großen Schwierigkeiten verbunden ist und auch die Anforderungen an die Thermostatisierung nicht hoch sind, und andererseits sich das Einsatzgebiet solcher Meßanlagen auf das Gebiet der Enzymkinetik verlagert hat, wo eine konduktometrische Messung nicht möglich ist. So sind in dem ausführlichen Buch von Hiromi⁽¹¹²⁾, in dem viele wichtige Angaben zur Stopped-Flow-Methode zu finden sind, nur einige spärliche und nicht

aktuelle Angaben zur Leitfähigkeitsmessung gemacht. Aus dem gleichen Grund sind alle käuflichen Stopped-Flow-Apparaturen in ihrer Grundausrüstung mit optischer Meßanordnung ausgerüstet.

Dagegen wird keine konduktometrische Meßanlage mit kleiner Zeitkonstante zur Messung schnell veränderlicher Widerstände im Handel angeboten, so daß entsprechende Stopped-Flow-Apparaturen immer spezielle Einzelanfertigungen sind.

Die frühen Anlagen verwenden eine Spannungsteilerschaltung bei konstanter Eingangsspannung ^(113,114) und sind deshalb in ihrer Dynamik und Linearität nicht ausreichend. Auch wurde prinzipiell auf einen kapazitiven Abgleich verzichtet. Weiterhin wurde das Meßsignal in Wheatstonebrücken, das nicht linear vom Elektrolytwiderstand abhängt, zur konduktometrischen Konzentrationsbestimmung verwendet ^(28,115).

Neben weiteren Ausführungen von Leitfähigkeitsmeßanlagen für Stopped-Flow-Apparaturen ^(110,116,117,118) werden auch die in Abschnitt III.3.3 beschriebenen Schaltungen ^(102,103,118), die sich sehr gut zur Messung von schnell veränderlichen Widerständen eignen, mit Erfolg eingesetzt.

Im Vergleich zu den in der Literatur zitierten Anlagen hat die in dieser Arbeit beschriebene Transformatorbrücke den Vorteil der sehr guten Linearität zwischen Meßsignal und Elektrolytleitwert bei automatischer Kapazitätskompensation und der Möglichkeit, Widerstände direkt im Abgleichverfahren zu messen. Hiermit ist die Kalibrierung der Brücke äußerst einfach mit zwei Wertepaaren durchzuführen.

III.3.5 Die Bestimmung des Basenüberschusses bei Reaktionen zweiter Ordnung

Der Basenüberschuß nach beendeter Reaktion wird im Normalfall durch eine, sich an die kinetische Messung anschließende Leitfähigkeitstitration bestimmt. Da diese Methode bei Messungen in der Stopped-Flow-Apparatur nicht durchführbar ist, muß hier der Basenüberschuß aus den Anfangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner bestimmt werden.

Zur Berechnung der Anfangskonzentrationen an Ester, gelöst in Acetonitril AN, und wässriger Base in der Reaktionslösung aus den Stammkonzentrationen $\tilde{m}_{\text{OH}^-}^{\text{St}}$ und $\tilde{m}_{\text{E}}^{\text{St}}$ (mol/kg-Lsg) wurden die Daten der temperaturabhängigen Dichten von H₂O-Acetonitril-Mischungen bei $\theta = 5; 15; 25; 35^\circ\text{C}$ ⁽¹¹⁹⁾ und 20°C ⁽¹²⁰⁾ mit einem Polynom 6. Grades als $\rho = f(X_{\text{AN}})$ angepaßt. Die so erhaltenen sieben Parameter a_i wurden mit $a_i = f(\theta)$

temperaturabhängig als Polynome 2. Grades ausgeglichen.

Zur Konzentrationsbestimmung werden in einem ersten Schritt die sieben Parameter $a_i(\theta_M)$ bei der Meßtemperatur berechnet. Hieraus lassen sich $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\theta_M}(X_{\text{AN}} = 0)$ und $\rho_{\text{AN}}^{\theta_M}(X_{\text{AN}} = 1)$ bestimmen. Mit dem Verhältnis der Volumina der Eintreibrispritzen der Stopped-Flow-Apparatur

$$\xi = v_{\text{H}_2\text{O}}/v_{\text{AN}} \quad (3.26)$$

lautet die Bestimmungsgleichung für den Molenbruch X_{AN}

$$X_{\text{AN}} = \rho_{\text{AN}} / \left[M_{\text{AN}} \cdot (\rho_{\text{AN}}/M_{\text{AN}} + \xi \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}) \right], \quad (3.27)$$

aus dem sich die Dichte ρ^{θ_M} der Reaktionslösung berechnen läßt. M/mol kg⁻¹ ist die Molmasse.

Hiermit ergeben sich schließlich die molaren Anfangskonzentrationen zu

$$c_{\text{OH}^-}^{\circ} = \tilde{m}_{\text{OH}^-}^{\text{St}} \cdot \rho \cdot \xi / (\xi + \rho_{\text{AN}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.28)$$

und

$$c_{\text{E}}^{\circ} = \tilde{m}_{\text{E}}^{\text{St}} \cdot \rho / (1 + \xi \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{AN}}). \quad (3.29)$$

Dieser Ansatz setzt voraus, daß die Dichten der Stammlösungen jeweils gleich den Dichten der reinen Lösungsmittel sind, was bis zu Konzentrationen von $c \leq 10^{-3}$ mol dm⁻³ mit einer maximalen Abweichung von 0,3 ‰ erfüllt ist.

Für Ester mit neutraler Alkoholkomponente ergibt sich hiermit für den Basenüberschuß nach beendeter Reaktion

$$c_{\text{OH}^-}^{\circ} - c_{\text{E}}^{\circ},$$

während für Ester mit saurer Komponente (p-Nitrophenol)
die Größe

$$c_{\text{OH}^-}^{\circ} - 2c_{\text{E}}^{\circ}$$

verwendet werden muß.

KAPITEL IV

FORMALKINETISCHE GRUNDLAGEN DER
MESSMETHODEN

IV.1 DIE INTEGRALEN ZEITGESETZE MIT
KONZENTRATIONSVARIABLEN

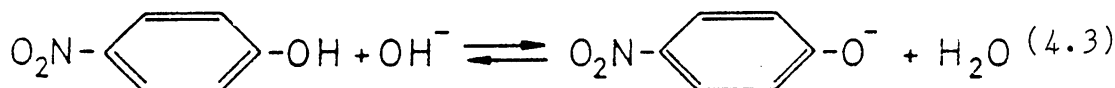
IV.1.1 Die neutrale Hydrolyse der Carbonsäureester ist eine reversible Reaktion 1. Ordnung mit dem integralen Zeitgesetz

$$c_E = c_{E^0} \cdot \left(\frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1}) \cdot t) \right) \quad (4.1)$$

IV.1.2 Die alkalische Hydrolyse ist irreversibel. Für Alkoholgruppen mit $pK_S > 14$ gilt mit $c_{OH^-}^0 > c_E^0$

$$\frac{c_{OH^-}}{c_E} = \frac{c_{OH^-}^0}{c_E^0} \exp \left[(c_{OH^-}^0 - c_E^0) \cdot k \cdot t \right] \quad (4.2)$$

Das p-Nitrophenol dagegen reagiert mit Hydroxylionen nach



mit

$$K_B = \frac{c_{PNOH} \cdot c_{OH^-}}{c_{PNO^-}} \quad ; \quad pK_B = 6,85 \quad (4.4)$$

Die Ionenaktivitätskoeffizienten hebensich in Gl. (4.4) heraus. Der Dissoziationsgrad α

$$\alpha = \frac{c_{PNO^-}}{c_{PNO^-} + c_{PNOH}} = \frac{c_{PNO^-}}{x} \quad (4.5)$$

läßt sich mit der Anfangskonzentration $c_{OH^-}^0$, der Dissoziationskonstante K_B und der aktuellen Konzentration x an Reaktionsprodukt nach der Gleichung (4.6)

$$\alpha = \frac{K_B + c_{OH^-}^0}{2x} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4x(c_{OH^-}^0 - x)}{(K_B + c_{OH^-}^0)^2}} \right) \quad (4.6)$$

berechnen.

Da eine Berücksichtigung des konzentrationsabhängigen Dissoziationsgrades das differentielle Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (c_E^0 - x) \cdot (c_{OH^-}^0 - (1+\alpha) \cdot x) \quad (4.7)$$

nicht mehr elementar lösbar machte, ist es günstiger, eine Abschätzung über die in Gl.(4.6) auftretenden Größen α , x und $c_{OH^-}^0$ durchzuführen. Da der Dissoziationsgrad mit fortschreitender Reaktion abnimmt, reicht die Abschätzung für α^∞ - nach Verbrauch des Esters - aus. Gleichung (4.8) gibt die Mindestanfangskonzentration an Base an, wenn bei vorgegebenem maximalem Verhältnis $\xi_{max} = c_E^0 / c_{OH^-}^0$ der Wert von α_{min}^∞ nicht unterschritten werden soll.

$$c_{OH^-}^0 \geq K_B \frac{\alpha_{min}^\infty}{(1-\xi_{max}) + \alpha_{min}^\infty (\alpha_{min}^\infty \cdot \xi_{max} - 1)} \quad (4.8)$$

Hieraus ergibt sich für das integrale Zeitgesetz:

$$\frac{c_{OH^-}}{c_E} = \frac{c_{OH^-}^0}{c_E^0} \exp\left\{ (c_{OH^-}^0 - (1+\alpha)c_E^0) \cdot k \cdot t \right\} \quad (4.9)$$

Der Bereich, in dem die Konzentrationen der Reaktionspartner frei gewählt werden können, ist durch Gleichung (4.8) bei kleinen und durch die maximal meßbare Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen eingeschränkt.

IV.2 DIE INTEGRALEN ZEITGESETZE MIT PHYSIKALISCHEN VARIABLEN

IV.2.1 Konduktometrische Messung der neutralen Esterhydrolyse

Im Neutralen werden Ester zu Carbonsäure und Alkohol hydrolysiert. Falls die Dissoziationskonstante der Carbonsäure größer als $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ist, werden bei der Reaktion Protonen und Carboxylationen erzeugt, die die elektrische Leitfähigkeit der Lösung im Verlauf der Reaktion erhöhen.

Mit $\kappa_i = \frac{\lambda_i c_i}{1000}$ gilt:

$$\kappa^0 = \kappa_{\text{grund}} \quad t = t_0 \quad (4.9a)$$

$$\kappa(t) = \kappa_{\text{grund}} + \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{Ac}^-} = \kappa_{\text{grund}} + \frac{c_{\text{H}^+}}{1000} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) \quad (4.9b)$$

$$\kappa^\infty = \kappa_{\text{grund}} + \kappa_{\text{H}^+}^\infty + \kappa_{\text{Ac}^-}^\infty = \kappa_{\text{gr}} + \frac{c^0}{1000} (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) \quad t = \infty \quad (4.9c)$$

Als Näherung wird hierbei angenommen, daß sich die Ionen-äquivalentleitfähigkeiten trotz steigender Ionenstärke nicht ändern. κ^0 ist die spezifische Leitfähigkeit zu Beginn, $\kappa(t)$ zu einem beliebigen Zeitpunkt und κ^∞ am Ende der Reaktion.

Mit den Gleichungen (4.9) läßt sich die Gleichung (4.1) unter der Bedingung, daß $k_1 \gg k_{-1}$ ist, als

$$(\kappa^\infty - \kappa) = (\kappa^\infty - \kappa^0) \exp(-kt) \quad (4.10)$$

ausdrücken. Der Beitrag der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der nicht vollständigen Säuredissoziation zum vollständig entwickelten integralen Zeitgesetz wurde bei dem Trifluoroessigsäureäthylester berechnet ⁽¹²¹⁾. Er liegt weit unterhalb der Fehlergrenze.

IV.2.2 Die konduktometrische Messung der alkalischen Esterhydrolyse

Für die alkalische Hydrolyse von Carbonsäurederivaten, deren korrespondierende Säure in alkalischem Milieu vollständig und die austretende Gruppe (Alkohol, Phenol oder Amin) nicht dissoziiert sind, gilt mit

$$\kappa^0 = \kappa_{\text{grund}} + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}}{1000} c_{\text{OH}^-}^0 \quad (4.11a)$$

$$\kappa(t) = \kappa_{\text{grund}} + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}}{1000} \cdot c_{\text{OH}^-} + \frac{\lambda_{\text{Ac}^-}}{1000} \cdot x \quad (4.11b)$$

$$\kappa^\infty = \kappa_{\text{grund}} + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}}{1000} \cdot (c_{\text{OH}^-}^0 - c_{\text{E}}^0) + \frac{\lambda_{\text{Ac}^-}}{1000} \cdot c_{\text{E}}^0 \quad (4.11c)$$

$$\kappa^a = \kappa_{\text{grund}} + \frac{\lambda_{\text{Ac}^-}}{1000} \cdot c_{\text{OH}^-}^0 \quad (4.11d)$$

folgender Ausdruck für Gleichung (4.2):

$$\frac{\kappa - \kappa^a}{\kappa - \kappa^\infty} = \frac{\kappa^o - \kappa^a}{\kappa^o - \kappa^\infty} \cdot \exp\left[(c_{OH^o}^o - c_E^o) \cdot k \cdot t\right] \quad (4.12)$$

Der Wert κ^a kann hier zusammen mit dem Basenüberschuß $(c_{OH^o}^o - c_E^o)$ aus einer der kinetischen Messung folgenden Leitfähigkeitstiteration bestimmt werden. Falls die entsprechende Carbonsäure nicht verfügbar ist, kann auch eine Säure mit ähnlicher Anion-Beweglichkeit verwendet werden, da kleine Verschiebungen in κ^a den Wert von k nicht verändern.

Im Fall unvollständig dissoziierter Phenole oder anderer austretender Gruppen muß Gleichung (4.12) modifiziert werden

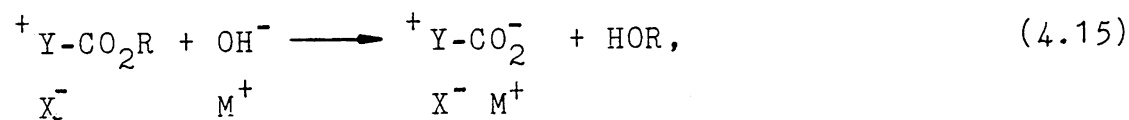
$$\frac{\kappa - \kappa^a}{\kappa - \kappa^\infty} = \frac{\kappa^o - \kappa^a}{\kappa^o - \kappa^\infty} \exp\left[(c_{OH^o}^o - (1+\alpha) c_E^o) \cdot k \cdot t\right] \quad (4.13)$$

wenn für α ein konstanter Wert angenommen wird. Die Größe κ^a ergibt sich aus der Titeration des Basenüberschusses mit einem äquimolaren Gemisch aus Carbonsäure und Phenol.

$$\kappa^a = \kappa_{\text{grund}} + \frac{\lambda_{Ac^-}}{1000} \cdot \frac{c_{OH^o}^o}{1+\alpha} + \frac{\lambda_{\text{Phenolat}}}{1000} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} c_{OH^o}^o \quad (4.14)$$

IV.2.3 Die konduktometrische Messung der alkalischen Hydrolyse positiv geladener Ester.

Positiv geladene Ester verseifen nach



mit dem in Gleichung (4.2) angegebenen integralen Zeitgesetz.

Die Ionenstärke nimmt wegen des gebildeten Zwitterions im Verlauf der Reaktion ab, was in den folgenden Gleichungen unberücksichtigt bleibt. Für die spezifischen Leitfähigkeiten gilt:

$$\kappa^0 = \kappa_{\text{grund}} + \frac{1}{1000} (\lambda_{X^-} \cdot c_E^0 + \lambda_{E^+} \cdot c_E^0 + \lambda_{M^+} \cdot c_{OH^-}^0 + \lambda_{OH^-} \cdot c_{OH^-}^0) \quad (4.16a)$$

$$\kappa^1 = \kappa_{\text{grund}} + \frac{1}{1000} \left[\lambda_{X^-} \cdot c_E^0 + \lambda_{E^+} \cdot (c_E^0 - x) + \lambda_{M^+} \cdot c_{OH^-}^0 + \lambda_{OH^-} \cdot (c_{OH^-}^0 - x) \right] \quad (4.16b)$$

$$\kappa^\infty = \kappa_{\text{grund}} + \frac{1}{1000} \left[\lambda_{X^-} \cdot c_E^0 + \lambda_{M^+} \cdot c_{OH^-}^0 + \lambda_{OH^-} \cdot (c_{OH^-}^0 - c_E^0) \right] \quad (4.16c)$$

$$\kappa^a = \kappa_{\text{grund}} + \frac{1}{1000} (\lambda_{X^-} \cdot c_{OH^-}^0 + \lambda_{M^+} \cdot c_{OH^-}^0). \quad (4.16d)$$

Umformung ergibt:

$$\kappa^0 - \kappa^\infty = c_E^0 \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{OH^-}}{1000} \quad (4.17a)$$

$$\kappa^1 - \kappa^\infty = (c_E^0 - x) \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{OH^-}}{1000} \quad (4.17b)$$

$$\kappa^0 - \kappa^a = c_{OH^-}^0 \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{OH^-}}{1000} - (c_{OH^-}^0 - c_E^0) \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{X^-}}{1000} \quad (4.17c)$$

$$\kappa^1 - \kappa^a = (c_{OH^-}^0 - x) \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{OH^-}}{1000} - (c_{OH^-}^0 - c_E^0) \cdot \frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{X^-}}{1000} \quad (4.17d)$$

Die Größe $\frac{\lambda_{E^+} + \lambda_{X^-}}{1000} (c_{OH^-}^0 - c_E^0)$ ist die spezifische Leitfähigkeit κ_{E^+} des Salzes E^+X^- mit der Konzentration $(c_{OH^-}^0 - c_E^0)$. Der Wert von κ_{E^+} wird aus einer Auftragung $\kappa_{E^+} = f(c)$ gewonnen. Die zugehörigen Messungen müssen unabhängig vom kinetischen Experiment bei allen Temperaturen durchgeführt werden.

Mit den Gleichungen (4.17) und (4.2) ergibt sich das zugehörige Zeitgesetz

$$\frac{\kappa - \kappa^a + \kappa_{E^+}}{\kappa - \kappa^\infty} = \frac{\kappa^0 - \kappa^a + \kappa_{E^+}}{\kappa^0 - \kappa^\infty} \exp\left[(c_{OH^-}^0 - c_E^0) \cdot k \cdot t\right] \quad (4.18)$$

IV.2.4 Die optische Messung der alkalischen Hydrolyse von p-Nitrophenylestern

Das Anion $O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-O^-$ besitzt bei 404-408 nm das Absorptionsmaximum, während alle anderen Komponenten der Lösung optisch durchlässig sind. Für die Extinktion E gilt,

$$E(t) = \epsilon \cdot s \cdot x + E^0 \quad (4.19a)$$

$$E^\infty = \epsilon \cdot s \cdot c_E^0 + E^0 \quad (4.19b)$$

$$E^a = \epsilon \cdot s \cdot \frac{c_{OH^-}^0}{1+\alpha} + E^0 \quad (4.19c)$$

$$\frac{E^a - E}{E^\infty - E} = \frac{E^a - E^0}{E^\infty - E^0} \exp\left[\left(c_{OH^-}^0 - (1+\alpha) \cdot c_E^0\right) \cdot kt\right] \quad (4.20)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ und der Schichtdicke s . E^0 ist die Extinktion zu Beginn der Reaktion.

Die zur Auswertung notwendige Extinktion E^a , die eine p-Nitrophenolatlösung mit der Konzentration $c_{OH^-}^0 / (1+\alpha)$ besäße, kann nicht direkt bestimmt werden, sondern muß durch lineare Extrapolation einer Eichkurve $E=f(c)$ bestimmt werden. Der Basenüberschuß $(c_{OH^-}^0 - (1+\alpha)c_E^0)$ muß aus den bekannten Anfangskonzentrationen und dem als konstant angenommenen Dissoziationsgrad α berechnet werden.

IV.2.5 Die Bestimmung der physikalischen Größe S^∞ nach Ablauf der Reaktion

Die Bestimmung des Wertes S^∞ (E^∞ oder κ^∞) bereitet bei rasch und eindeutig ablaufenden Reaktionen keine Schwierigkeiten.

In der Regel aber ist der Wert von S^∞ mit systematischen Fehlern behaftet oder wegen der Langsamkeit der Reaktion oder wegen Folgereaktionen nicht direkt zugänglich. In diesen Fällen muß S^∞ aus dem gemessenen Kurvenverlauf extrapoliert werden, wofür mehrere Methoden zur Verfügung stehen.

a) In einem Rechenprogramm zur statistischen Datenanalyse wird der Parameter S^∞ der Gleichungen (4.10), (4.12), (4.13), (4.18) und (4.20) als Anpassungsparameter behandelt.

Entsprechende Auswertemethoden sind beschrieben, z.B. (122,123,124).

- b) In den integralen Zeitgesetzen entsprechenden logarithmischen Auftragungen wird S^∞ so lange variiert, bis die lineare Funktion optimal erfüllt ist. Abweichungen von dem geforderten Mechanismus der chemischen Reaktion machen sich in diesen Auftragungen durch nicht behebbare Krümmungen bemerkbar.

Beide Methoden beziehen alle Meßpunkte in die Rechnung ein, wobei im ersten Fall auch noch eine Wichtung der Meßpunkte in der Auswertung berücksichtigt werden kann.

Die im folgenden angegebenen Methoden benutzen definierte arithmetische Beziehungen zwischen Wertepaaren oder -multiplern mit konstanten Zeitintervallen Δt , um die Größe S^∞ zu eliminieren.

- c) Das Verfahren von Guggenheim⁽¹²⁵⁾ ist mit

$$\ln(S_{t+\Delta t} - S_t) = -kt + \ln\left[(S^0 - S^\infty) \cdot (1 - \exp(-k\Delta t))\right] \quad (4.21)$$

auf Reaktionen 1. Ordnung oder pseudo-1. Ordnung ($c_{OH}^0 \geq c_E^0 \cdot 10^3$) anwendbar.

- d) Von Roseweare⁽¹²⁶⁾ wurde das Verfahren auf Reaktionen 2. Ordnung mit gleichen Ausgangskonzentrationen erweitert. Die Bedingung gleicher Ausgangskonzentrationen ist aber einerseits schwer zu erfüllen, andererseits führt sie bei der alkalischen Hydrolyse zu systematischen Fehlern am Ende der Reaktion, so daß diese Auswertemethode von vornherein ausscheidet.

- e) Die Methode von Sturtevant⁽¹²⁷⁾ für Reaktionen 2. Ordnung mit ungleichen Ausgangskonzentrationen benutzt das anharmonische Verhältnis der projektiven Geometrie

$$\frac{a-S_2}{a-S_1} \cdot \frac{b-S_1}{b-S_2} = \frac{a-S_3}{a-S_2} \cdot \frac{b-S_2}{b-S_3} = \dots = \alpha. \quad (4.22)$$

Hierbei sind die S_i beliebige physikalische Größen, bei ganzen Vielfachen eines Zeitintervalls - $n_i \cdot \Delta t$ - genommen. Das integrale Zeitgesetz lautet damit

$$k \cdot \Delta t = \ln \alpha.$$

Hieraus lassen sich folgende Gleichungen herleiten:

$$A = \frac{(S_3 - S_2)(S_4 - S_1)}{(S_2 - S_1)(S_4 - S_3)} \quad (4.23)$$

und

$$k \cdot \Delta t = \cosh^{-1} \left[\frac{A-1}{2} \right] \quad (4.24)$$

Die numerische Lösung des Problems ist für $A > 3$ stabil. Dies setzt voraus, daß das Zeitintervall möglichst groß angesetzt wird, da sonst die Differenzen in Gleichung (4.23) sehr klein werden, und der Fehler in A schnell anwächst.

Die letztgenannten Methoden liefern im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit gleiche Ergebnisse wie die ersteren, die zur Bestimmung von k notwendige lineare Funktion ist aber in der Regel auf die erste Halbwertszeit beschränkt. In der vorliegenden Arbeit werden überwiegend die beiden datenanalytischen Methoden a und b angewandt.

KAPITEL V BESCHREIBUNG, DARSTELLUNG UND REINIGUNG
DER VERWENDETEN SUBSTANZEN

V.1 HERSTELLUNG DER WÄSSRIGEN ALKALISCHEN LÖSUNGEN

Für langsame Reaktionen bei hohen Konzentrationen ($c \geq 10^{-2}$ mol dm⁻³) werden die Alkalihydroxidlösungen aus NaOH bzw. KOH pA und dreifach destilliertem Wasser - die beiden letzten Destillationen unter Stickstoffatmosphäre in einer Quarzapparatur - hergestellt. Die oberflächlich an den Hydroxidplättchen haftende Schicht aus Alkalicarbonat wurde zuvor mit destilliertem Wasser abgespült. Die Konzentration wird durch Leitfähigkeitstiteration bestimmt. Alkalihydroxidlösungen mit Konzentrationen $c \leq 10^{-3}$ mol dm⁻³ können auf diese Weise in offenen Gefäßen nicht hergestellt werden, da der Carbonatgehalt zu hoch und nicht reproduzierbar ist. Wäßrige Alkalihydroxidlösungen mit $10^{-5} \leq c/\text{mol dm}^{-3} \leq 10^{-3}$ werden in einer geschlossenen Apparatur - Abb. (V.1) -, die in Analogie zu der bei Roux⁽¹²⁸⁾ beschriebenen Anlage aufgebaut wurde, durch Hydrolyse von Alkali amalgam hergestellt.

Die Anlage besteht aus einem Quarz-Vorratsbehälter von 2 l für das destillierte Wasser, einer Amalgam-Elektrolysezelle für ca. 1,3 kg Quecksilber, einem Amalgamhydrolyse- und einem Verdünnungsgefäß. Alle Teile der Apparatur können über Gasleitungen einzeln mit O₂- und CO₂-freiem Stickstoff (Gehalt an CO₂ und O₂ < 1,5 ppm) gespült werden.

Nach Reinigung der Anlage und Spülen mit Stickstoff wird in der Elektrolysezelle nach Vorgabe der entsprechenden Menge Quecksilber und einer konzentrierten Alkalicarbonatlösung das Alkali amalgam bei 0,4 A und einer durch die gewünschte Konzentration vorgegebenen Zeit elektrolytisch hergestellt⁽¹²⁹⁾. In der Zwischenzeit wird dreifach destilliertes Wasser im Quarzkolben unter Wasserstrahlvakuum bei 30 bis 40°C von gelösten Gasen befreit und dann über eine Verbindungsleitung in etwa gewünschter Menge in den Hydrolysekolben - hergestellt aus Polypropylen - eingefüllt.

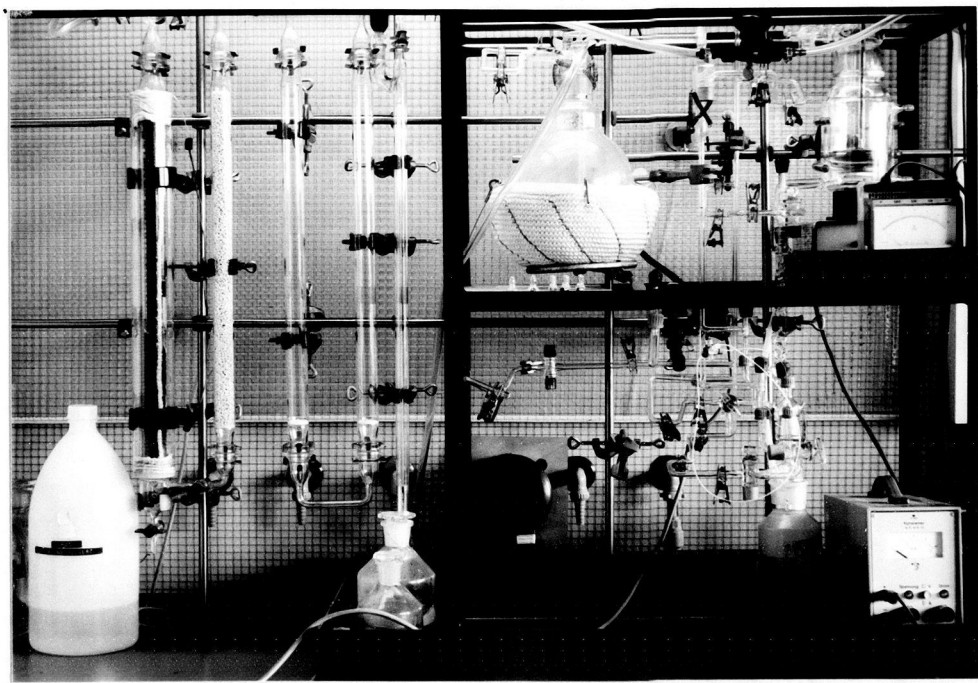


Abb. (V.1) :

Apparatur zur Herstellung verdünnter Basen aus Alkali-
amalgam.

l: Stickstoffreinigungsanlage,

m.o: Wasser-Vorratskolben,

r.o: Amalgam-Elektrolysezelle, darunter Vigreux-Kolonne
zur Amalgamreinigung,

r.u: Basen-Hydrolyse- und Aufbewahrungsgefäß.

Nach Beendigung der Elektrolyse läßt man das Amalgam in möglichst fein verteilten Tröpfchen durch eine Vigreux-Kolonnen rieseln. In der Kolonne strömt von unten nach oben Wasser, das im Gegenstromverfahren das Amalgam von löslichen Verunreinigungen befreit. Das gereinigte Amalgam fließt dann in das Hydrolysegefäß, in dem an Edelstahlspänen (zur Herabsetzung der H_2 -Überspannung) die Hydrolyse stattfindet. Unter schwachem Stickstoffstrom wird der entstehende Wasserstoff über Nacht ausgeblasen. Die Konzentration der so erzeugten Stammlösung wird konduktometrisch bestimmt. Sie liegt in der Regel zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} . Die Probenentnahme erfolgt über ein Kanülensystem mit gasdichten Spritzen und Ventilen.

Mit der Stammlösung kann nun in einem weiteren Gefäß die Lösung mit der gewünschten Konzentration durch Verdünnen hergestellt werden. Die Hydrolyse- und Vorratsbehälter bestehen aus Polypropylen oder Edelstahl.

Mit dem Wert $P = 400 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für den Permeationskoeffizienten von CO_2 durch Polypropylen ⁽¹³⁰⁾ läßt sich abschätzen, daß für eine 1 l-Flasche mit einer effektiven Oberfläche von 500 cm^2 und einer Wandstärke von 0,5 mm innerhalb von vier Wochen etwa 10^{-6} mol CO_2 durch die Gefäßwand diffundieren. Die Ursache für die schnellere Zunahme an Carbonat in den Polypropylenflaschen ist in den nicht vollständig dichten Schliffverbindungen und Gummidichtungen zu sehen. Aus diesem Grund sind die Vorratsbehälter der verdünnten Basen aus Edelstahl mit O-Ring-gedichtetem Deckel aus Plexiglas (Dicke: 1 cm) hergestellt. Die Gasdurchlässigkeit des Polypropylen läßt sich leicht an der Bildung von HgO an den vom Quecksilber benetzten Innenwänden der Gefäße beobachten.

Die Konzentrationskonstanz der verdünnten Laugen wurde durch Leitfähigkeitstitration mit H_2SO_4 über eine Dauer von 44 Tagen nachgewiesen, wie aus Abb. (V.2) zu erkennen ist.

Der charakteristische Kurvenverlauf mit Steilabfall des basischen Astes, schwachem Anstieg im Gebiet des Gleich-

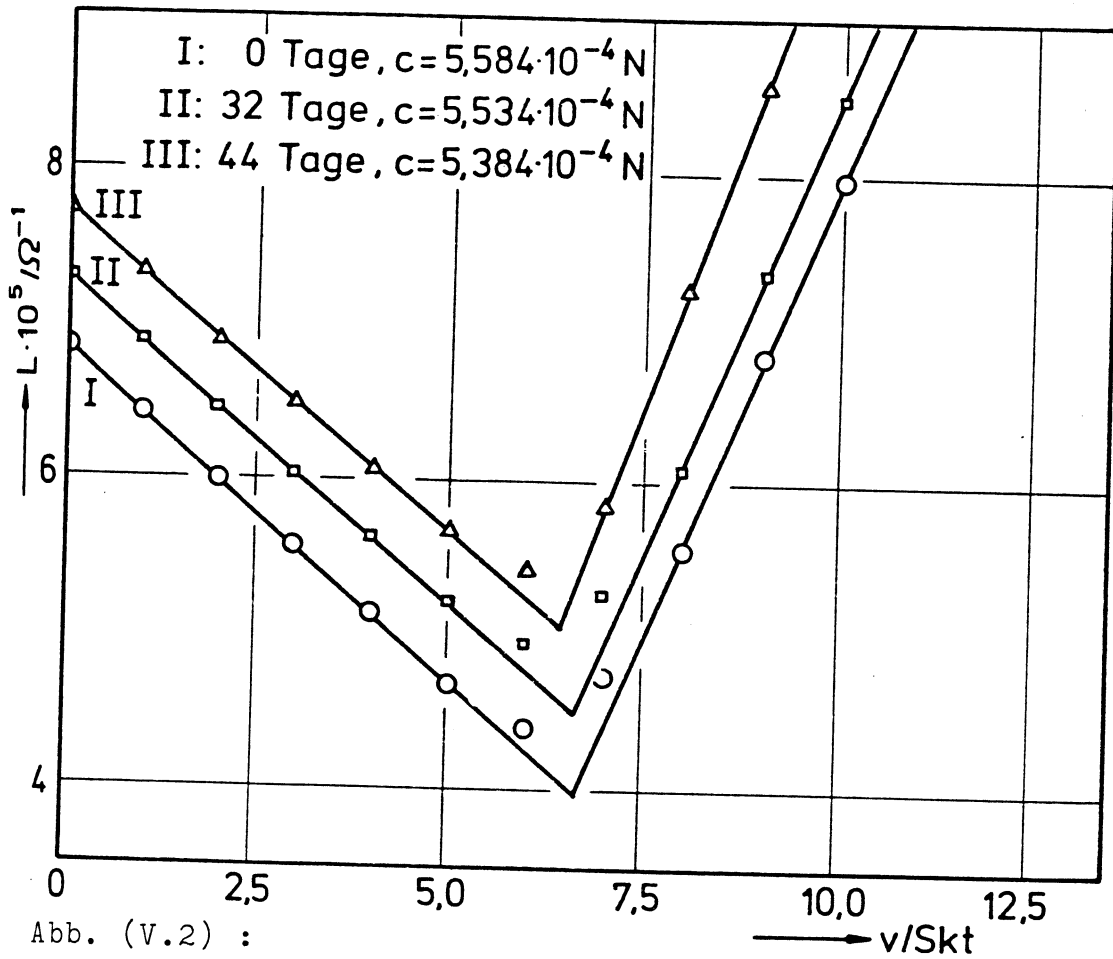
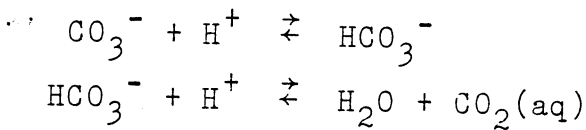


Abb. (V.2) :

Konduktometrische Titration einer verdünnten Natronlauge nach verschiedenen Zeitpunkten. Die Titrationskurven sind gegeneinander um $0,5 \cdot 10^{-5}$ Einheiten in der Abszisse verschoben.

gewichtetes



und starkem Anstieg in saurem Bereich konnte durch eine, mit Hilfe eines FORTRAN-Programmes simulierte, konduktometrische Titration bestätigt werden.

Wegen weiterer, langsamer Reaktionen mit der Glasoberfläche ist die reale Kurve im Bereich des Äquivalenzpunktes stark gekrümmt, so daß der Carbonatgehalt nicht aus der Titrationskurve bestimmt werden kann. Die aus dem Schnittpunkt der beiden äußeren Kurvenäste bestimmte Konzentration stimmt innerhalb von 4 % mit dem aus den Einwaagen bekannten Wert überein. Falls der gekrümmte Teil mehr als 25 % der Titrationskurve bis zum Äquivalenzpunkt ausmacht, ist die Lösung zu verwerfen und neu anzusetzen. Unter diesen Voraussetzungen ist die Kon-

zentration im Bereich $0,5 \leq c \cdot 10^4 \leq 5$ mit einem Fehler von 5 % behaftet; dieser Fehler sinkt auf etwa 0,05 % für Konzentrationen im Bereich von $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

V.2 REINIGUNG DES ACETONITRILS

Wegen der selbst im neutralen sehr hydrolyseempfindlichen Substanzen ist eine gründliche Trocknung des als Lösungsmittel verwendeten Acetonitrils dringend erforderlich.

Die Reinigung erfolgt nach der bei Hammer⁽¹³¹⁾ angegebenen Methode durch Entfernen von Hydrolyseprodukten mit $\text{KMnO}_4 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ und Feindestillation über CaH_2 zur Wasserentfernung. Die Hauptfraktion wird entnommen, wenn der Siedepunkt etwa $80,5 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hat und der Wassergehalt unter 10 ppm (Karl-Fischer-Titration) gesunken ist. Im UV-Vis-Spektrum dürfen keine Absorptionsbanden oberhalb von 190 nm auftreten.

Da ein Wassergehalt von 10 ppm einer molaren Konzentration von $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ entspricht, müssen von stark hydrolyseempfindlichen Substanzen Stammlösungen mit hoher Konzentration (0,01 bis $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) angesetzt werden, die kurzfristig vor den kinetischen Messungen auf die notwendigen Konzentrationen (10^{-5} bis $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) verdünnt werden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt gravimetrisch.

Als Ausgangsprodukt wird Acetonitril puriss. verwendet, da der Wassergehalt von Acetonitril purum so hoch ist, daß nach der Hälfte der Feindestillation der Gehalt noch oberhalb von 50 ppm liegt.

V.3 REINIGUNG UND DARSTELLUNG DER CARBONSÄUREDERIVATE

V.3.1 Die käuflich zu erhaltenden, bei Normalbedingungen flüssigen Substanzen wurden in einer Ringspaltkolonne, Typ HMS 500 der Firma Fischer mit maximal 90 theoretischen Böden, fraktioniert destilliert und die konstant siedende Hauptfraktion zu den kinetischen Messungen verwendet. Feststoffe werden im Falle der Äthylester aus Äthanol, sonst

Tabelle V-1 : Physikalische Daten der gelieferten Substanzen

Substanz	Her- steller	Reinheits- grad	Kp °C /torr	Fp °C	n_D^{20}	
					gem.	Lit.
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Fluka	puriss.	53,5-55,0/11		1,4375	1,4375 (132)
$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Fluka	puriss.	60,7 (unkorr.)		1,3074	1,30735 (133)
$\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Merck	z.S.	110,5 (unkorr.)		1,3871	1,3873 (134)
$\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Merck	z.S.	63-65/15		1,4450	1,4448 (135)
$\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Merck	z.S.	44,5-45,5/14		1,4075	1,4080 (136)
$\left[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \right] \text{Cl}$	Ferak	pract.		Zersetzung		
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Fluka	purum	47,0/10; 52-53 (137)		1,4129	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Fluka	puriss.		80,5;83 (138)		
$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Fluka	purum		38,0; 36-38 (139)		
$\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Fluka	puriss.	92-94/10		1,4173	1,4175 (140)

Tabelle V-2 : Analyseergebnisse der präparierten Substanzen

Substanz	Kp °C/ torr	Fp °C	Elementaranalyse					
			C		H		N	
			gef.	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.
$\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	75/15							
$\text{O}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	87/16		44,6	44,7	6,75	6,83	8,73	8,70
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	174-176		44,87	44,8	7,64	7,46		
$\left[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \right] \text{Br}$			31,47	31,45	5,64	5,68		
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	112/0,2		38,91	36,14	5,91	6,02		
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO-Imidazol}$			55,0	51,4	7,5	5,8	25,0	20,0
$\text{ClCH}_2\text{CO-Imidazol}$			wegen Zersetzung keine Werte					
$\text{ClCH}_2\text{CO-Pyrazol}$	64/1		41,42	41,5	3,68	3,49	19,01	19,39
$\text{Cl}_2\text{CHCO-Pyrazol}$	69,5/1		33,98	33,52	2,54	2,23	15,83	15,64
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		94,5						
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		85,0						
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		61,0						

aus Petroläther, umkristallisiert.

In Tabelle V-1 sind die Angaben zu den gekauften Substanzen zusammengefaßt.

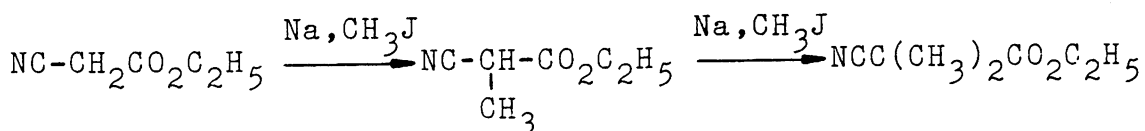
V.3.2 Herstellung der nicht im Handel erhältlichen Substanzen

In Tabelle V-2 sind die physikalischen Daten und die Ergebnisse der Elementaranalyse für die hergestellten Carbonsäurederivate zusammengestellt.

Die einzelnen Darstellungsmethoden sind sämtlich in der Literatur angegeben, so daß die Beschreibung der Umsetzungsreaktion und der Reaktionsbedingungen zur Charakterisierung der Substanzdarstellung ausreicht. Flüssige Substanzen wurden in der Regel in der oben angegebenen Apparatur fraktioniert destilliert und Feststoffe aus geeigneten Lösungsmitteln (Diäthyläther, Äthanol, Petroläther oder Chloroform) umkristallisiert.

V.3.2.1 α -Cyanisobuttersäureäthylester

Die Darstellung ⁽¹⁴²⁾ erfolgt über die Reaktion



in absolutem Äthanol. Nach Abtrennung des in verdünnter Natronlauge löslichen Cyan-monomethylelessigsäureäthylesters wird das gewünschte Produkt fraktioniert destilliert.

V.3.2.2 α -Nitroisobuttersäureäthylester

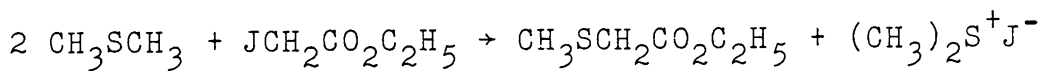
Die Reaktion von α -Bromisobuttersäureäthylester mit Natriumnitrit ⁽¹⁴²⁾



in trockenem Dimethylsulfoxid liefert in einer Ausbeute von 60 % α -Nitroisobuttersäureäthylester, der fraktioniert destilliert wird.

V.3.2.3 Methylmercaptoessigsäureäthylester

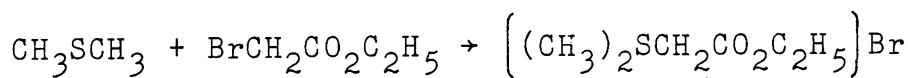
Die Umsetzung von Jodessigsäureäthylester mit der doppelten Menge an Dimethylsulfid⁽¹⁴³⁾



führt in Diäthyläther zum gewünschten Produkt und zum schwerlöslichen Salz Trimethylsulfoniumjodid.

V.3.2.4 Dimethylsulfoniumessigsäureäthylesterbromid

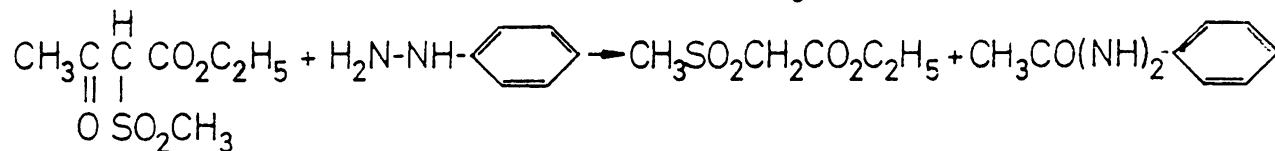
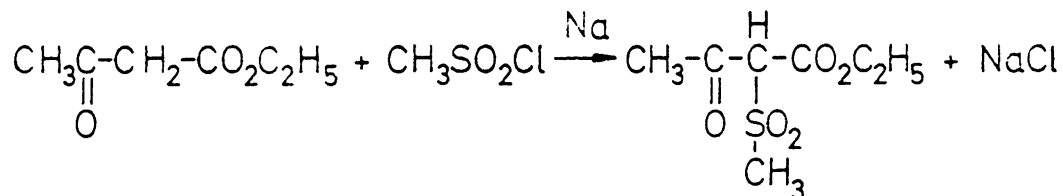
Wird statt Jodessigester Bromessigsäureäthylester verwendet, so läuft die Reaktion



in hoher Ausbeute in Diäthyläther ab⁽¹⁴³⁾. Das entstehende Salz kann aus Äthanol-Äther umkristallisiert werden.

V.3.2.5 Methylsulfonylacetessigsäureäthylester

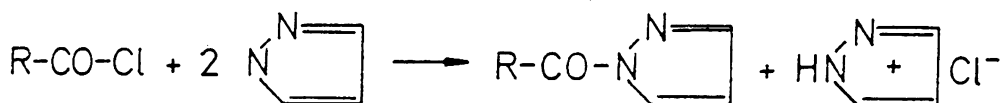
Die Darstellung⁽¹⁴⁴⁾ entsprechend der Reaktionen



erfolgt durch Umsetzen von äquimolaren Mengen an frisch hergestelltem Na-Salz des Acetessigesters mit Methylsulfochlorid in Diäthyläther. Nach Abtrennung des Nebenproduktes Methylsulfonyloxycrotonsäureäthylesters wird der entstandene Methylsulfonylacetessigester mit Phenylhydrazin zum Methylsulfonylacetessigester umgewandelt. Aus dem Gemenge, das das schwerlösliche N-Acetylphenylhydrazin enthält, wird der Ester mit Chloroform extrahiert und gereinigt.

V.3.2.6 Monochlor- und Dichloracetylpyrazol

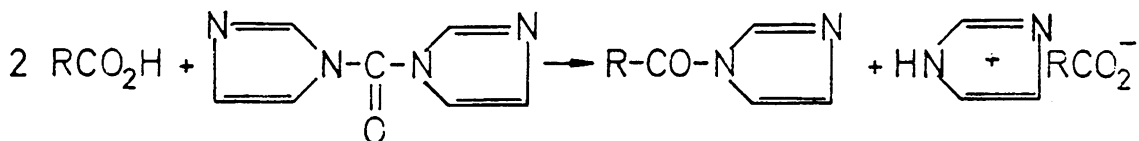
Die substituierten Acetylpyrazole werden aus dem Säurechlorid und der doppelten Menge Pyrazol in absolutem Äther



hergestellt⁽¹⁴⁵⁾. Das schwerlösliche Pyrazoliumchlorid kann leicht abgetrennt werden, wonach die Ätherphase in bekannter Weise aufgearbeitet wird.

V.3.2.7 Methoxy- und Monochloracetylimidazol

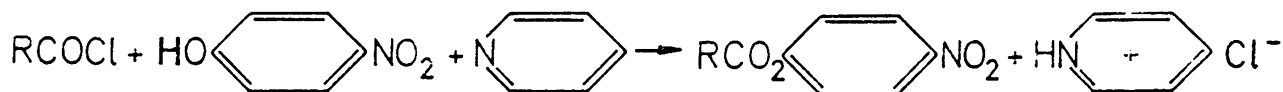
Methoxyacetylimidazol und Chloracetylimidazol werden nach Staab⁽¹⁴⁶⁾ aus den entsprechenden Säuren und N,N'-Carbonyldiimidazol in absolutem Äther entsprechend der Reaktion



präpariert. Nach Abfiltrieren des Imidazoliumacetates wird die Ätherlösung bis zum öligen Rückstand eingeeengt und dieser durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

V.3.2.8 Substituierte Essigsäureparanitrophenylester

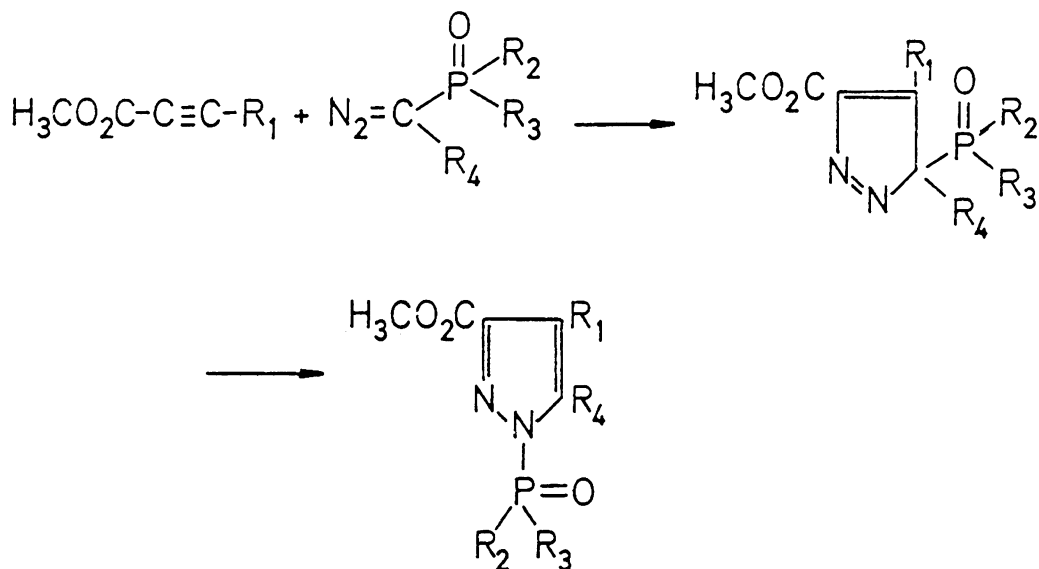
Die halogenierten Essigsäureparanitrophenylester lassen sich durch Umsatz des entsprechenden Acetylchlorids mit p-Nitrophenol unter äquimolarem Zusatz von Pyridin in absolutem Diäthyläther



darstellen⁽¹⁴⁷⁾. Nach Abfiltrieren des Pyridiniumchlorids und Abdestillieren des Äthers wird das gewünschte Produkt durch Umkristallisation aus Petroläther gewonnen.

V.3.2.9 Substituierte Phosphorylpyrazole

Die Darstellung der Phosphorylpyrazole⁽¹⁴⁸⁾ entsprechend der Reaktion



aus Phosphoryldiazoalkanen und Propiolsäuremethylester zum intermediären 5-Phosphorylpyrazol, das in spontaner sigma-troper (1,5) Wanderung des Phosphorylrestes zum gewünschten Endprodukt weiterreagiert, wurde im Arbeitskreis von Professor Regitz durchgeführt und die entsprechenden Substanzen in gereinigter Form zur Verfügung gestellt.

KAPITEL VI ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN

VI.1 DIE NEUTRALE HYDROLYSE POLAR SUBSTITUIERTER
ESSIGSÄUREESTER

VI.1.1 Versuchsbedingungen und Meßergebnisse

In Tabelle VI-1 sind die Ergebnisse der neutralen Hydrolyse zusammengestellt.

Tabelle VI-1: Kinetische Daten der neutralen Esterhydrolyse

a) Geschwindigkeitskonstanten							
Substanz	10^5 k/s^{-1}						
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$					0,019		
$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88,3	136	187	254	341	439	582
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$					0,012		

b) Aktivierungsgrößen				
	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger JK ⁻¹ mol ⁻¹	E_a kJ mol ⁻¹	A s ⁻¹
$\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	41,5	-153,3	43,9	$1,6 \cdot 10^5$

Da die drei zugehörigen Carbonsäuren in wäßriger Lösung Dissoziationskonstanten besitzen, die größer als 10^{-4} sind ($K_A(\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}) = 2,59 \cdot 10^{-3}$ (149), $K_A(\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}) = 1,36 \cdot 10^{-3}$ (149), $K_A(\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}) = 0,59$ (150)) wurde das in Kapitel IV beschriebene Meßverfahren mit der Auswertung nach Gleichung (4.10) über Leitfähigkeitsmessungen benutzt. Die Ester mit höchstmöglichem Reinheitsgrad wurden den in Kapitel V beschriebenen Reinigungsverfahren unterzogen. Ihre Anfangskonzentration in der äthanolischen Stammlösung lag bei etwa $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

VI.1.1.1 Chloressigsäureäthylester

Mit einer Anfangskonzentration von $c^0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ wurde die Hydrolyse bis zu einem Umsatz von 15 % gemessen, was einer Reaktionsdauer von etwa 16 Tagen entspricht. Der Leitwert L_∞ wurde daraufhin nach längerem Erhitzen auf 50°C zur Reaktionsbeschleunigung abgeschätzt. Die Auftragung $\ln(L_\infty - L) = f(t)$ ergibt eine lineare Funktion - Abb.(VI.1) -,

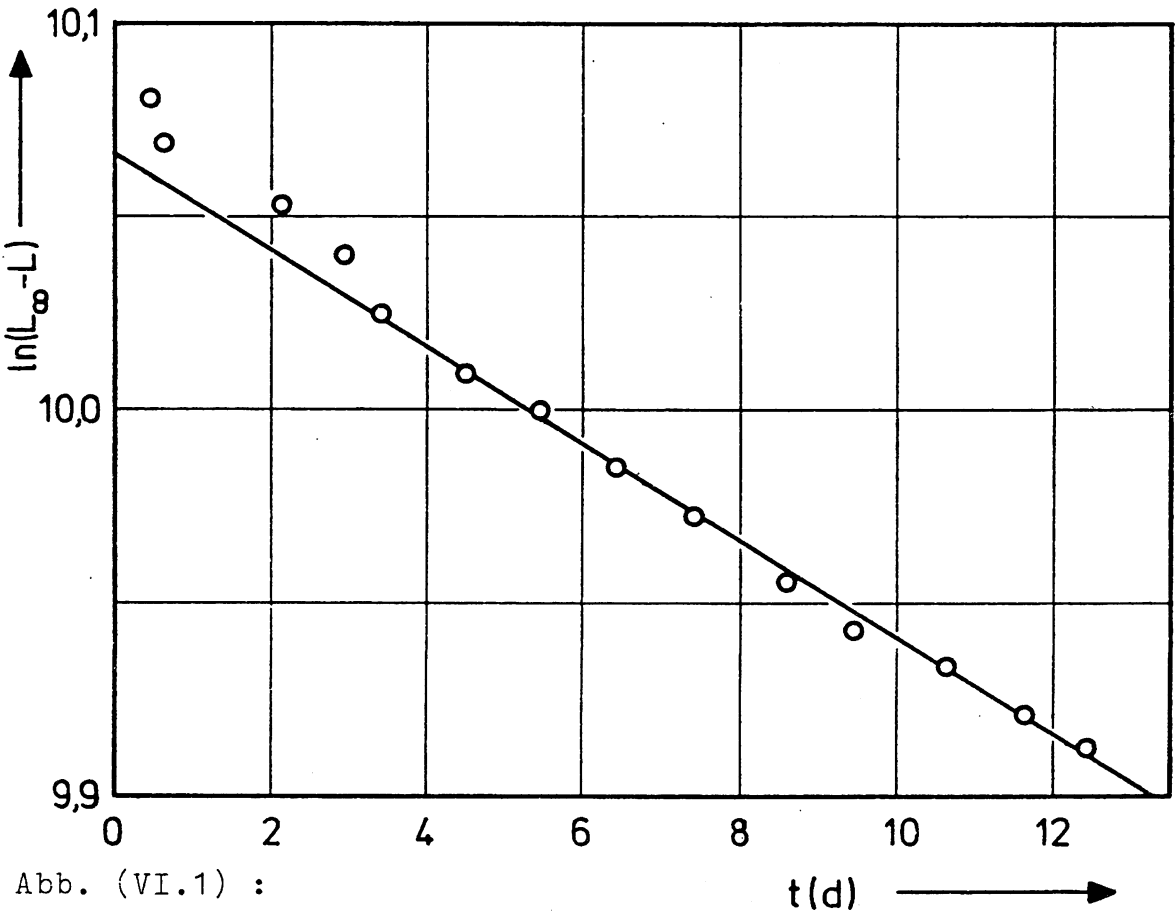


Abb. (VI.1) :

$\ln(L_\infty - L) = f(t)$ für die neutrale Hydrolyse von $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 25°C .

aus der Steigung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k wegen der geringen Variation in L mit einem Fehler von ca. 20 % bestimmen. Mit der bei diesem Umsatz vorhandenen Protonenkonzentration und der bekannten Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse ⁽¹⁵¹⁾ läßt sich die Konstante der neutralen Hydrolyse mit

$$k = k_{\text{gem}} - k_{\text{Ac}} \cdot c_{\text{H}^+} \quad (6.1)$$

abschätzen. Die Übereinstimmung mit dem Literaturwert ⁽¹²⁾

ist innerhalb der Fehlergrenzen gut, wobei zu erwähnen ist, daß dieser Wert in loc.cit.⁽¹⁾ mit einer falschen Zehnerpotenz angegeben ist.

VI.1.1.2 Fluoressigsäureäthylester

Die zur Auswertung nach Gleichung (4.1) notwendigen Konzentrationen wurden aus einer, über zusätzliche Leitfähigkeitsmessungen an Fluoressigsäure erstellten Eichkurve $L = f(c)$ bestimmt. Die Messungen wurden hier über die Dauer von 1,5 Halbwertszeiten durchgeführt.

Unter der Berücksichtigung der sauren Hydrolyse⁽¹³³⁾ ergibt sich der in Tabelle VI-1 angegebene Wert mit einer Fehler-schranke von 15 %.

VI.1.1.3 Trifluoroessigsäureäthylester

Die neutrale Hydrolyse von $F_3CCO_2C_2H_5$ verläuft rasch nach einheitlichem Mechanismus und konnte konduktometrisch bis zu einem Umsatz von 99,9 % beobachtet werden. Die Auftra-gungen $\ln(L_\infty - L) = f(t)$ - Abb. (VI.2) - ergaben jeweils lineare Funktionen mit nur geringfügigen Abweichungen.

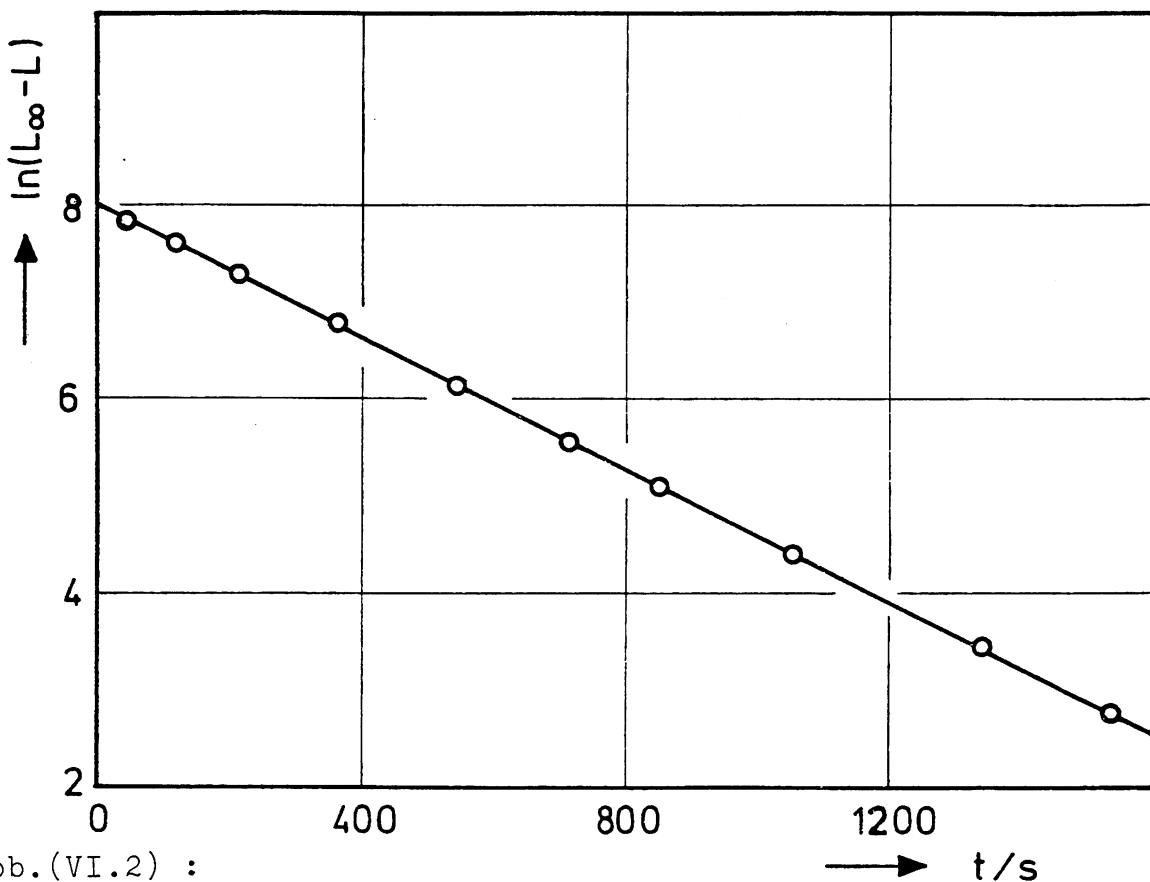


Abb.(VI.2) :

$\ln(L_\infty - L) = f(t)$ für die neutrale Hydrolyse von $F_3CCO_2C_2H_5$ bei 25°C.

Bei keiner Meßtemperatur konnte eine katalytische Beschleunigung durch die gebildeten Protonen ($c_{\max} \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) beobachtet werden. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten (119,152) ist gut, die Aktivierungsgrößen liegen im Bereich der bei neutralen Hydrolysen üblichen Werte.

VI.2 DIE ALKALISCHE HYDROLYSE SUBSTITUIERTER ESTER UND AMIDE

Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse, Mittelwerte aus mindestens vier Messungen, sind zusammen mit den Aktivierungsgrößen in Tabelle VI-2 zusammengefaßt. Jede Einzelmessung enthält mindestens 14 Wertepaare. Der gemessene Umsatz liegt zwischen 98,4 und 99,9 %.

Die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der polar substituierten Äthylester und Amide wurde in der in Kapitel III.2 beschriebenen Anlage konduktometrisch bestimmt. Das Meßverfahren soll an einem Beispiel dargestellt werden.

VI.2.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Die Durchführung der kinetischen Messung erfolgte in der in Abschnitt III.2.3.1 beschriebenen Weise. Die Anfangskonzentration der Base betrug 0,05 N, das Volumen der eingespritzten Esterlösung in Acetonitril 0,012 ml. Die anschließende konduktometrische Titration wurde mit Schwefelsäure geeigneter Konzentration durchgeführt. Abb. (VI.3) zeigt ein Schreiberprotokoll und Abb. (VI.4) die zugehörige Leitfähigkeitstitration.

Mit Hilfe des in Kapitel IX beschriebenen FORTRAN-Programms zur statistischen Datenanalyse wird die Geschwindigkeitskonstante k aus der Gleichung

$$R = \frac{R_{\infty}(R_a - R_o) \exp(k't) - R_a(R_{\infty} - R_o)}{(R_a - R_o)\exp(k't) - (R_{\infty} - R_o)} \quad (6.1)$$

mit $k' = k \cdot (c_{\text{OH}^-}^o - c_{\text{E}}^o)$ bestimmt.

Tabelle VI-2 :

Ergebnisse der kinetischen Messungen

Substanz $c_{\text{OH}^-}^{\circ}$ c_{E}° mol dm ⁻³	k / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹						ΔH^{\ddagger}	ΔS^{\ddagger}
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Cl ₂ CHCO ₂ C ₂ H ₅ 2,4·10 ⁻⁴ 6·10 ⁻⁵					574 ±20			
F ₃ CCO ₂ C ₂ H ₅ 2·10 ⁻⁴ 4·10 ⁻⁵	11400 ±400	14400 ±400	17600 ±500	21600 ±800	25700 ±1000		25,5	-74,5
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 5·10 ⁻² 10 ⁻³	0,0461 ±0,0007	0,0617 ±0,0017	0,0815 ±0,0005	0,113 ±0,002	0,156 ±0,001	0,21 ±0,007	40,4	-124,9
H ₃ CSCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 1,9·10 ⁻³ 2·10 ⁻⁴		0,391 ±0,02	0,619 ±0,03	0,863 ±0,05	1,08 ±0,03	1,64 ±0,06	36,4	-103,7
H ₃ CSO ₂ CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 10 ⁻³ 2·10 ⁻⁴	3,33 ±0,03	4,49 ±0,05	6,03 ±0,03	7,52 ±0,06	10,35 ±0,06	13,37 ±0,06	46,5	-87,8

Tabelle VI-2 : (Fortsetzung)

Substanz $c_{\text{OH}^-}^{\circ}$ c_{E}° mol dm ⁻³	k / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹						ΔH^{\ddagger}	ΔS^{\ddagger}
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
HC(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 10 ⁻² 5·10 ⁻⁴		0,058 ±0,002	0,082 ±0,003	0,090 ±0,002	0,110 ±0,002	0,152 ±0,003	32,5	-159,6
HOC(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 10 ⁻² 10 ⁻³	0,102 ±0,002	0,155 ±0,006	0,212 ±0,004	0,287 ±0,01	0,391 ±0,009	0,514 ±0,03	46,9	-102,9
O ₂ NC(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 10 ⁻² 1,5·10 ⁻³	0,323 ±0,011	0,485 ±0,004	0,746 ±0,005	1,056 ±0,012	1,52 ±0,03	2,13 ±0,03	56,1	-62,8
BrC(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ ~ 10 ⁻² 10 ⁻³	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	27,6	-160,2
	0,156 ±0,003	0,202 ±0,01	0,253 ±0,007	0,290 ±0,005	0,350 ±0,003	0,490 ±0,006		
NCC(CH ₃) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ 10 ⁻² 2·10 ⁻³	3,91 ±0,04	5,13 ±0,04	6,59 ±0,09	8,45 ±0,3	11,08 ±0,4		33,1	-113,8

Tabelle VI-2 : (Fortsetzung)

Substanz $c_{\text{OH}^-}^{\circ}$ mol dm ⁻³ c_{E}°	k dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹						ΔH^{\ddagger} kJ mol ⁻¹	ΔS^{\ddagger} J mol ⁻¹ K ⁻¹
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C		
(CH ₃) ₃ NCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ Cl 4,9·10 ⁻⁴ 7·10 ⁻⁵	16,2 ±0,2	22,1 ±0,4	31,4 ±0,7	44,2 ±1,1	60,9 ±0,8	82,4 ±1	43,5	-64,0
Salzeffekt korrigiert								
(CH ₃) ₂ SCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ Br 1,1·10 ⁻³ 10 ⁻⁴	45,3 ±0,8	67,6 ±2,3	102 ±3	153 ±9	247 ±7	281 ±10	51,5	-27,7
Salzeffekt korrigiert								
CH ₃ OCH ₂ CO Imidazol 3·10 ⁻⁴ 5·10 ⁻⁶	1610 ±25	2180 ±50	2570 ±210	3290 ±80	4160 ±80	4970 ±170	28,9	-113,0
ClCH ₂ CO Imidazol 8,8·10 ⁻⁵ 3,3·10 ⁻⁵	14000 ±2500							
Cl ₂ CHCO Pyrazol 8,1·10 ⁻⁵ 3,1·10 ⁻⁵	43000 ±8000							

Tabelle VI-2 : (Fortsetzung)

Substanz $c_{\text{OH}^-}^{\text{O}}$ c_{E}^{O} mol dm^{-3}	$k \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$						ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ClCH ₂ CO Pyrazol $2 \cdot 10^{-4}$ $8 \cdot 10^{-5}$	6060 ±200	7664 ±200	9900 ±500	12500 ±300	17050 ±1000		32,8	-54,0
R-PO(C ₆ H ₅) ₂ (*) 10^{-3} $7 \cdot 10^{-5}$	66,6 ±5	82,9 ±7	93,9 ±5	116,5 ±6	149 ±8	196 ±10	27,2	-111,7
R-PO(C ₆ H ₅)OCH ₃ (*) 10^{-3} $8 \cdot 10^{-5}$	19,9 ±0,4	25,2 ±0,6	35,0 ±0,6	42,2 ±0,8	56,7 ±1,0	69,9 ±0,8	33,1	-100,0
R-PO(OCH ₃) ₂ (*) 10^{-3} 10^{-4}	1,50 ±0,06	2,08 ±0,06	2,71 ±0,08	3,57 ±0,08	5,05 ±0,10	6,8 ±0,10	39,7	-97,9
R-PO(OCH ₃)N(CH ₃) ₂ (*) $1,3 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$	0,224 ±0,017	0,329 ±0,025	0,458 ±0,05	0,600 ±0,06	0,887 ±0,05	1,23 ±0,03	44,7	-96,1
R-PO(OCH ₃)N(C ₂ H ₅) ₂ (*)		0,229 ±0,017	0,283 ±0,017	0,409 ±0,012	0,588 ±0,04	0,848 ±0,025	45,3	-97,3

Tabelle VI-2 : (Fortsetzung)

Substanz $c_{\text{OH}^-}^{\circ}$ c_{E}° mol dm ⁻³	k / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹						ΔH^{\ddagger}	ΔS^{\ddagger}
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
CH ₃ CO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ 8·10 ⁻² 10 ⁻⁵			10,4 ±0,3					
ClCH ₂ CO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ 2,9·10 ⁻³ 1,2·10 ⁻⁴	2810 ±40	3200 ±60	4200 ±100	5090 ±100	6100 ±120	7240 ±140	27,3	-84,3
	5°C	10°C						
	1730 ±30	2190 ±40						
Cl ₂ CHCO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ 9·10 ⁻⁵ 10 ⁻⁵		23670 ±700	31800 ±1000	38300 ±1100	46200 ±1300	51500 ±1500	27,0	-68,5
Cl ₃ CCO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ 9·10 ⁻⁵ 1,5·10 ⁻⁵	94400 ±3000	110900 ±3000	124100 ±4000	144500 ±4000	155500 ±5000	170900 ±5000	15,3	-96,2
F ₃ CCO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ 8·10 ⁻⁵ 2·10 ⁻⁶			2,52·10 ⁶ ±0,2·10 ⁶					

Tabelle VI-2 : (Fortsetzung)

Substanz	$k \text{ s}^{-1}$					ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	108,0	44,3

Anmerkungen:

(*) R = N-(3-Methoxycarbonyl, 5-Phenyl-Pyrazol)

Die angegebenen Konzentrationen sind als Richtwerte zu verstehen.

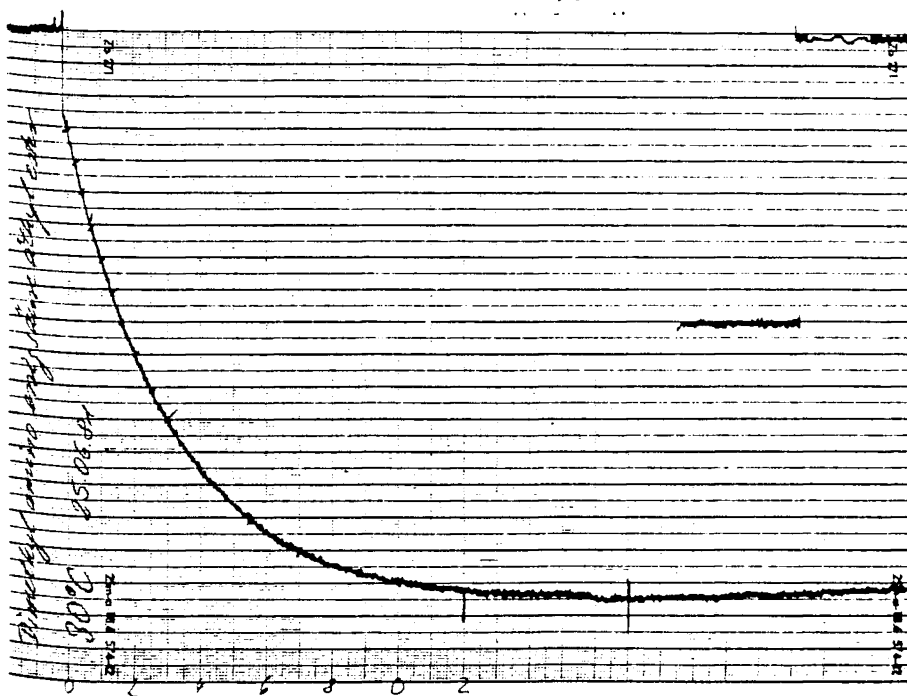


Abb. (VI.3) :
Schreiberprotokoll der alkalischen Hydrolyse von
 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 30°C .

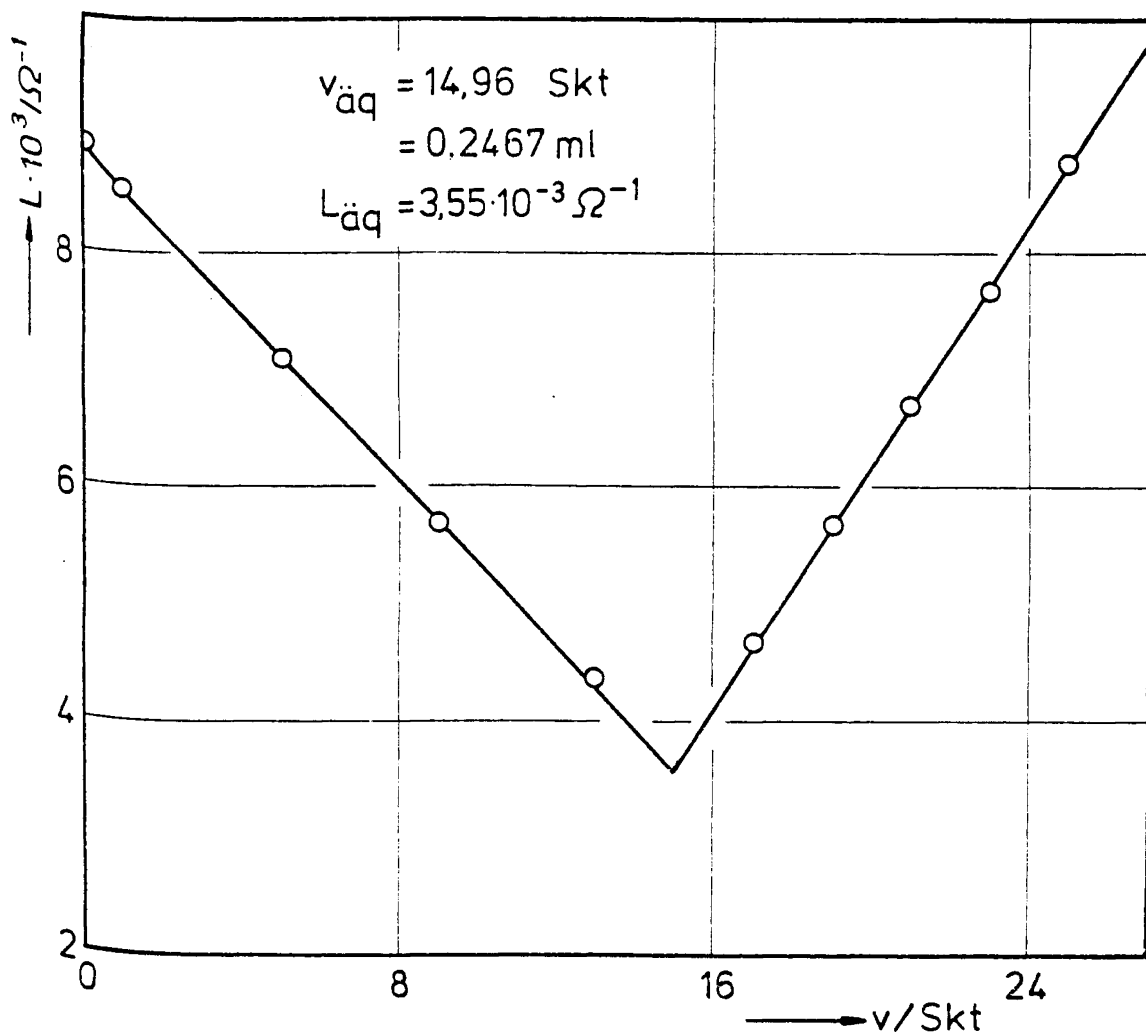


Abb. (VI.4) :
Konduktometrische Titration zur Bestimmung von L_a und
 $c_{\text{OH}^-}^0 - c_{\text{E}}^0$ für $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

In Tabelle VI-3 ist ein Protokoll der Originaldaten zur Eingabe angegeben.

Auf den nächsten Seiten befindet sich der vollständige Ausdruck der Datenanalyse. Alle notwendigen Informationen zur Auswertung und zur Beschreibung der Substanz und der Meßmethode sind im Protokoll enthalten. Nach Auswertung aller simultan ausgewerteten kinetischen Messungen wird für die Geschwindigkeitskonstanten ein gewichteter Mittelwert angegeben.

Abb. (VI.5) zeigt den Plotterausdruck mit den aus dem Schreiberprotokoll entnommenen Meßpunkten und der berechneten Kurve. Die Größen R_0 , R_∞ und k' sind bei der Berechnung Anpassungsparameter, während R_a konstant gehalten wird. Die notwendigen Widerstandswerte werden nach Gl. (3.10) - dort sind die indizierten Widerstände Meßgrößen - im Rechenprogramm aus den Signalwerten $U_a(t)$ berechnet. Falls der in Gl. (3.10) vorausgesetzte lineare Zusammenhang in der Genauigkeit nicht ausreicht, muß die in Kapitel III.2.3.2 beschriebene nicht-lineare Kalibrierung zur Berechnung der Widerstandswerte zu Hilfe genommen werden.

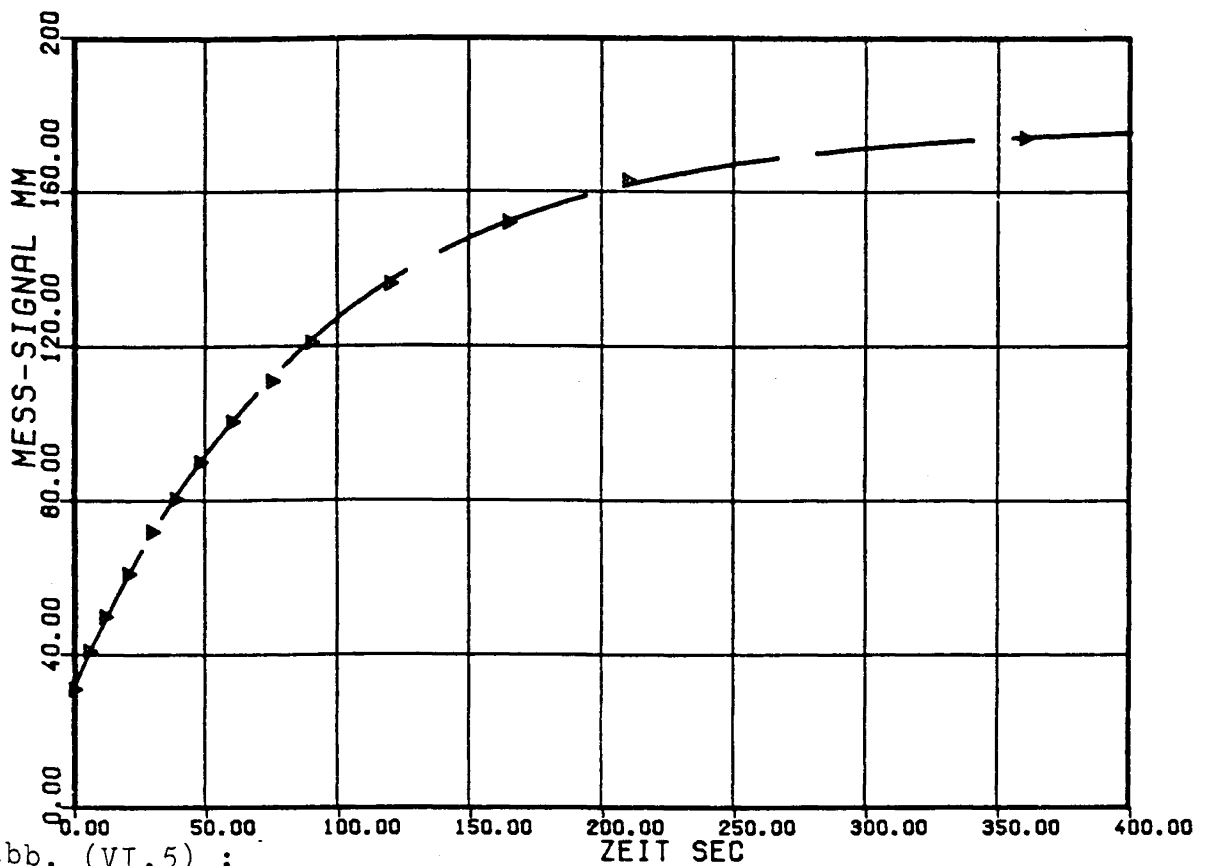


Abb. (VI.5) :

Plotterausdruck der statistischen Datenanalyse für die alkalische Hydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 30°C .

Die Dreiecke sind Meßpunkte.

```

*****
*
* 7. JUL 1981                9:10 H
*
*
*          GENERAL CURVE FITTING PROGRAM
*          -----
*
* FOR:
*
*   KINETICS SECOND ORDER, PLOT OUTPUT RESISTANCE MEASUREMENTS B:KINDAT06.DA
*
* WITH THE EQUATION:
*
*   R = 
$$\frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

*
* REFERENCE NOTEBOOK:                SAMPLE IDENTIFICATION:
*
*   ME2NACOET                          LMZ/II H2O
*
* SPECIFICATIONS:
*
*   DIMETHYLAMINOESSIGSAEUREAETHYLESTER IN WASSER BEI 30 GRAD C
*   3 K-OHM IN SERIE, TITRATION MIT SCHWEFELSAEURE, C-NAOH = 0.05 MOL/L
*   ESTER GELOEST IN ACETONITRIL
*
*****

```

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

 * INSTEAD OF ALPHA (SKT) RESISTANCE R (OHM) OR CONDUCTIVITY- *
 * TY L (1/OHM) MAY ALSO BE USED *
 * THE SECOND ORDER RATE CONSTANT K (L/MOL*SEC) IS CALCULA- *
 * TED BY $K = K / ((A-B) \text{ AFTER THE PARAMETER ADJUSTMENT.}$ *

 * SUMMARY OF INPUT DATA *

NUMBER OF VARIABLES = 2
 NUMBER OF PARAMETERS = 4
 NUMBER OF GLOBAL CONSTANTS = 7
 NUMBER OF SET-SPECIFIC CONSTANTS = 8

TABLE OF VARIABLE-NAMES AND DIMENSIONS:

VARIABLE NO.	1	ALPHA	Q	(SKT)	(DEPENDENT VARIABLE)
	2	TIME	T	(SEC)	

TABLE OF PARAMETER-NAMES AND DIMENSIONS:

PARAMETER NO. 1 RESISTANCE-O R-O (OHM)
 PARAMETER NO. 2 RESISTANCE-INF. (OHM)
 PARAMETER NO. 3 RESISTANCE-A R-A (OHM)
 PARAMETER NO. 4 RATE CONSTANT K* (1/SEC)

TABLE OF GLOBAL CONSTANTS:

DENSITY RHD = 1.00000 +/- 0.500000E-02 (G/ML)
 TRANSFORM-FACTOR = 0.165000E-01 +/- 0.500000E-04 (ML/SKT)
 ACID-CONC. O CO = 10.0000 (MOL/L)
 FACTOR OF CONC. = 1.00450 +/- 0.500000E-03 (K)
 TEMPERATURE T = 293.150 (SEC)
 INITIAL TIME T-0 = 0.0 (SEC)
 TIME STEP DEL-T = 0.0 (SEC)

THE MEASURED VARIABLES ARE NOT THE VARIABLES FOR CALCULATION.

TABLE OF NAMES AND DIMENSIONS OF INDIRECT VARIABLES:

IND. VARIABLE NO. 1 RESISTANCE R (OHM)
 IND. VARIABLE NO. 2 TIME T (SEC)

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

(INPUT DATA SUMMARY CONTINUED.)

SUMMARY OF TRANSFORMATION EQUATIONS:

M = (R-INF. - R-O)/(e-INF. - e-O)
 R(*) = (R-O*e-INF. - R-INF.*e-O)/(e-INF. - e-O)
 R = e*M + R(*)

COMPUTATION WITH WEIOthing OF ALL VARIABLES.

THE RANGE OF THE SCALAR SIGMAY-VALUES IS LIMITED.
 IN CASE OF SYMMETRICAL DISTRIBUTION OF SIGMAY:
 SYMMETRICAL LOWER LIMITATION OR SYMMETRICAL UPPER
 LIMITATION BETWEEN SIGMA-MID*2.65 AND SIGMA-MID/2.65.
 IF THE NUMBER OF SIGMAY IN THE LOWER MOIETY IS LESS
 THAN ONE FIFTH OF THE NUMBER IN THE UPPER MOIETY:
 LOWER LIMITATION BETWEEN SIGMA-MAX AND SIGMA-MAX/7 .
 IN THE REVERSE CASE:
 UPPER LIMITATION BETWEEN SIGMA-MIN AND SIGMA-MIN*7 .

CONSTANT WEIGHTING OF THE DEPENDENT VARIABLE. READING OF TOLV - SCALAR = 0.5000 FOR ONE SET.
 CONSTANT WEIGHTING OF THE1. INDEPENDENT VARIABLE. READING OF TOLV - SCALAR = 0.1000 FOR ONE SET.
 OUTPUT OF INVERTED MATRIX. OUTPUT OF CONDITION NUMBERS. STATISTICAL ANALYSIS OF DATA.
 NO OUTPUT OF INTERMEDIATE VALUES.

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

MENACDET
LMZ/II M20

* SUMMARY OF INPUT DATA FOR SET NO. 1 *

DIMETHYLAMINOESSIGSAEUREAETHYLESTER 293 K WASSER /1

TABLE OF SET-SPECIFIC CONSTANTS:

MASS M = 50.0500 +/- 0.500000E-02 (G)
 ACID-VOLUME A-B = 14.9600 +/- 0.100000E-02 (SKT)
 BASE-CONC. C = 0.495406E-01 +/- 0.290753E-03 (MOL/L)
 ALPHA-0 @-0 = 0.0 +/- 0.500000 (SKT)
 ALPHA-INF @-INF = 175.000 +/- 0.500000 (SKT)
 RESISTANCE R-E = 0.0 (OHM) POS. ESTER
 RESIST. -0* R-0* = 110.000 +/- 0.100000E-01 (OHM)
 RESISTANCE-INF* = 111.900 +/- 0.100000E-01 (OHM)

COMPUTATION OF PARAMETER INITIAL VALUES BY A SIMPLIFIED EQUATION DETERMINED IN SUBROUTINE "DEFINE"

TABLE OF INPUT DATA OF VARIABLES AND TOLERANCES: (THE SIGMAY ARE OVERREAD IF CONSTANT WEIGHTING)

ALPHA Y1 (DEP. VAR.)	@ (SKT) SIGMAY1	TIME Y2	T (SEC) SIGMAY2
31.0000	+/- 0.0	0.0	+/- 0.0
41.0000	+/- 0.0	6.00000	+/- 0.0
50.0000	+/- 0.0	12.0000	+/- 0.0
61.0000	+/- 0.0	21.0000	+/- 0.0
71.0000	+/- 0.0	30.0000	+/- 0.0
81.0000	+/- 0.0	39.0000	+/- 0.0
90.0000	+/- 0.0	48.0000	+/- 0.0
100.000	+/- 0.0	60.0000	+/- 0.0
111.000	+/- 0.0	75.0000	+/- 0.0
120.500	+/- 0.0	90.0000	+/- 0.0
135.000	+/- 0.0	120.000	+/- 0.0
150.000	+/- 0.0	165.000	+/- 0.0
160.000	+/- 0.0	210.000	+/- 0.0
172.000	+/- 0.0	360.000	+/- 0.0

NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF OMITTED POINTS = 0
 TOTAL NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF POINTS FOR CALCULATION OF INITIAL VALUES = 0 (ONLY NECESSARY IN CASE OF PARANF = "INTCALCP")

TABLE OF COMPUTED SCALAR SIGMAY-VALUES:

SIGMA-MIN1 = 0.500000 SIGMA-MIN2 = 0.100000E+00
 SIGMA-MAX1 = 0.500000 SIGMA-MAX2 = 0.100000E+00
 SIGMA-MID1 = 0.500000 SIGMA-MID2 = 0.100000E+00

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

* SUMMARY OF COMPUTED DATA. *

FINAL VALUE OF THE MINIMUM FUNCTION

(M = (FETA*EPS)-T*GETA*(FETA*EPS)). M = 0.470891D-01
 WITH A MAXIMUM RELATIVE LEVEL = 0.0100%
 NUMBER OF ITERATIONS = 10
 MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS = 40
 NUMBER OF DEGREES OF FREEDOM = 11
 ESTIMATE OF STANDARD DEVIATION = 0.654280E-01
 STANDARD-DEVIATION OF SIGMA = 0.139493E-01
 DISPERSION OF SIGMA = 0.194583E-03
 CONFIDENCE-INTERVAL OF SIGMA = (0.234771E-01/ 0.199928)

INVERTED MATRIX = WEIGHT-MATRIX OF PARAMETERS:

1.0000	0.0	0.0	0.47041E-48
0.0	0.12092E-01	0.0	-0.15044E-03
0.0	0.0	1.0000	0.0
0.47041E-48	-0.15044E-03	0.0	0.24271E-05

EIGENVALUES OF THE MATRIX

1.)	1.00000
2.)	82.6869
3.)	0.180082D+07
4.)	1.00000

CONDITION NUMBERS: P-TODD = 0.180082E+07
 N-TURING = 636709.
 M-TURING = 0.720217E+07

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS:

```
*****
*
* RESISTANCE-O R-O = 110.337 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
* RESISTANCE-INF. = 111.890 +/- 0.719469E-02 (OHM) CONFIDENCE-INTERV. ( 111.868 / 111.913 )
* RESISTANCE-A R-A = 400.000 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
* RATE CONSTANT K* = 0.109224E-01 +/- 0.101932E-03 (1/SEC) CONFIDENCE-INTERV. ( 0.106058E-01 / 0.112390E-01)
*****
```

CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS:

	RESISTAN CE-O R-O	RESISTAN CE-INF.	RESISTAN CE-A R-A	RATE CON STANT K*
RESISTANCE-O R-O	1.00000			
RESISTANCE-INF.	0.0	1.00000		
RESISTANCE-A R-A	0.0	0.0	1.00000	
RATE CONSTANT K*	0.0	-0.87817	0.0	1.00000

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED VARIABLES:

RESISTANCE R (OHM) Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC) Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
110.337	110.337	1.686172E-03	0.0	3.841348E-09	9.882006E-02
110.445	110.436	8.176052E-03	6.00000	6.01320	9.953900E-02
110.543	110.529	1.485425E-02	12.0000	12.0200	0.101130
110.662	110.657	2.289881E-02	21.0000	21.0078	0.103803
110.771	110.772	2.886318E-02	30.0000	29.9981	0.105776
110.879	110.877	3.310391E-02	39.0000	39.0023	0.106679
110.977	110.973	3.595008E-02	48.0000	48.0048	0.106602
111.086	111.086	3.808475E-02	60.0000	60.0001	0.105611
111.205	111.208	3.896620E-02	75.0000	74.9982	0.103979
111.308	111.311	3.887108E-02	90.0000	89.9984	0.102613
111.466	111.473	3.916430E-02	120.000	119.997	0.101147
111.629	111.635	4.650759E-02	165.000	164.999	0.100488
111.737	111.734	5.937400E-02	210.000	210.000	0.100256
111.867	111.860	9.326004E-02	360.000	360.000	0.100020

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

MEBNA001
LMZ/II H20

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

RESISTANCE R (OHM)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
			SIGMAY1-MAX 9.3260E-02 KONF. -INTRV. (-0.2896 / 0.2896)				SIGMAY2-MAX 0.1067 KONF. -INTRV. (-0.3313 / 0.3313)
			SIGMAY1-MIN 1.6862E-03 KONF. -INTRV. (-5.2369E-03/ 5.2369E-03)				SIGMAY2-MIN 9.8820E-02 KONF. -INTRV. (-0.3069 / 0.3069)

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED INITIAL VARIABLES:

ALPHA	B (SKT)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
31.0000		31.0000	31.0000	0.155305	0.0		3.841348E-09	9.882006E-02
41.0000		40.1435	40.1435	0.753057	6.00000		6.01320	9.953900E-02
50.0000		48.6914	48.6914	1.36815	12.0000		12.0200	0.101130
61.0000		60.4692	60.4692	2.10910	21.0000		21.0078	0.103803
71.0000		71.1396	71.1396	2.65845	30.0000		29.9981	0.105776
81.0000		80.8189	80.8189	3.04904	39.0000		39.0023	0.106679
90.0000		89.5839	89.5839	3.31119	48.0000		48.0048	0.106602
100.000		99.9931	99.9931	3.50781	60.0000		60.0001	0.105611
111.000		111.220	111.220	3.58899	75.0000		74.9982	0.103979
120.500		120.744	120.744	3.58023	90.0000		89.9984	0.102613
135.000		135.677	135.677	3.60724	120.000		119.997	0.101147
150.000		150.616	150.616	4.28359	165.000		164.999	0.100488
160.000		159.746	159.746	5.46866	210.000		210.000	0.100256
172.000		171.325	171.325	8.58974	360.000		360.000	0.100020

PHASENHAUEFIGKEITS-TEST:

STANDARDNORMALVARIABLE (BER.) = 2.3778
 STANDARDNORMALVARIABLE (KRIT.) = 1.9600 ALS OBERE GRENZE MIT 95 % WAHRSCHEINLICHKEIT
 ZAHL DER PHASEN = 3.

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL CALCULATIONS:

```

*****
*
* SECOND ORDER RATE CONSTANT K = 0.220474 +/- 0.243060E-02 (L/MOL*S) CONF. -INTRV. ( 0.212771 / 0.228177 )
*                               = 13.2284 +/- 0.145836 (L/MOL*MIN)
* NUMBER OF HALF-LIFE TIMES    = 6
* EXTENT OF REACTION           = 98.4 %
*
*****

```

```

-----
* END OF SUMMARY OF COMPUTED DATA *
-----

```

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

RESUME
LH2/TI H2O

 * SUMMARY OF INPUT DATA FOR SET NO. 2 *

DIMETHYLAMINOESSIGSAEUREAETHYLESTER 293 K WASSER /2

TABLE OF SET-SPECIFIC CONSTANTS:

MASS	M	=	50.0500	+/-	0.500000E-02	(G)
ACID-VOLUME	A-B	=	14.9600	+/-	0.100000E-02	(SKT)
BASE-CONC.	C	=	0.495406E-01	+/-	0.290753E-03	(MOL/L)
ALPHA-0	@-0	=	1.50000	+/-	0.500000	(SKT)
ALPHA-INF	@-INF	=	180.000	+/-	0.500000	(SKT)
RESISTANCE	R-E	=	0.0			(OHM) POS. ESTER
RESIST. -0*	R-0*	=	109.800	+/-	0.100000E-01	(OHM)
RESISTANCE-INF*		=	111.800	+/-	0.100000E-01	(OHM)

COMPUTATION OF PARAMETER INITIAL VALUES BY A SIMPLIFIED EQUATION DETERMINED IN SUBROUTINE "DEFINE"

TABLE OF INPUT DATA OF VARIABLES AND TOLERANCES: (THE SIGMA ARE OVERREAD IF CONSTANT WEIGHTING)

ALPHA	@	(SKT)	TIME	T	(SEC)
Y1		SIGMAY1	Y2		SIGMAY2
(DEP. VAR.)					
31.0000	+/-	0.0	0.0	+/-	0.0
40.0000	+/-	0.0	6.00000	+/-	0.0
49.0000	+/-	0.0	12.0000	+/-	0.0
60.0000	+/-	0.0	21.0000	+/-	0.0
69.0000	+/-	0.0	30.0000	+/-	0.0
79.0000	+/-	0.0	39.0000	+/-	0.0
88.0000	+/-	0.0	48.0000	+/-	0.0
99.0000	+/-	0.0	60.0000	+/-	0.0
110.000	+/-	0.0	75.0000	+/-	0.0
119.000	+/-	0.0	90.0000	+/-	0.0
134.500	+/-	0.0	120.000	+/-	0.0
151.000	+/-	0.0	165.000	+/-	0.0
161.000	+/-	0.0	210.000	+/-	0.0
175.000	+/-	0.0	360.000	+/-	0.0

NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF OMITTED POINTS = 0
 TOTAL NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF POINTS FOR CALCULATION OF INITIAL VALUES = 0 (ONLY NECESSARY IN CASE OF PARANF = "INTCALCP")

TABLE OF COMPUTED SCALAR SIGMA-VALUES:

SIGMA-MIN1 = 0.500000	SIGMA-MIN2 = 0.100000E+00
SIGMA-MAX1 = 0.500000	SIGMA-MAX2 = 0.100000E+00
SIGMA-MID1 = 0.500000	SIGMA-MID2 = 0.100000E+00

MINIMUM SECOND ORDER FIT INPUT RESISTANCE MEASUREMENTS & KINDAS. DA

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

PROGRAM
LNS/11 H20

* SUMMARY OF COMPUTED DATA FOR SET NO. 2 *

FINAL VALUE OF THE MINIMUM FUNCTION

(M = (FETA*EPS)-T*GETA*(FETA*EPS)). M = 0.372317D-01
 WITH A MAXIMUM RELATIVE LEVEL = 0.0100%
 NUMBER OF ITERATIONS = 9
 MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS = 40
 NUMBER OF DEGREES OF FREEDOM = 11
 ESTIMATE OF STANDARD DEVIATION = 0.581782E-01
 STANDARD-DEVIATION OF SIGMA = 0.124036E-01
 DISPERSION OF SIGMA = 0.153850E-03
 CONFIDENCE-INTERVAL OF SIGMA = (0.208757E-01/ 0.177775)

INVERTED MATRIX = WEIGHT-MATRIX OF PARAMETERS:

1.0000	-0.13616E-45	0.0	-0.68423E-48
-0.13616E-45	0.13981E-01	0.0	-0.14971E-03
0.0	0.0	1.0000	0.0
-0.68423E-48	-0.14971E-03	0.0	0.20375E-05

EIGENVALUES OF THE MATRIX

1.)	1.00000
2.)	71.5199
3.)	0.230291D+07
4.)	1.00000

CONDITION NUMBERS: P-TODD = 0.230291E+07
 N-TURING = 814243.
 M-TURING = 0.921060E+07

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS:

```
*****
*
* RESISTANCE-O R-O = 110.131 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
* RESISTANCE-INF. = 111.784 +/- 0.687895E-02 (OHM) CONFIDENCE-INTERV. ( 111.763 / 111.807 )
* RESISTANCE-A R-A = 400.000 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
* RATE CONSTANT K* = 0.101161E-01 +/- 0.830433E-04 (1/SEC) CONFIDENCE-INTERV. ( 0.985823E-02 / 0.104327E-01 )
*****
```

CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS:

	RESISTAN CE-O R-O	RESISTAN CE-INF.	RESISTAN CE-A R-A	RATE CON STANT K*
RESISTANCE-O R-O	1.00000			
RESISTANCE-INF.	0.0	1.00000		
RESISTANCE-A R-A	0.0	0.0	1.00000	
RATE CONSTANT K*	0.0	-0.88705	0.0	1.00000

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED VARIABLES:

RESISTANCE Y1-OBSERVED	R (OHM) Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME Y2-OBSERVED	T (SEC) Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
110.131	110.131	1.664247E-03	0.0	3.634736E-09	9.889937E-02
110.231	110.229	7.852961E-03	6.00000	6.00381	9.949195E-02
110.332	110.321	1.432229E-02	12.0000	12.0153	0.100832
110.455	110.449	2.223420E-02	21.0000	21.0088	0.103212
110.556	110.565	2.823065E-02	30.0000	29.9891	0.105105
110.668	110.672	3.261387E-02	39.0000	38.9961	0.106197
110.769	110.769	3.567230E-02	48.0000	48.0002	0.106413
110.892	110.885	3.813567E-02	60.0000	60.0065	0.105757
111.016	111.012	3.939701E-02	75.0000	75.0026	0.104347
111.117	111.121	3.954276E-02	90.0000	89.9969	0.103026
111.290	111.295	3.969165E-02	120.000	119.998	0.101401
111.475	111.474	4.600430E-02	165.000	165.000	0.100606
111.587	111.588	5.861622E-02	210.000	210.000	0.100344
111.744	111.741	9.607085E-02	360.000	360.000	0.100036

KINEMATISCHES BEGRIFFS-UND ERGÄNZENDES MATERIAL ZUR VERSTÄNDLICHKEIT DER BEWERTUNG DER ERGEBNISSE
 R (INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R (INF.) - RO)
 R = -----
 (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R (INF.) - RO)

MEMORANDUM
 LMZ/II HRO

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

RESISTANCE R (OHM)	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
Y1-OBSERVED			Y2-OBSERVED		
		SIGMAY1-MAX 9.6071E-02 KONF. -INTRV. (-0.2984 / 0.2984)			SIGMAY2-MAX 0.1064 KONF. -INTRV. (-0.3305 / 0.3305)
		SIGMAY1-MIN 1.6642E-03 KONF. -INTRV. (-5.1688E-03/ 5.1688E-03)			SIGMAY2-MIN 9.8899E-02 KONF. -INTRV. (-0.3072 / 0.3072)

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED INITIAL VARIABLES:

ALPHA @ (SKT)	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
Y1-OBSERVED			Y2-OBSERVED		
31.0000	31.0000	0.148534	0.0	3.634736E-09	9.889937E-02
40.0000	39.7456	0.700877	6.00000	6.00381	9.949195E-02
49.0000	47.9806	1.27826	12.0000	12.0153	0.100832
60.0000	59.3938	1.98440	21.0000	21.0088	0.103212
69.0000	69.7911	2.51959	30.0000	29.9891	0.105105
79.0000	79.3050	2.91079	39.0000	38.9961	0.106197
88.0000	87.9816	3.18375	48.0000	48.0002	0.106413
99.0000	98.3799	3.40361	60.0000	60.0065	0.105757
110.000	109.704	3.51618	75.0000	75.0026	0.104347
119.000	119.425	3.52919	90.0000	89.9969	0.103026
134.500	134.945	3.54248	120.000	119.998	0.101401
151.000	150.933	4.10588	165.000	165.000	0.100606
161.000	161.063	5.23150	210.000	210.000	0.100344
175.000	174.769	8.57432	360.000	360.000	0.100036

PHASENHAUEFIGKEITS-TEST:

STANDARDNORMALVARIABLE (BER.) = 1.0190
 STANDARDNORMALVARIABLE (KRIT.) = 1.9600 ALS OBERE GRENZE MIT 95 % WAHRSCHEINLICHKEIT
 ZAHL DER PHASEN = 5.

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL CALCULATIONS:

```

*****
*
* SECOND ORDER RATE CONSTANT K = 0.204199 +/- 0.206061E-02 (L/MOL*S) CONF. -INTRV. ( 0.197668 / 0.210730 )
* NUMBER OF HALF-LIFE TIMES = 5 +/- 0.123637 (L/MOL*MIN)
* EXTENT OF REACTION = 96.9 %
*
*****

```

```

*****
* END OF SUMMARY OF COMPUTED DATA *
*****

```

KINETIC RECORD ORDER, PLOT OUTPUT RESISTANCE MEASUREMENTS B. KINDAT06. DA

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

HEBNA06T
LMZ/11 H20

* SUMMARY OF INPUT DATA FOR SET NO. 3 *

DIMETHYLAMINOESSIGSAEUREAETHYLESTER 293 K WASSER /3

TABLE OF SET-SPECIFIC CONSTANTS:

MASS	M	=	50.0500	+/-	0.500000E-02	(G)
ACID-VOLUME	A-B	=	14.9600	+/-	0.100000E-02	(SKT)
BASE-CONC.	C	=	0.495406E-01	+/-	0.290753E-03	(MDL/L)
ALPHA-0	@-0	=	4.00000	+/-	0.500000	(SKT)
ALPHA-INF	@-INF	=	185.000	+/-	0.500000	(SKT)
RESISTANCE	R-E	=	0.0			(OHM) POS. ESTER
RESIST.-0*	R-0*	=	109.700	+/-	0.100000E-01	(OHM)
RESISTANCE-INF*		=	111.700	+/-	0.100000E-01	(OHM)

COMPUTATION OF PARAMETER INITIAL VALUES BY A SIMPLIFIED EQUATION DETERMINED IN SUBROUTINE "DEFINE"

TABLE OF INPUT DATA OF VARIABLES AND TOLERANCES: (THE SIGMAY ARE OVERREAD IF CONSTANT WEIGHTING)

ALPHA	@	(SKT)	TIME	T	(SEC)
Y1		SIGMAY1	Y2		SIGMAY2
(DEP. VAR.)					
38.0000	+/-	0.0	0.0	+/-	0.0
47.0000	+/-	0.0	6.00000	+/-	0.0
55.0000	+/-	0.0	12.0000	+/-	0.0
67.0000	+/-	0.0	21.0000	+/-	0.0
76.0000	+/-	0.0	30.0000	+/-	0.0
86.0000	+/-	0.0	39.0000	+/-	0.0
94.5000	+/-	0.0	48.0000	+/-	0.0
105.000	+/-	0.0	60.0000	+/-	0.0
116.000	+/-	0.0	75.0000	+/-	0.0
125.000	+/-	0.0	90.0000	+/-	0.0
140.000	+/-	0.0	120.000	+/-	0.0
156.000	+/-	0.0	165.000	+/-	0.0
165.500	+/-	0.0	210.000	+/-	0.0
181.000	+/-	0.0	360.000	+/-	0.0

NUMBER OF POINTS = 14
NUMBER OF OMITTED POINTS = 0
TOTAL NUMBER OF POINTS = 14
NUMBER OF POINTS FOR CALCULATION OF INITIAL VALUES = 0 (ONLY NECESSARY IN CASE OF PARANF = "INTCALCP")

TABLE OF COMPUTED SCALAR SIGMAY-VALUES:

SIGMA-MIN1 = 0.500000	SIGMA-MIN2 = 0.100000E+00
SIGMA-MAX1 = 0.500000	SIGMA-MAX2 = 0.100000E+00
SIGMA-MID1 = 0.500000	SIGMA-MID2 = 0.100000E+00

~~***** SECOND ORDER. PLOT INPUT RESISTANCE MEASUREMENTS B. KINDATA. DA~~

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

HEBNAOBY
LMZ/II H20

* SUMMARY OF COMPUTED DATA FOR SET NO. 3 *

FINAL VALUE OF THE MINIMUM FUNCTION

(M = (FETA*EPS)-T*GETA*(FETA*EPS)). M = 0.434836D-01
 WITH A MAXIMUM RELATIVE LEVEL = 0.0100%
 NUMBER OF ITERATIONS = 9
 MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS = 40
 NUMBER OF DEGREES OF FREEDOM = 11
 ESTIMATE OF STANDARD DEVIATION = 0.628733E-01
 STANDARD-DEVIATION OF SIGMA = 0.134046E-01
 DISPERSION OF SIGMA = 0.179684E-03
 CONFIDENCE-INTERVAL OF SIGMA = (0.225604E-01/ 0.192122)

INVERTED MATRIX = WEIGHT-MATRIX OF PARAMETERS:

1.0000	-0.13685E-47	0.0	0.34211E-48
-0.13685E-47	0.13825E-01	0.0	-0.15249E-03
0.0	0.0	1.0000	0.0
0.34211E-48	-0.15249E-03	0.0	0.21380E-05

EIGENVALUES OF THE MATRIX

- 1.) 1.00000
- 2.) 72.3241
- 3.) 0.219333D+07
- 4.) 1.00000

CONDITION NUMBERS: P-TODD = 0.219333E+07
 N-TURING = 775497.
 M-TURING = 0.877226E+07

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS:

```
*****
*
* RESISTANCE-O R-O = 110.076 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT! *
* RESISTANCE-INF. = 111.684 +/- 0.739262E-02 (OHM) CONFIDENCE-INTERV. ( 111.661 / 111.707 ) *
* RESISTANCE-A R-A = 400.000 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT! *
* RATE CONSTANT K* = 0.101415E-01 +/- 0.919318E-04 (1/SEC) CONFIDENCE-INTERV. ( 0.985593E-02/ 0.104580E-01) *
*****
```

CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS:

	RESISTAN CE-O R-O	RESISTAN CE-INF.	RESISTAN CE-A R-A	RATE CON STANT K*
RESISTANCE-O R-O	1.00000			
RESISTANCE-INF.	0.0	1.00000		
RESISTANCE-A R-A	0.0	0.0	1.00000	
RATE CONSTANT K*	0.0	-0.88697	0.0	1.00000

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED VARIABLES:

RESISTANCE R Y1-OBSERVED	(OHM) Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T Y2-OBSERVED	(SEC) Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
110.076	110.076	1.622500E-03	0.0	0.0	9.890823E-02
110.175	110.171	7.814953E-03	6.00000	6.00530	9.951446E-02
110.264	110.261	1.426173E-02	12.0000	12.0034	0.100851
110.396	110.386	2.213646E-02	21.0000	21.0134	0.103225
110.496	110.499	2.810076E-02	30.0000	29.9954	0.105056
110.606	110.603	3.245627E-02	39.0000	39.0033	0.106058
110.700	110.698	3.549086E-02	48.0000	48.0023	0.106199
110.816	110.811	3.792847E-02	60.0000	60.0045	0.105512
110.938	110.935	3.916973E-02	75.0000	75.0022	0.104127
111.037	111.041	3.930984E-02	90.0000	89.9977	0.102856
111.203	111.210	3.948561E-02	120.000	119.997	0.101324
111.380	111.384	4.586261E-02	165.000	164.999	0.100578
111.485	111.494	5.847239E-02	210.000	209.999	0.100331
111.656	111.643	9.569379E-02	360.000	360.000	0.100033

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

RESISTANCE R (OHM)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
			SIGMAY1-MAX 9.5694E-02 KONF. -INTRV. (-0.2972 / 0.2972)				SIGMAY2-MAX 0.1062 KONF. -INTRV. (-0.3298 / 0.3298)
			SIGMAY1-MIN 1.6225E-03 KONF. -INTRV. (-5.0392E-03 / 5.0392E-03)				SIGMAY2-MIN 9.8908E-02 KONF. -INTRV. (-0.3072 / 0.3072)

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED INITIAL VARIABLES:

ALPHA	Q (SKT)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
38.0000		38.0000	38.0000	0.146836	0.0	0.0	0.0	9.890823E-02
47.0000		46.6464	46.6464	0.707253	6.00000	6.00530	6.00530	9.951446E-02
55.0000		54.7673	54.7673	1.29069	12.0000	12.0034	12.0034	0.100851
67.0000		66.0659	66.0659	2.00335	21.0000	21.0134	21.0134	0.103225
76.0000		76.3388	76.3388	2.54312	30.0000	29.9954	29.9954	0.105055
86.0000		85.7361	85.7361	2.93729	39.0000	39.0033	39.0033	0.106058
94.5000		94.2989	94.2989	3.21192	48.0000	48.0023	48.0023	0.106199
105.000		104.561	104.561	3.43253	60.0000	60.0045	60.0045	0.105512
116.000		115.739	115.739	3.54486	75.0000	75.0022	75.0022	0.104127
125.000		125.330	125.330	3.55754	90.0000	89.9977	89.9977	0.102856
140.000		140.633	140.633	3.57345	120.000	119.997	119.997	0.101324
156.000		156.385	156.385	4.15057	165.000	164.999	164.999	0.100578
165.500		166.354	166.354	5.29175	210.000	209.999	209.999	0.100331
181.000		179.815	179.815	8.66029	360.000	360.000	360.000	0.100033

PHASENHAUEUFICKEITS-TEST:

STANDARDNORMALVARIABLE (BER.) = 2.3778
 STANDARDNORMALVARIABLE (KRIT.) = 1.9600 ALS OBERE GRENZE MIT 95 % WAHRSCHEINLICHKEIT
 ZAHL DER PHASEN = 3.

RTS/RYTES SECOND ORDER. PLOT INPUT RESISTANCE MEASUREMENTS B. KINDATOR. DA

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

HEBNA00ET
LMZ/II H20

* SUMMARY OF INPUT DATA FOR SET NO. 4 *

DIMETHYLAMINOESSIGSAEUREAETHYLESTER 293 K WASSER /4

TABLE OF SET-SPECIFIC CONSTANTS:

MASS	M	=	50.0500	+/-	0.500000E-02	(G)
ACID-VOLUME	A-B	=	14.9600	+/-	0.100000E-02	(SKT)
BASE-CONC.	C	=	0.495406E-01	+/-	0.290753E-03	(MOL/L)
ALPHA-0	e-0	=	2.00000	+/-	0.500000	(SKT)
ALPHA-INF	e-INF	=	182.000	+/-	0.500000	(SKT)
RESISTANCE	R-E	=	0.0			(OHM) POS. ESTER
RESIST.	-0* R-0*	=	109.800	+/-	0.100000E-01	(OHM)
RESISTANCE-INF*		=	111.700	+/-	0.100000E-01	(OHM)

COMPUTATION OF PARAMETER INITIAL VALUES BY A SIMPLIFIED EQUATION DETERMINED IN SUBROUTINE "DEFINE"

TABLE OF INPUT DATA OF VARIABLES AND TOLERANCES: (THE SIGMAY ARE OVERREAD IF CONSTANT WEIGHTING)

ALPHA	e (SKT)	TIME	T (SEC)
Y1	SIGMAY1	Y2	SIGMAY2
(DEP. VAR.)			
31.0000	+/- 0.0	0.0	+/- 0.0
41.0000	+/- 0.0	6.00000	+/- 0.0
50.0000	+/- 0.0	12.0000	+/- 0.0
61.0000	+/- 0.0	21.0000	+/- 0.0
72.0000	+/- 0.0	30.0000	+/- 0.0
80.5000	+/- 0.0	39.0000	+/- 0.0
90.0000	+/- 0.0	48.0000	+/- 0.0
100.500	+/- 0.0	60.0000	+/- 0.0
111.000	+/- 0.0	75.0000	+/- 0.0
121.000	+/- 0.0	90.0000	+/- 0.0
136.000	+/- 0.0	120.000	+/- 0.0
152.000	+/- 0.0	165.000	+/- 0.0
163.000	+/- 0.0	210.000	+/- 0.0
174.000	+/- 0.0	360.000	+/- 0.0

NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF OMITTED POINTS = 0
 TOTAL NUMBER OF POINTS = 14
 NUMBER OF POINTS FOR CALCULATION OF INITIAL VALUES = 0 (ONLY NECESSARY IN CASE OF PARANF = "INTCALCP")

TABLE OF COMPUTED SCALAR SIGMAY-VALUES:

SIGMA-MIN1	=	0.500000	SIGMA-MIN2	=	0.100000E+00
SIGMA-MAX1	=	0.500000	SIGMA-MAX2	=	0.100000E+00
SIGMA-MID1	=	0.500000	SIGMA-MID2	=	0.100000E+00

KINETIC SECOND ORDER PLUTONIUM RESISTANCE MEASUREMENTS BY KINETOLOGICAL DATA

$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-D) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

PMSNACOST
LRZ/TT H20

* SUMMARY OF COMPUTED DATA FOR SET NO. 4 *

FINAL VALUE OF THE MINIMUM FUNCTION

(M = (FETA*EPS)-T*GETA*(FETA*EPS)). M = 0.676097D-01
 WITH A MAXIMUM RELATIVE LEVEL = 0.0100%
 NUMBER OF ITERATIONS = 10
 MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS = 40
 NUMBER OF DEGREES OF FREEDOM = 11
 ESTIMATE OF STANDARD DEVIATION = 0.783986E-01
 STANDARD-DEVIATION OF SIGMA = 0.167146E-01
 DISPERSION OF SIGMA = 0.279379E-03
 CONFIDENCE-INTERVAL OF SIGMA = (0.281313E-01/ 0.239562)

INVERTED MATRIX = WEIGHT-MATRIX OF PARAMETERS:

1.0000	-0.10948E-45	0.0	0.81252E-48
-0.10948E-45	0.11944E-01	0.0	-0.14578E-03
0.0	0.0	1.0000	0.0
0.81252E-48	-0.14578E-03	0.0	0.22966E-05

EIGENVALUES OF THE MATRIX

1.)	1.00000
2.)	83.7118
3.)	0.193323D+07
4.)	1.00000

CONDITION NUMBERS: P-TODD = 0.193323E+07
 N-TURING = 683523.
 M-TURING = 0.773175E+07

$R = \frac{R(INF) * (RA - RO) * EXP((A-D) * K * T) - RA * (R(INF) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF) - RO)}$
 (COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL VALUES OF THE PARAMETERS:

 * RESISTANCE-O R-O = 110.106 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
 * RESISTANCE-INF. = 111.650 +/- 0.856806E-02 (OHM) CONFIDENCE-INTERV. (111.624 / 111.673)
 * RESISTANCE-A R-A = 400.000 +/- 0.0 (OHM) NO ADJUSTMENT!
 * RATE CONSTANT K* = 0.106555E-01 +/- 0.118809E-03 (1/SEC) CONFIDENCE-INTERV. (0.102868E-01 / 0.109724E-01)

CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS:

	RESISTAN CE-O R-O	RESISTAN CE-INF.	RESISTAN CE-A R-A	RATE CON STANT K*
RESISTANCE-O R-O	1.00000			
RESISTANCE-INF.	0.0	1.00000		
RESISTANCE-A R-A	0.0	0.0	1.00000	
RATE CONSTANT K*	0.0	-0.89019	0.0	1.00000

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED VARIABLES:

RESISTANCE Y1-OBSERVED	R (OHM)	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME Y2-OBSERVED	T (SEC)	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
110.106		110.106	1.636081E-03	0.0		1.243745E-09	9.888910E-02
110.212		110.202	7.897416E-03	6.00000		6.01274	9.952266E-02
110.307		110.293	1.436912E-02	12.0000		12.0193	0.100949
110.423		110.417	2.220489E-02	21.0000		21.0074	0.103415
110.539		110.530	2.805668E-02	30.0000		30.0107	0.105369
110.629		110.633	3.226095E-02	39.0000		38.9948	0.106311
110.729		110.726	3.511987E-02	48.0000		48.0026	0.106402
110.840		110.838	3.731904E-02	60.0000		60.0019	0.105594
110.951		110.958	3.829854E-02	75.0000		74.9942	0.104107
111.056		111.061	3.826072E-02	90.0000		89.9972	0.102759
111.214		111.222	3.839365E-02	120.000		119.997	0.101238
111.383		111.385	4.503067E-02	165.000		164.999	0.100526
111.499		111.485	5.738683E-02	210.000		210.002	0.100279
111.616		111.617	9.143733E-02	360.000		360.000	0.100024

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

RESISTANCE R (OHM)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
			SIGMAY1-MAX 9.1437E-02 KONF. -INTRV. (-0.2840 / 0.2840)				SIGMAY2-MAX 0.1064 KONF. -INTRV. (-0.3305 / 0.3305)
			SIGMAY1-MIN 1.6361E-03 KONF. -INTRV. (-5.0813E-03/ 5.0813E-03)				SIGMAY2-MIN 9.8889E-02 KONF. -INTRV. (-0.3071 / 0.3071)

TABLE OF OBSERVED AND CALCULATED INITIAL VARIABLES:

ALPHA e (SKT)	Y1-OBSERVED	Y1-CALCULATED	SIGMA-Y 1 SCALAR	TIME T (SEC)	Y2-OBSERVED	Y2-CALCULATED	SIGMA-Y 2 SCALAR
	31.0000	31.0000	0.154997	0.0		1.243745E-09	9.888910E-02
	41.0000	40.1257	0.748176	6.00000		6.01274	9.952266E-02
	50.0000	48.6710	1.36129	12.0000		12.0193	0.100949
	61.0000	60.4700	2.10362	21.0000		21.0074	0.103415
	72.0000	71.1997	2.65800	30.0000		30.0107	0.105369
	80.5000	80.9209	3.05630	39.0000		38.9948	0.106311
	90.0000	89.7708	3.32715	48.0000		48.0026	0.106402
	100.500	100.307	3.53549	60.0000		60.0019	0.105594
	111.000	111.704	3.62828	75.0000		74.9942	0.104107
	121.000	121.416	3.62470	90.0000		89.9972	0.102759
	136.000	136.732	3.63729	120.000		119.997	0.101238
	152.000	152.203	4.26606	165.000		164.999	0.100526
	163.000	161.772	5.43665	210.000		210.002	0.100279
	174.000	174.168	8.66248	360.000		360.000	0.100024

PHASENHAUEFIGKEITS-TEST:

STANDARDNORMALVARIABLE (BER.) = 1.6984
 STANDARDNORMALVARIABLE (KRIT.) = 1.9600 ALS OBERE GRENZE MIT 95 % WAHRSCHEINLICHKEIT
 ZAHL DER PHASEN = 4.

$$R = \frac{R(INF.) * (RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - RA * (R(INF.) - RO)}{(RA - RO) * EXP((A-B) * K * T) - (R(INF.) - RO)}$$

(COMPUTED DATA SUMMARY CONTINUED.)

FINAL CALCULATIONS:

```

*****
*
* SECOND ORDER RATE CONSTANT K = 0.215092 +/- 0.271017E-02 (L/MOL*S) CONF. -INTRV. ( 0.206503 / 0.223681 )
*                               = 12.9055 +/- 0.162610 (L/MOL*MIN)
* NUMBER OF HALF-LIFE TIMES    = 5
* EXTENT OF REACTION           = 96.9 %
*
*****

```

```

*****
* END OF SUMMARY OF COMPUTED DATA *
*****

```


$$R = \frac{R(\text{INF.}) * (RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - RA * (R(\text{INF.}) - RO)}{(RA - RO) * \exp((A-B) * K * T) - (R(\text{INF.}) - RO)}$$

FINAL TABLE OF RATE CONSTANTS AND RESISTANCES:

TEMPERATURE T = 293.15 (K)

NR:	RATE CONSTANT K (L/MOL*MIN)		RESISTANCE-O R-O (OHM)		RESISTANCE-INF. (OHM)		RESISTANCE-A R-A (OHM)	
1	13.228	+/- 0.14584	110.34	+/- 0.0	111.89	+/- 0.71947E-02	400.00	+/- 0.0
2	12.252	+/- 0.12364	110.13	+/- 0.0	111.78	+/- 0.68789E-02	400.00	+/- 0.0
3	12.283	+/- 0.13264	110.08	+/- 0.0	111.68	+/- 0.73926E-02	400.00	+/- 0.0
4	12.906	+/- 0.16261	110.11	+/- 0.0	111.65	+/- 0.85681E-02	400.00	+/- 0.0

 *** NUMBER OF RATE CONSTANTS : N = 4 ***
 *** WEIGHTED MEAN VALUE OF THE RATE CONSTANT: K = 12.601 +/- 0.41549 (L/MOL*MIN) ***

VI.2.2 Anmerkungen zu den Meßergebnissen

Obwohl die kinetischen Messungen in der Regel nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt wurden, sind zu den einzelnen Daten noch die Besonderheiten bezüglich der Auswertung und der Versuchsdurchführung anzugeben.

VI.2.2.1 Der Wert für $\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 25°C wurde in einer Kontrollmessung zum Test der in Kapitel III.2.1 beschriebenen Anlage bestimmt und entspricht innerhalb des Fehlerbereiches dem bereits früher gemessenen Wert ⁽⁷³⁾.

VI.2.2.2 Daten für die alkalische Hydrolyse von $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sind schon früher veröffentlicht worden ⁽⁷³⁾, es war aber zu erwarten, daß diese Werte wegen der zu großen Mischungszeit der damals benutzten Apparatur zu klein sind.

VI.2.2.3 Die konduktometrische Titration zu den kinetischen Messungen der iso-Buttersäureäthylester und einiger anderer Ester wurde mit Schwefelsäure geeigneter Konzentration durchgeführt, da von den eigentlich notwendigen Säuren wegen deren Schwerlöslichkeit keine wäßrigen Lösungen genügend hoher Konzentration hergestellt werden können.

Die Verschiebung in $(\kappa - \kappa_a)$ und damit c_{OH^-} , die in den Gleichungen (4.11) und (4.12) durch Ersatz von λ_{A^-} durch $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$ verursacht wird, wächst zum Ende der Reaktion hin und beträgt dort entsprechend der Abschätzung

$$\frac{\Delta c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{OH}^-}^0 - c_{\text{E}}^0} \sim \frac{\frac{1}{2} \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} - \lambda_{\text{A}^-}}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{A}^-}} \quad (6.2)$$

maximal 5 % (mit $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 80,0$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 198$ und $\lambda_{\text{A}^-} \sim 32$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ ⁽⁹⁶⁾).⁴ Der Fehler in k infolge Gleichung (6.2) liegt bei Berücksichtigung vieler Meßpunkte innerhalb der Fehlerschranke der gesamten Messung.

VI.2.2.4 Die Hydrolyse der heterocyclischen Amide wurde mit der in Abschnitt III.2 beschriebenen Apparatur untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß die Hydrolysege-

schwindigkeit sowohl von Chloracetylimidazol als auch von Dichloracetylpyrazol an der Grenze des Bereiches liegt, der mit dieser Apparatur zugänglich ist. Es wurden deshalb nur Versuche bei 5°C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeitskonstante k bei Kenntnis der Ausgangskonzentrationen $c_{\text{OH}^-}^{\circ}$ und c_{Amid}° mit $\xi = c_{\text{OH}^-}^{\circ}/c_{\text{Amid}}^{\circ}$ über die Gleichung

$$k = \frac{1}{\tau(c_{\text{OH}^-}^{\circ} - c_{\text{E}}^{\circ})} \cdot \ln \frac{2\xi - 1}{\xi} \quad (6.3)$$

aus der Halbwertszeit τ abgeschätzt wurde.

VI.2.2.5 Durchführung einer kinetischen Messung in der Stopped-Flow-Apparatur mit spektroskopischer Meßanordnung

Am Beispiel des Trichloressigsäure-p-Nitrophenylesters soll die Arbeitsweise beschrieben werden.

In der in Abschnitt V.1 beschriebenen Apparatur wird eine carbonatfreie Natronlauge geeigneter Konzentration unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Konzentration wird konduktometrisch bestimmt. Daneben bereitet man eine Esterstammlösung in trockenem Acetonitril mit durch Einwaage der Substanzen bekannter Konzentration vor. Die Stopped-Flow-Apparatur muß mit den richtigen Eintreibspritzen versehen und auf Dichtigkeit geprüft worden sein. Durch Füllen der Meßzelle mit der verwendeten Natronlauge wird der Signalwert U_{max} und durch Unterbrechen des Lichtstrahls U_{min} bestimmt. Nach blasenfreiem Füllen der Anlage mit den beiden Lösungen der Reaktionspartner wird der zu erwartende Wert U_{∞} gemessen und hierauf die Verstärkung und die Nullpunktsverschiebung so eingestellt, daß der dynamische Bereich des Speichers im Oszillographen (mittlere Auflösung: 5/4096) optimal ausgenutzt wird, wobei die Verschiebung in U_{max} und U_{min} berücksichtigt werden muß. Nach Thermostatisierung der Spritzen werden jeweils vier kinetische Messungen nacheinander durchgeführt und in die vier Speicherbereiche des Oszillographen aufgenommen. Abbildung (VI.6) gibt den Speicherinhalt der alkalischen Hydrolyse von Trichloressigsäure-p-Nitrophenylester bei 35°C wieder.

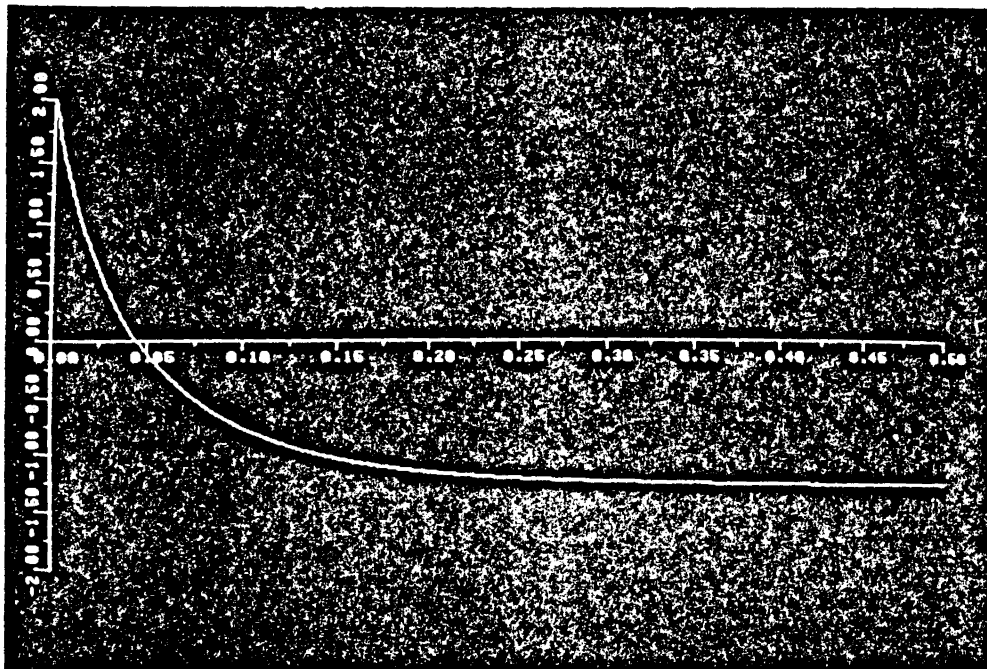


Abb. (VI.6) :

Speicherinhalt der alkalischen Hydrolyse von $\text{Cl}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ bei 35°C . Einheit der Zeitachse: s.

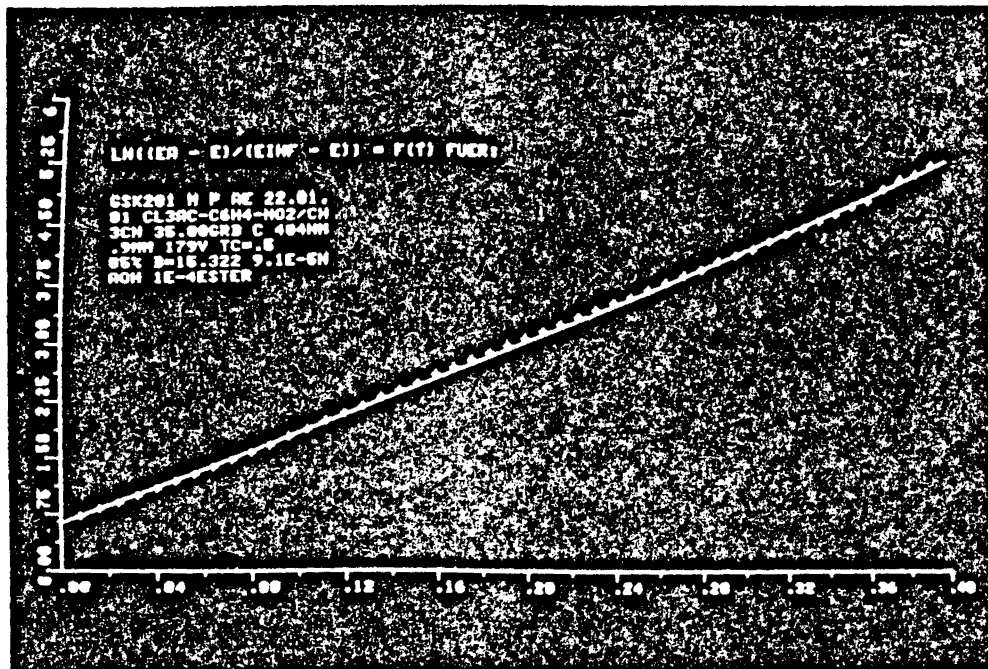


Abb. (VI.7) :

$\ln\left(\frac{E_a - E}{E_\infty - E}\right) = f(t)$ für $\text{Cl}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ bei 35°C .
Vorläufige Auswertung am graphischen Bildschirm.

Tabelle VI-4 : Ausdruck der Daten zur Auswertung am Prozeßrechner.

EINGABE DATEINAME: ?GSK201

INFORMATION ZUR KINETIKDATEI

GSK201 M AE 22.01.81 CL3AC-C
6H4-NO2/CH3CN 35.00GRD C 404NM
.9MM 179V TC=.5 85% D=15.322 9
.1E-5NAOH 1E-4ESTER

ANFANGSZEIT (SEC) : 0
SWEEP-TIME (SEC) : .5000004E-03
MESSBEREICH (V) : 2
GESAMTANZAHL MESSPUNKTE : 1024
ANZAHL GEMITTELTER KINETIKEN : 20

DATEN ZUR VORLAEUFIGEN AUSWERTUNG

=====
ANFANGSZEIT (SEC) : .001
END- ZEIT (SEC) : .4
ZEITSCHRITT DELTA-T (SEC) : .8000005E-02
ANZAHL VERWENDETER MESSPUNKTE : 50
SPANNUNGSWERT U-UNENDLICH : 0.0000
BASENUEBERSCHUSS (A - 2*B) : .7590004E-04
KLEINSTER SPANNUNGSWERT FUER NORM. : -9.100006
GROESSTER SPANNUNGSWERT FUER NORM. : 2.900002

PARAMETER FUER TR440-AUSWERTUNG

=====
EXTINKTION-0 E-0 : .6433194E-01
EXTINKTION-UNENDLICH E-INF : .4286057
EXTINKTION-A E-A : .7550004
GESCHW.KONSTANTE K* (SEC^-1) : 11.80525

ENDERGEBNISSE DER BERECHNUNG

=====
GESCHWINDIGKEITSKONST. K (S^-1M^-1) : 155536.9 +/- 59.24624
GESCHW.KONST. K (MIN^-1M^-1) : 9332216 +/- 3554.776
ZAHL DER GEMESSENEN HALBWERTSZEITEN : 7
UMSATZ AN ESTER : 99.21876

Durch Übereinanderlegen aller Aufnahmen am Bildschirm läßt sich die Reproduzierbarkeit der Messungen überprüfen. Nach erfolgreichem Test werden die Daten über die V24-Schnittstelle in eine Datei auf der Wechselplatte des Laborrechners eingetragen. In der Regel werden mindestens 20 Messungen kumulierend aufgenommen. Mit Hilfe von BASIC-Programmen können bei Kenntnis der Meßtemperatur θ , des Spritzenverhältnisses ξ und der Stammkonzentrationen $\tilde{m}_{OH^-}^{St}$ und \tilde{m}_E^{St} über die Gleichungen (3.13) bis (3.16) die Größen $c_{OH^-}^0$, $(c_{OH^-}^0 - 2 \cdot c_E^0)$ und E_a berechnet werden.

Vor der ersten Datenaufnahme müssen die Werte für U_{max} , U_{min} , $(c_{OH^-}^0 - 2c_E^0)$ und E_a am Bildschirm eingegeben werden. Der Spannungsbereich und die Meßzeit pro Datenpunkt (sweep time) werden automatisch übertragen.

Nach erfolgreichem Abschluß der Messungen wird jeder Datenwert der kumulierten Aufnahme durch die Anzahl der Messungen dividiert. In einem BASIC-Auswerteprogramm wird mit 50 äquidistanten Punkten nach Umrechnung der Durchlässigkeiten in Extinktionen entsprechend Gleichung (3.14) die Geschwindigkeitskonstante k aus der logarithmischen Auftragung

$$\frac{1}{c_{OH^-}^0 - 2c_E^0} \ln \frac{E^a - E}{E^\infty - E} = k \cdot t + C \quad (6.4)$$

bestimmt. Die Linearität der an einem graphischen Sichtgerät dargestellten Funktion (6.4) kann sofort geprüft und durch Variation von E^∞ optimiert werden. Nach erfolgreicher Auswertung werden alle notwendigen Informationen in die entsprechende Datei im Rechner eingetragen und können in Tabellenform ausgedruckt werden (siehe hierzu Tabelle VI-4). Die hiermit bestimmten Werte der Parameter E^0 , E^a , E^∞ und k bilden den Startvektor für die statistische Datenanalyse entsprechend Kapitel IX. - Abb.(VI.7) -.

VI.2.2.6 Durchführung einer konduktometrischen Messung in der Stopped-Flow Apparatur

Die vorbereitenden Arbeiten zur Herstellung der Lösungen und zur Dichtigkeitsprüfung und Reinigung der Stopped-Flow-Apparatur sind identisch mit denen für spektroskopische Messungen.

In Vorversuchen wird die geeignete Meßdauer, der Widerstandsbereich und die notwendige Eingangsspannung, um einen möglichst großen Bereich des Oszillographenspeichers zu überstreichen, eingestellt. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wird durch Mischen der thermostatisierten, wäßrigen alkalischen Lösung mit dem Lösungsmittel der Esterkomponente, in der Regel Acetonitril, in der Apparatur der Widerstand R_0 zu Beginn der Reaktion gemessen. Der Dekadenwiderstand muß nun auf den Wert eingestellt werden, den das reagierende System nach etwa einer Halbwertszeit erreicht, worauf der zu R_0 gehörende Spannungswert U_0 am Oszillographen abgelesen werden kann.

Die kinetischen Messungen werden daraufhin nach Thermostatisieren der Reaktionslösungen durchgeführt, wobei jeweils vier Datensätze à 1024 äquidistanten Punkten im Oszillographen gespeichert und nach Überprüfung auf Übereinstimmung mit Hilfe des Datentransferprogramms auf den Plattenspeicher des Laborrechners kumulierend eingetragen werden können. Der Referenzwiderstand wird hierbei auf den oben festgelegten Wert eingestellt.

Nach abgelaufener Reaktion wird am Oszillographen der Signalwert U_∞ abgelesen, dem der Wert R_∞ nach Abgleich der Meßbrücke entspricht. Der Basenüberschuß ($c_{OH^-}^0 - c_E^0$), bzw. ($c_{OH^-}^0 - 2c_E^0$) für p-Nitrophenylester, wird aus den Stammkonzentrationen und der in Abschnitt III.3.5 beschriebenen Prozedur erhalten.

Der für die Auswertung der kinetischen Messungen notwendige Wert R_a bzw. dessen Kehrwert L_a werden nach folgender Berechnung erhalten.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Leitfähigkeit linear mit der Konzentration ändert, gilt:

$$L_a = 1/R_0 - (1/R_0 - 1/R_\infty) \cdot c_{OH^-}^0 / \lambda \cdot c_E^0 \quad (6.5)$$

λ ist für p-Nitrophenylester 2, sonst 1.

Der zu L_a gehörende Spannungswert U_a , der nicht direkt gemessen werden kann, ergibt sich nach

$$U_a = U_o - (1/R_o - L_a) \cdot \frac{U_o - U_\infty}{1/R_o - 1/R_\infty} \quad (6.6)$$

Gleichung (6.6) ist durch die in Abbildung (III.16) dargestellte lineare Abhängigkeit zwischen U und $1/R$ gerechtfertigt. Die Näherungen der Gleichung (6.5) liegen innerhalb der Genauigkeit, die für die Bestimmung von L_a notwendig ist.

Mit Hilfe eines graphischen Sichtgerätes wird eine vorläufige Auswertung entsprechend der Funktion

$$\ln \frac{U - U_a}{U - U_\infty} = f(t) \quad (6.7)$$

mit 50 Punkten des über alle kummulativ aufgenommenen Kurven gemittelten Meßsignals durchgeführt. Die Optimierung der linearen Funktion erfolgt durch Variation von U_∞ bis zur Minimalisierung von σ_k .

Die so erhaltenen Parameter U_a , U_∞ und k werden als Startwerte zur endgültigen Berechnung mit statistischer Datenanalyse eingesetzt.

Die Präzision der Auswertung wird durch eine Grundlinienkorrektur des Meßsignals wesentlich erhöht, da bei sehr kurzen Reaktionszeiten systematische Signalschwankungen (mechanische Schwingungen, Druckschwankungen u.a.) und bei langen Reaktionszeiten der oben erwähnte Aufheizeffekt stören können. Für diese Korrektur werden Messungen mit der verwendeten Base und dem organischen Lösungsmittel ohne Ester unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt. Auch hier wird der Mittelwert über mehrere Messungen gebildet.

VI.3 ABSCHÄTZUNG DER MITTLEREN FEHLER DER KINETISCHEN DATEN

Die in Tabelle VI-2 angegebenen mittleren Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k werden aus der Standardabweichung der Größe k' - mit

$$k' = k(c_{OH^-}^o - c_E^o)$$

berechnet. Die Schätzung der Standardabweichung s_k , ergibt sich aus der statistischen Behandlung der Gleichung (6.1) unter Berücksichtigung der Unsicherheit des Meßsignals (0,5 mm bezogen auf 250 mm Papierbreite oder 5/4096 bei digitaler Speicherung). Eine zu (6.1) analoge Gleichung mit E anstelle von R wird für die Auswertung der spektroskopischen Messungen verwendet. Der Fehler in der Überschußkonzentration ergibt sich aus der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die Gleichung

$$c_{\text{OH}^-}^{\text{O}} - c_{\text{E}}^{\text{O}} = \frac{c_{\text{Säure}} \cdot v_{\text{Säure}}}{v_{\text{Lösung}}} \quad (6.8)$$

im Falle der konduktometrischen Titration. Falls der Überschuß aus den beiden Anfangskonzentrationen errechnet wird, gehen die Fehler beider Konzentrationen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz ein.

Die Unsicherheit der konduktometrischen Äquivalenzpunktbestimmung steigt mit Verringerung der Konzentration stark an und wird zusätzlich noch von anwesenden schwachen Säuren oder Basen (CO_3^{2-} , HCO_3^- , $-\text{SiOH}$), die die Krümmung der Titrationskurve erhöhen, beeinflusst. Je nach Konzentration ist bei Verwendung carbonatarmer Lösungen mit Fehlern zwischen 0,05 und 5 % zu rechnen, wie in Abschnitt VI.1 dargestellt wurde.

Falls der zur Bestimmung von k benutzte Teil der kinetischen Kurve höchstens eine Halbwertszeit überstreicht, sind wesentlich größere Fehler anzusetzen. So z.B.: ist die Halbwertszeit entsprechend Gleichung (6.3) nur mit einer Unsicherheit von 20 % aus dem Schreiberdiagramm zu entnehmen.

KAPITEL VII

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Das im Kapitel II vorgestellte Hamiltonsche Modell des Zwischenkomplexes einer chemischen Reaktion, das die Anordnung der Massenzentren mit deren Ladungen und die zwischen ihnen herrschenden Kräfte berücksichtigt, muß das kinetische Verhalten ohne Anpassungsparameter beschreiben, falls die Lagekoordinaten und die Wechselwirkungskräfte bekannt sind. Analog muß sich die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion - $\ln(k/k_0)$ - aus der Variation der Koordinaten und Kräfte beschreiben lassen.

Im Falle einer definierten Ladungsverteilung im Zwischenkomplex wird die Wechselwirkung durch die Coulombsche Energie entsprechend Gl. (2.29) repräsentiert. Die potentialbestimmenden Größen der beiden ausgezeichneten Teilchen sind Ladung, Dipol- und höhere Momente einerseits und die gegenseitigen Koordinaten andererseits. Der Einfluß der umgebenden Teilchen - d.h. der Solvatsphäre - auf das Zweiteilchenpotential wird durch die DZ ϵ und die Ionenstärke Γ beschrieben. Das Reaktionsfeld, Gl. (2.46) entsteht durch die Rückkopplung zwischen dem nicht-symmetrischen Feld der Ladungsverteilung und der Umgebung. Neben dieser allgemeinen, nicht lokalisierbaren Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff (Dispersions-, Multipol-Multipol-, Induktions- und van der Waals-Kräfte) kann auch eine lokalisierbare - chemische - Wechselwirkung existieren. Eine solche Wechselwirkung, die hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken gebildet wird, beeinflußt die elektrischen Momente der betroffenen Ladungsbereiche.

Als Folge der Anforderungen des Hamiltonschen Modells muß jeder Zwischenkomplex eines reagierenden Systems im Detail diskutiert werden, so daß verallgemeinernde Annahmen über ein Reaktionsschema nicht a priori gemacht, sondern nur für solche Verbindungen, die den Ansätzen der Wechselwirkungsenergie im Modell des Reaktionsmechanismus entsprechen, a posteriori Gesetzmäßigkeiten aufgestellt werden können. Der große Vorteil dieser Betrachtungsweise ist der Gewinn an Information über eine eingeschränkte Anzahl aus der Vielfalt chemisch reaktiver Systeme.

Der Erfolg des Modells zeigt sich in der Beschreibung des Substituenteneffektes auf die alkalische Esterhydrolyse, loc.cit.⁽⁷³⁾, wobei die dort angegebenen Substituenten als Lösungsmittel-inerte Substituenten - mit Ausnahme der Gruppen F und OH-einen untergeordneten Einfluß auf die Solvatation des Zwischenkomplexes haben.

Auch auf Reaktionen in der Gasphase, in der alle Reaktionspartner unsolvatisiert sind, läßt sich das Modell der Coulombschen Wechselwirkungen sehr gut anwenden⁽¹⁵³⁾.

Da in der folgenden Diskussion Substituenten mit spezifischer Solvatation behandelt werden, muß zunächst das Bild des Zwischenkomplexes von dem des reinen, isolierten Übergangsmoleküls auf das des solvatisierten, in spezifischer Weise von Wassermolekülen umgebenen, erweitert werden. Dazu ist eine Diskussion der Struktur der Solvatsphäre und ihrer Beeinflussungsmöglichkeiten notwendig.

VII.1 DIE STRUKTUR DER SOLVATSPHÄRE

Die Struktur des flüssigen Wassers unter Normalbedingungen ($p = 1 \text{ atm}$, $0 < \theta/^{\circ}\text{C} < 100$) ist durch die Fähigkeit geprägt, ein dreidimensional vernetztes Gitter aus Wassermolekülen, die über H-Brücken verknüpft sind, aufzubauen. Die Energie einer isolierten Wasserstoffbrückenbindung - OH...O - beträgt etwa 20 kJ mol^{-1} ⁽¹⁵⁴⁾ und der mittlere Abstand O-O $0,25$ bis $0,3 \text{ nm}$ ⁽¹⁵⁵⁾. Die Bindung kann bis zu 25° aus der Achse der beiden Sauerstoffatome gedreht werden, ohne die Bindungsenergie wesentlich zu beeinflussen^(156,157). Im Gegensatz zu Bindungen des σ - oder π -Typs ist die Wasserstoffbrückenbindung sehr variabel in der Länge und damit auch in ihrem Energieinhalt, der in der Nähe der mittleren thermischen Energie kT liegt. Deshalb sind die Wassermoleküle ständigen Fluktuationen ($\tau \sim 10^{-12}$ bis 10^{-11} s) zwischen dem ungebundenen Zustand und der Teilnahme an strukturierten Clustern unterworfen. Diese Cluster, für die eine Eis-ähnliche Struktur angenommen wird, haben eine geringere Dichte als das nicht gebundene, freie Wasser. Die Interpretation der Eigenschaften des flüssigen Wassers reichen von

einem quasi-Gittermodell⁽¹⁵⁸⁾, bei dem die freien Wassermoleküle Zwischengitterplätze in lockerem Gefüge des H-Brückennetzes einnehmen, bis zum Modell des chemischen Gleichgewichtes⁽¹⁵⁹⁾



zwischen Clustern aus über H-Brücken verknüpften H₂O-Molekülen mit geringer Dichte - (H₂O)_b - und freiem Wasser größerer Dichte - (H₂O)_d.

Das Modell des Wassers entsprechend Gleichung (7.1) ist in seiner Einfachheit sicher übertrieben, es gibt aber das Verhalten des Wassers bei Zusatz von polaren oder unpolaren Molekülen oder Ionen und die Temperaturabhängigkeit richtig wieder.

Die Reaktionslösungen enthalten organische, ungeladene Moleküle und Elektrolyte. Während bei Ionen und polaren Molekülen die Solvatationsenthalpie ΔH_S^0 den Hauptanteil zur Gibbs'schen Lösungsenthalpie beiträgt, dominiert bei großen, apolaren Molekülen der Entropieanteil ΔS_S^0 , wie in der bei Franks⁽¹⁶⁰⁾ angegebenen Tabelle VII-1 qualitativ zu ersehen ist.

Tabelle VII-1: Solvatationsverhalten organischer Moleküle in Wasser

thermodynamische Größe (2 ≡ gelöster Stoff)	organische Moleküle	
	apolar hydrophob	polar
ΔG_S^0	> 0	≅ 0
ΔH_S^0	≥ 0	≥ 0
ΔS_S^0	< 0	≥ 0
	$ T \cdot \Delta S^E > \Delta H^E $	$ T \Delta S^E < \Delta H^E $
ΔC_{pS}^0	> 0	≤ 0
ΔV_2^E	< 0	≥ 0

Die Solvatation unpolarer und hydrophober Moleküle ist nur über Dispersions-, London- und van der Waals-Kräfte möglich, während Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen fehlen. Der gelöste Stoff hält sich in Fehlstellen innerhalb des Wassers auf. Diese Hohlräume haben eine Oberfläche, die von stark vernetzten H_2O -Molekülen gebildet ist, ihr Volumen ist in der Regel nur wenig größer als das Volumen des gelösten Moleküls. Das führt zu negativen Werten in ΔS_S^O und ΔV_2^E . Die durch diese hydrophobe Solvatation gelösten Stoffe sind Strukturbildner für das Wasser.

Polare Moleküle hingegen, mit der Fähigkeit, über Dipol-Dipol-Kräfte und H-Brücken mit dem Wasser in Wechselwirkung zu treten, lagern sich je nach ihren Eigenschaften an das Proton, an das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs oder an den Dipol eines Wassermoleküls an. Je nach der Stärke dieser Wechselwirkung kann in der Solvatsphäre die Cluster-Struktur zugunsten einer vom Molekül ausgerichteten Solvatstruktur gestört werden. Diese Moleküle werden deshalb Strukturbrecher genannt. Im Sinne der Gleichung (7.1) verschieben Strukturbildner das Gleichgewicht nach links und Strukturbrecher nach rechts. Das Ausmaß beider Effekte ist stark von der Konzentration des gelösten Stoffes und von der Temperatur abhängig.

Der Übergang von Strukturbildnern zu strukturbrechenden Eigenschaften organischer Moleküle ist fließend. So nimmt das Excessvolumen ΔV_2^E der gelösten Komponente in der Reihe MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, n-BuOH, sec-BuOH, i-BuOH und t-BuOH ab ^(160,161), wobei die Temperaturabhängigkeit zum t-BuOH zunimmt. Zum Erstarrungspunkt des Wassers hin verschwinden die individuellen Eigenschaften der Alkohole. Aus der Temperaturabhängigkeit des Viscositätskoeffizienten B entsprechend

$$\ln \eta = A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c$$

ist zu erkennen, daß z.B. Glycin und β -Alanin Strukturbrecher und 4-Aminoisobuttersäure und 6-Aminohexancarbonsäure Strukturbildner sind ⁽¹⁶²⁾. Hydroxylionen und Protonen sind über Wasserstoffbrücken solvatisiert und damit starke Strukturbrecher.

Für die Derivate der Carbonsäuren ist zu erwarten, daß Ameisen- und Essigsäurederivate wegen der dominierenden Solvation der Carboxylgruppe in wäßrigen Lösungen bevorzugt als Strukturbrecher wirken, während die höheren Homologen und hier besonders solche mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst durch hydrophobe Solvation strukturbildend sind. Die Solvatstruktur wird sich dann so auf die Parameter ϵ_1 , R_1 und R_2 des dielektrischen Modells auswirken, daß hydrophile Solvation zu kleinem ϵ_1 (Abkopplung des Wassers in der Solvatsphäre vom globalen Wasser) oder zu größerem R_1 (Einbeziehung der Solvatsphäre in die DZ ϵ_1) führen, während hydrophobe Solvation für ϵ_1 die DZ des ungestörten Wassers und kleinere Werte für R_1 erfordert.

Im folgenden soll das Zusammenspiel zwischen Substituenteneffekt und den drei Solvationseffekten - hydrophil, hydrophob und H-Brückensolvation - für die Esterhydrolyse diskutiert werden.

Die Diskussion der Esterhydrolyse gliedert sich in drei Abschnitte entsprechend den drei Mechanismen des Schemas I-1.

VII.2 DIE NEUTRALE ESTERHYDROLYSE

In Tabelle VII-2 sind die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener, substituierter Essigsäureester angegeben.

Die Übereinstimmung der gemessenen Daten mit Literaturwerten ist angesichts der teilweise langen Reaktionszeiten sehr gut.

Die Wechselwirkungsenergie des polaren Estermoleküls mit dem Dipol des Wassermoleküls ist die aus Gleichung (2.29) ableitbare elektrostatische Energie

$$\Delta G_{e1} = - N_L \cdot \vec{\mu}_{H_2O} \cdot \vec{E}_B(r, \theta, \phi) \quad (7.2)$$

mit

$$\vec{E}_B(r, \theta, \phi) = - \text{grad } \psi_B(r, \theta, \phi). \quad (7.3)$$

Tabelle VII-2: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse substituierter Essigsäureester (zum Vergleich sind die Geschwindigkeitskonstanten der sauren Hydrolyse in 70 % Aceton-H₂O oder EtOH-H₂O angegeben).

Ester	saure Hydrolyse		neutrale Hydrolyse	
	$k/l \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Lit.	k/s^{-1}	Lit.
CH ₃ CO ₂ Et	$4,5 \cdot 10^{-5}$	(26)	$2,47 \cdot 10^{-10}$	(32)
ClCH ₂ CO ₂ Et	$3,95 \cdot 10^{-5}$	(151)	$1,08 \cdot 10^{-7}$	(12)
			$1,2 \cdot 10^{-7}$	(*)
Cl ₂ CHCO ₂ Et	$2,13 \cdot 10^{-5}$	(151)	$5,51 \cdot 10^{-6}$	(163)
Cl ₃ CCO ₂ Et	$8,3 \cdot 10^{-5}$	(151)	$2,8 \cdot 10^{-5}$	(12)
FCH ₂ CO ₂ Et	$2,5 \cdot 10^{-5}$	(133)	$1,9 \cdot 10^{-7}$	(*)
F ₂ CHCO ₂ Et	$9,5 \cdot 10^{-5}$	(133)	$5,7 \cdot 10^{-5}$	(12)
F ₃ CCO ₂ Et	$42,2 \cdot 10^{-5}$	(133)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	(152)
	(extrapoliert)		$3,41 \cdot 10^{-3}$	(*)
			$3,3 \cdot 10^{-3}$	(121)

(*): diese Arbeit

Die postulierte Struktur des Zwischenkomplexes - in Analogie zu dem der basischen Hydrolyse ⁽⁷³⁾ - ist in Abbildung (VII.1) dargestellt:

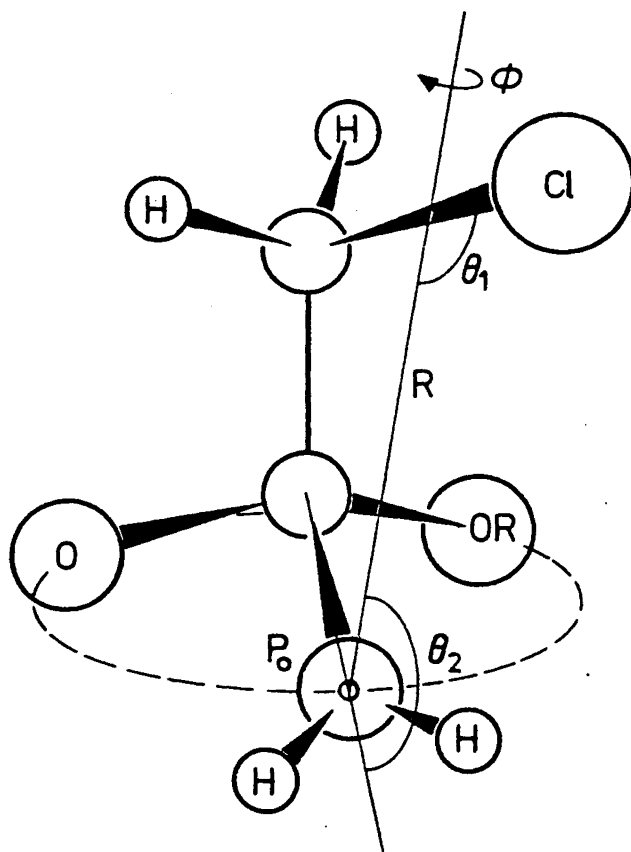


Abb. (VII.1) :

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 beiden Dipole bilden mit der Achse R die Winkel θ_1 und θ_2 und sind um den Winkel ϕ gegeneinander verdreht.

Die Konfiguration am Carbonylkohlenstoff ist tetraedrisch; der Dipol des H₂O-Moleküls liegt in Richtung der C-O-Bindung mit dem Mittelpunkt im Sauerstoffatom des Wassers. Das Dipolmoment ist das effektive Moment des Wassers in Richtung des sp³-Orbitals eines der beiden freien Elektronenpaare am Sauerstoff, da über dieses Orbital die C-O-Bindung gebildet wird. Der Dipol der C-X-Bindung wird in den Mittelpunkt der Bindung gelegt. R ist die mittlere Strecke zwischen beiden Dipolen. Wegen der freien Drehbarkeit der C-C-Achse muß der Mittelwert der Wechselwirkung durch Integration über alle Konfigurationen bestimmt werden. Hierbei ergibt sich die Anordnung der beiden Dipole zueinander in der Weise, daß ihre Projektion auf die Ebene der drei tetraedrischen Sauerstoffatome senkrecht zueinander stehen (73).

Die beiden Dipolvektoren spannen jeweils mit der Verbindungslinie R zwei Ebenen auf, die sich in der Achse R unter dem Winkel ϕ durchdringen. θ_1 und θ_2 sind die Winkel zwischen $\mu_{cx} \equiv \mu_1$ bzw. $\mu_{H_2O} \equiv \mu_2$ und R.

Das elektrische Feld setzt sich nach den Gleichungen (2.60) und (2.61) aus den Beiträgen der einzelnen Multipole zusammen, so daß für den vorliegenden Fall

$$\vec{E} = \vec{E}(\mu_1) + \vec{E}^*(r, \theta, \phi) \quad (7.4)$$

geschrieben werden kann. Das Restfeld \vec{E}^* ist bei Variation des Substituentendipols μ_1 konstant. Mit den Gleichungen (2.60) und (2.61) ergibt sich für $\vec{E}(\mu_1)$:

$$\vec{E}(\mu_1) = \vec{e}_r E_r + \vec{e}_\theta E_\theta \quad (7.5)$$

mit $j = 1$, $m = 0$ und $b_1^{(0)} = \mu_1$.

Falls weiterhin nur Lösungen mit geringer Elektrolytkonzentration ($\kappa R_2 \rightarrow 0$) berücksichtigt werden, gilt mit (2.40a) bis (2.40d):

$$E_r^{(1)} = \left[1 + \frac{2(1-\eta)(\epsilon + \epsilon_1) - (2\eta + 1)(\epsilon - 2\epsilon_1)Q^3}{(\eta + 2)(\epsilon + \epsilon_1) - (1-\eta)(\epsilon - 2\epsilon_1)Q^3} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R_1} \right)^3 \right] \cdot \frac{2b_1^{(0)}}{r^3} \cos\theta \quad (7.6a)$$

$$E_{\theta}^{(1)} = \left[1 - \frac{2(1-\eta)(\varepsilon+\varepsilon_1) - (2\eta+1)(\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3}{(\eta+2)(\varepsilon+\varepsilon_1) - (1-\eta)(\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3} \left(\frac{r}{R_1}\right)^3 \right] \frac{b_1'(0)}{r^3} \sin\theta \quad (7.6b)$$

für $a \leq r \leq R_1$ und $DZ = \varepsilon_i$

und

$$E_r^{(2)} = \frac{3\eta(\varepsilon+\varepsilon_1)}{(\eta+2)(\varepsilon+\varepsilon_1) - (1-\eta)(\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3} \cdot \left[1 + \frac{\varepsilon-2\varepsilon_1}{\varepsilon+\varepsilon_1} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{r}{R_2}\right)^3 \right] \frac{b_1'(0)}{2r^3} \cos\theta \quad (7.7a)$$

$$E_{\theta}^{(2)} = \frac{3\eta(\varepsilon+\varepsilon_1)}{(\eta+2)(\varepsilon+\varepsilon_1) - (1-\eta)(\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3} \left[1 - \frac{\varepsilon-2\varepsilon_1}{\varepsilon+\varepsilon_1} \left(\frac{r}{R_2}\right)^3 \right] \frac{b_1'(0)}{r^3} \sin\theta \quad (7.7b)$$

für $R_1 \leq r \leq R_2$ und $DZ = \varepsilon_1$.

Die Komponenten der beiden Felder lassen sich verallgemeinert schreiben als:

$$E_r = f_r(\varepsilon_i, \varepsilon_1, \varepsilon, R_1, R_2) \cdot \frac{2b_1'(0)}{r^3} \cos\theta \quad (7.8a)$$

$$E_{\theta} = f_{\theta}(\varepsilon_i, \varepsilon_1, \varepsilon, R_1, R_2) \cdot \frac{b_1'(0)}{r^3} \sin\theta \quad (7.8b)$$

Die Funktionen f_r und f_{θ} ergeben sich in eindeutiger Weise aus den Gleichungen (7.6) bis (7.7).

Die Berücksichtigung des Reaktionsfeldes mit

$$\mu_{CX}^* = \frac{\left[(\eta+2)(\varepsilon+\varepsilon_1) - (1-\eta)(\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3 \right] \cdot (\eta^2+2)}{3 \left[\eta^2 \cdot \eta((\varepsilon+\varepsilon_1) - (\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3) + 2(\varepsilon+\varepsilon_1) - (\varepsilon-2\varepsilon_1)Q^3 \right]} \mu_{CX} \quad (7.9)$$

oder abgekürzt

$$\mu_{CX}^* = f^R(\eta^2) \cdot \mu_{CX}, \quad (7.9a)$$

führt zu einer Modifikation der Koeffizienten f_r und f_{θ} :

$$f_r^R = f^R(n^2) \cdot f_r \quad (7.10a)$$

und

$$f_\theta^R = f^R(n^2) \cdot f_\theta \quad (7.10b)$$

Hiermit läßt sich Gleichung (7.2) für den Bereich $a < r < R_2$ angeben:

$$\Delta G_{el} = - \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \mu_{H_2O} \cdot \mu_{CX} \cdot \frac{1}{r^3} \left\{ 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 \cdot f_r^R - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi f_\theta^R \right\} + \Delta G_{el}^* \quad (7.11)$$

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie im Zwischenkomplex ergibt sich hieraus mit $\phi \sim 90^\circ$ und $r = R$:

$$\Delta G_{el}^\ddagger = - \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \mu_{H_2O} \cdot \mu_{CX} \cdot 2 \cdot \frac{\overline{\cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \cdot f_r^R + \Delta G_{el}^{*\ddagger} \quad (7.12)$$

Für die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante unter dem Einfluß polarer Substituenten läßt sich damit Gleichung (7.13) herleiten:

$$\ln k/k_o = \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i RT} \cdot \mu_{H_2O} \cdot 2 \cdot \left\{ \left(\frac{\overline{\mu \cdot \cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \cdot f_r^R \right) - \left(\frac{\overline{\mu \cdot \cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \cdot f_r^R \right)_o \right\} \quad (7.13)$$

Mit guter Näherung kann der Koeffizient f_r als konstant angesehen werden, so daß sich Gleichung (7.13) vereinfachen läßt:

$$\ln k/k_o = \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i RT} \cdot 2\mu_{H_2O} \cdot f_r^R \cdot \left[\left(\frac{\overline{\mu \cdot \cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \right) - \left(\frac{\overline{\mu \cdot \cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \right)_o \right] \quad (7.14)$$

oder

$$\ln k/k_o = \frac{N_L}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i RT} 2\mu_{H_2O} f_r^R \cdot \Delta \left(\frac{\overline{\mu \cdot \cos\theta_1 \cos\theta_2}}{R^3} \right) \quad (7.14a)$$

In Tabelle (VII-2) sind die notwendigen Strukturparameter, die mit Daten aus Standard-Tabellenwerten (164-166) berechnet sind, ersichtlich.

Im Falle der Mehrfachsubstitution wird der Substituentenparameter $\Delta(\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2 / R^3)$ mit den Momenten der entsprechenden Einzelbindung durch anschließende Summation über alle Substituenten berechnet.

Aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für sechs halogenierte Ester mit Essigsäureäthylester als Referenz wurden die Verschiebungen $\log(k/k_0)$ in Tabelle VII-3 berechnet.

Tabelle VII-3: Strukturparameter der neutralen Hydrolyse von $R'-CO_2C_2H_5$

R'	C-X	μ_{C-X}/D	R/R'	$\cos \theta_1$	$\cos \theta_2$	$\Delta \left(\frac{\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2}{R^3} \right) \cdot 10^2 / D \cdot A^{0-3}$	$\log(k/k_0)$
CH ₃	C-H	0,4	2,63	-0,469	0,799	0	0
CH ₂ Cl	Cl-C	1,46	2,81	0,561	0,786	3,73	2,69
CHCl ₂	Cl-C	1,00	2,81	0,561	0,786	5,62	4,35
CCl ₃	Cl-C	0,65	2,81	0,561	0,786	6,35	5,05
CH ₂ F	F-C	1,41	2,70	0,516	0,796	3,73	2,88
CHF ₂	F-C	1,34	2,70	0,506	0,797	7,14	5,36
CF ₃	F-C	1,19	2,69	0,503	0,795	9,81	7,14

In Abbildung (VII.2) ist $\log(k/k_0)$ gegen $\Delta(\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2 / R^3)$ für die neutrale Hydrolyse aufgetragen.

Die entsprechend Gleichung (7.14) geforderte Linearität ist über den gesamten Bereich der Substituenten gewährleistet, wobei die CF₃-Gruppe den maximal möglichen Einfluß auf die Hydrolyse zeigt. Der im Vergleich zur alkalischen Hydrolyse (73) verstärkte Einfluß polarer Substituenten auf die neutrale Esterhydrolyse ($\log(k/k_0)_{\text{neutral}} = 7,14$; $\log(k/k_0)_{\text{alk.}} = 5,36$ für CF₃CO₂C₂H₅) ist zum Teil durch den Koeffizienten f_r^R bedingt, der stets größer als 1 ist, während der entsprechende Term des Potentials $\psi_\beta^{(1)}(r, \theta, \phi)$ kleiner als 1 ist.

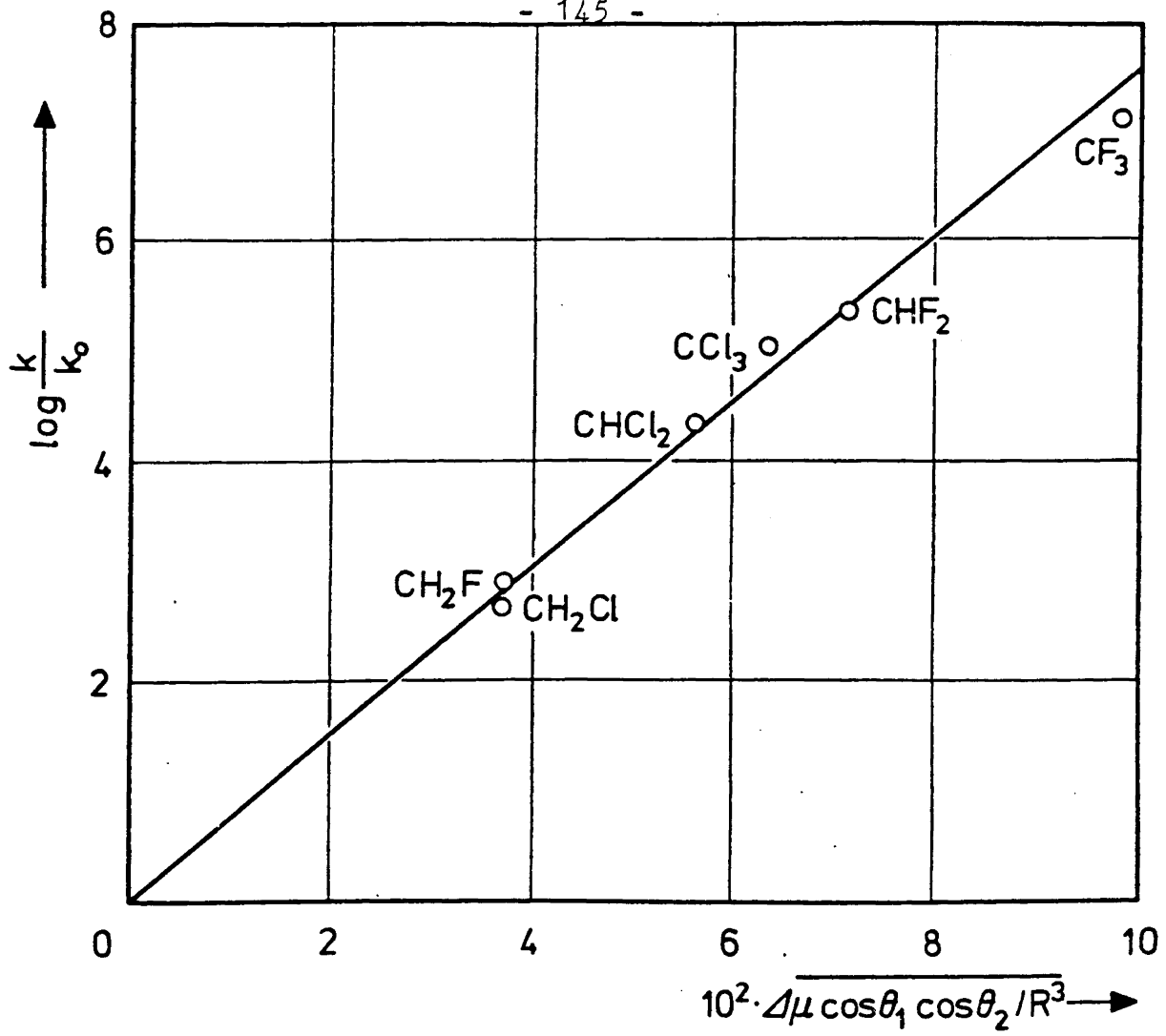


Abb. (VII.2) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu \cos\theta_1 \cdot \cos\theta_2 / R^3)$ für die neutrale Hydrolyse polar substituierter Essigsäureäthylester.

Darüberhinaus besitzt Wasser ein Quadrupolmoment, dessen Wert mit $\Theta = 6,67 \cdot 10^{-40} \text{ C cm}^2$ von Buckingham⁽⁷⁹⁾ aus der Differenz von Kation- und Anionsolvatation bestimmt wurde. In der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie, Gleichung (2.29), besitzt die Ion-Dipol-Wechselwirkung eine Abstandsabhängigkeit in $1/r^2$, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in $1/r^3$ und die Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung in $1/r^4$, so daß die Dipol-Quadrupolenergie gegenüber der Dipol-Dipol-Energie wesentlich stärker ins Gewicht fallen muß als letztere gegenüber der Ion-Dipolenergie.

Entsprechend Buckingham läßt sich mit $\phi \sim 90^\circ$ für die Dipol-Quadrupolenergie der Ausdruck

$$W_{\text{Dipol-Quadrupol}} = \frac{3}{2R^4} \cdot \left[\mu_1 \theta_2 \cos \theta_1 \cdot (3 \cos^2 \theta_2 - 1) \right] \cdot f_r^R \quad (7.15)$$

herleiten.

Nach Einsetzen der schon bekannten Größen ergibt sich, daß der Quadrupoleinfluß des Wassers den Dipol-Dipol-Parameter $\Delta(\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2 / R^3)$ um etwa 25 % vergrößert. Der Wert des Wasser-Quadrupolmomentes resultiert aus einem Ionen-Solvationsmodell, das dem hier beschriebenen Modell des solvatisierten Zwischenkomplexes ähnlich ist, so daß er trotz seiner großen Fehlerschranke zu einer Abschätzung der relativen Reaktionsbeschleunigung gegenüber der alkalischen Hydrolyse $\left[(k/k_o)_{\text{neutral}} > (k/k_o)_{\text{alk}} \right]$ verwendet werden kann. Quadrupolmomente von Molekülen in der Gasphase, berechnet aus quantenmechanischen Ansätzen ⁽¹⁶⁷⁾, sind für dieses Problem nicht brauchbar, da sie generell mit großen Fehlern behaftet sind und oft nicht einmal im Vorzeichen übereinstimmen.

Bei Berücksichtigung von möglichen Meßfehlern der teilweise sehr langsamen Reaktionen gilt analog zu der basischen Hydrolyse, daß elektronegative Substituenten in eindeutiger, durch Gleichung (7.14) dargestellter Funktion die neutrale Hydrolyse von Estern durch Dipol-Dipol- und auch Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen beeinflussen.

VII.3 DIE SAURE ESTERHYDROLYSE

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Anlagerung eines H₂O-Dipols an das polare Estermolekül mit positiver Ladung. Die Wechselwirkung sollte auf elektrostatischer Basis dargestellt werden können als Wechselwirkung zwischen dem Dipol (H₂O) und dem Potential der positiven Ladung und dem Feld der restlichen Ladungsverteilung. Falls vorausgesetzt wird, daß die starke Wechselwirkung zwischen Ladung und Dipol konstant ist, sollte bei Variation der Substituenten eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wie in Abschnitt (VII.2) für die neutrale Hydrolyse beschrieben, zu beobachten sein.

Da die Geschwindigkeitskonstanten, wie aus Tabelle VII-2 zu ersehen ist, bei Substituenten durch polare Reste zunächst abnehmen und schließlich bei erschöpfender Substitution wieder anwachsen, muß dieses Verhalten als Zusammenspiel zweier gegenläufiger Effekte angesehen werden.

Die nukleophile Anlagerung des H₂O-Dipols an den Carboxylkohlenstoff muß genau so wie bei der neutralen Hydrolyse durch polare Substituenten beeinflussbar sein, d.h., k₃ in Schema I-1,A wächst mit der Elektronegativität des Substituenten. Vor dieser Anlagerung liegt die Protonierung des Esters, wobei hier aber die Basizität der Ester mit steigender Elektronegativität der Substituenten abnimmt, wie aus Tabelle VII-4 zu ersehen ist. K_D entspricht der Dissoziationskonstante der protonierten Ester oder Säuren.

Tabelle VII-4: Basizität von Carbonsäuren und Carbonsäureestern

Substanz	pK _D	Literatur
CH ₃ COOH (20°C)	-6,41	(168)
CH ₃ COOC ₂ H ₅	-6,93	(169)
C ₆ H ₅ COOH	-7,7	(170) korrigiert mit H ₀ -Funktion nach loc.cit. (171)
C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	-7,7	(172)
ClCH ₂ COOH	<-11	(173)
Cl ₃ CCOOH	<-15	(174)
F ₃ CCOOH	<-15	

Von den polar substituierten Estern existieren keine Daten, es ist aber bei Vergleich mit Essigsäure oder Benzoesäure anzunehmen, daß ihre pK_D-Werte nicht weiter als eine Einheit von denen der entsprechenden Säuren entfernt liegen.

Die Geschwindigkeitskonstante k₂ in Schema I-1,A entspricht der einer Säuredissoziation in der Größenordnung von 10¹¹ s⁻¹

und ist relativ unempfindlich gegen Substituenteneffekte. 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 experimentelle Geschwindigkeitskonstante zunächst verringert, bis bei vollständig halogenierten Estern das Verhalten der neutralen Hydrolyse erreicht ist ⁽¹³³⁾. In Lösungen hochkonzentrierter Mineralsäuren ist die Solvatation sehr stark gegenüber der verdünnter Lösungen verändert, so daß Reaktionen in solchen Medien nicht mit denen der neutralen und alkalischen Hydrolyse verglichen werden können. Es wurden Versuche zur Korrelation mit Aciditätsfunktionen H_0 unternommen ⁽²⁵⁾, wobei darüberhinaus auch Änderungen des Reaktionsmechanismus beobachtet werden.

VII.4 DIE BASISCHE ESTERHYDROLYSE

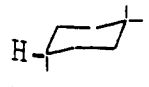
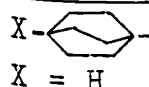
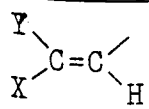
In Tabelle VII-5 sind für verschiedene Ester die Geschwindigkeitskonstanten zusammen mit ihren Substituentenparametern angegeben.

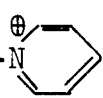
Tabelle VII-5: Alkalische Hydrolyse verschiedener Carbonsäureester bei 25°C



R	R'	k dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Medium	logk/k ₀	$\overline{\Delta\mu\cos\theta/R^2}$	Lit.
VII-5.A Essigsäureester, ungeladene Substituenten						
CH ₃	C ₂ H ₅	0,111	H ₂ O	0,0	0,0	(35)
CH ₂ F	C ₂ H ₅	15,35	H ₂ O	2,14	-0,126	(73)
		12,1	H ₂ O			(175)
CHF ₂	C ₂ H ₅	2930	H ₂ O	4,42	-0,241	(73)
		4500	H ₂ O, Puffer			(12)
CF ₃	C ₂ H ₅	25700	H ₂ O	5,36	-0,329	(*)
CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	28,2	H ₂ O	2,40	-0,131	(73)
		25,8	H ₂ O			(175)
		37,0	H ₂ O, Puffer			(12)
		25,4	H ₂ O			(175)

R	R'	k dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Medium	logk/k ₀	$\overline{\Delta\mu\cos\theta/R^2}$	Lit.
VII-5.A Fortsetzung						
CHCl ₂	C ₂ H ₅	538	H ₂ O	3,69	-0,196	(73)
		880	H ₂ O, Puffer			(12)
		667	H ₂ O			(176)
CCl ₃	C ₂ H ₅	2000	H ₂ O	4,26	-0,220	(73)
		2570	H ₂ O			(176)
CH ₂ Br	C ₂ H ₅	37,3	H ₂ O	2,53	-0,126	(73)
		32,1	H ₂ O			(175)
		50	H ₂ O			(176)
CH ₂ J	C ₂ H ₅	14,9	H ₂ O	2,13	-0,113	(73)
		16,2	H ₂ O			(176)
CH ₂ OH	C ₂ H ₅	1,27	H ₂ O	1,06	-0,047	(73)
		1,01	H ₂ O			(177)
CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	1,51	H ₂ O	1,13	-0,056	(73)
CH ₂ OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,18	H ₂ O	1,03	-0,056	(73)
CH ₂ NH ₂	C ₂ H ₅	0,83	H ₂ O	0,74	-0,017	(178)
		0,727	H ₂ O			(179)
		0,635	H ₂ O			(180)
		0,605	H ₂ O			(181)
		0,156	H ₂ O			(*)
CH ₂ N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	1,08	H ₂ O	0,98	-0,056	(*)
		0,92	H ₂ O			(182)
CH ₂ SCH ₃	C ₂ H ₅	0,92	H ₂ O	1,58	-0,125	(182)
CH ₂ S(O)CH ₃	C ₂ H ₅	4,2	H ₂ O	1,97	-0,176	(*)
CH ₂ S(O) ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	10,35	H ₂ O	1,97	-0,176	(*)
		12,8	H ₂ O			(182)
CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,86	H ₂ O	0,89	-0,054	(183)
C(O)CH ₃	C ₂ H ₅	784,5	H ₂ C	3,85	-0,205	(184)
VII-5.B Isobuttersäureester						
C(CH ₃) ₂ H	C ₂ H ₅	0,058	H ₂ O	0,0	0,0	(*)
		0,030	H ₂ O			(185)

R	R'	k dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Medium	logk/k ₀	$\overline{\Delta u \cos \theta / R^2}$	Lit.		
VII-5.B Fortsetzung								
C(CH ₃) ₂ OH	C ₂ H ₅	0,155	H ₂ O	0,414	-0,047	(*)		
		0,155	H ₂ O			(186)		
		0,148	H ₂ O			(187)		
C(CH ₃) ₂ Br	C ₂ H ₅	0,350	H ₂ O	0,778	-0,126	(*)		
C(CH ₃) ₂ CN	C ₂ H ₅	11,08	H ₂ O	2,27	-0,271	(*)		
C(CH ₃) ₂ NO ₂	C ₂ H ₅	0,485	H ₂ O	0,918	-0,231	(*)		
VII-5.C Carbonsäureester mit starrem Gerüst								
 X = H OH CN	C ₂ H ₅	0,0023	50 Gew.%	0,0	0,0	(69)		
		0,0055	MeOH	0,368	-0,041			
		0,0115		0,691	-0,107			
 X = H OH CN Br	C ₂ H ₅	2,7 · 10 ⁻⁵	87,83 Gew.%	0,0	0,0	(71)		
		1,26 · 10 ⁻⁴	EtOH				0,668	-0,042
		5,3 · 10 ⁻⁴					1,29	-0,106
		2,9 · 10 ⁻⁴					1,02	-0,06
 X Y H H H Br Br H	C ₂ H ₅	0,00685	70 Gew.%	0,0	0,0	(188)		
		0,0385	Dioxan				0,75	-0,040
		0,348					1,71	-0,106
VII-5.D Essigsäure-p-Nitrophenylester								
CH ₃	ø-NO ₂	10,4	H ₂ O	0,0	0,0	(*)		
		14,83	H ₂ O, Puffer			(189)		
CH ₂ Cl	ø-NO ₂	4140	H ₂ O	2,60	-0,131	(*)		
		5810	H ₂ O, Puffer			(190)		

R	R'	k dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Medium	logk/k ₀	$\overline{\Delta\mu\cos\theta/R^2}$	Lit.
VII-5.D Fortsetzung						
CHCl ₂	∅-NO ₂	31800	H ₂ O	3,49	-0,196	(*)
CCl ₃	∅-NO ₂	1,23·10 ⁵	H ₂ O	3,9	-0,220	(*)
CF ₃	∅-NO ₂	2,52·10 ⁶	H ₂ O	5,38	-0,329	(*)
VII-5.E Essigsäureester, geladene Substituenten						
CH ₂ S ⁻	C ₂ H ₅	0,0064	H ₂ O, Γ=0			(182)
CH ₂ CO ₂ ⁻	C ₂ H ₅	5,8·10 ⁻⁴	H ₂ O, Γ=0			(183)
CH ₂ NH ₃ ⁺	C ₂ H ₅	40,5	H ₂ O, Γ=0			(179)
CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺	C ₂ H ₅	64,7	H ₂ O, Γ=0	2,61		(*)
		66,4	H ₂ O, Γ=0			(181)
		23,0	H ₂ O, Γ=0			(191)
CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	C ₂ H ₅	36,5	H ₂ O, Γ=0			(180)
		32,0	H ₂ O, Γ=0			(192)
CH ₂ S(CH ₃) ₂ ⁺	C ₂ H ₅	247	H ₂ O, Γ=0	2,36		(*)
		204	H ₂ O, Γ=0			(182)
CH ₂ - 	C ₂ H ₅	181	H ₂ O, Γ=0			(181)

(*): Diese Arbeit

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (cf. Tabelle VI-2) stimmen in der Regel innerhalb des angegebenen Fehlerbereiches mit Literaturwerten überein. Da Pufferlösungen stets Komponenten enthalten, die nukleophile Eigenschaften besitzen, ist bei Messungen in gepufferten Lösungen damit zu rechnen, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante die globale Konstante zweier Parallelreaktionen (OH⁻ und Nukleophil) ist. Prinzipiell haben die Werte aus Messungen in ungepufferten Lösungen mit Anwendung der Zeitgesetze für Reaktionen 2. Ordnung ohne Näherungen geringe systematische Abweichungen und damit eine statistisch besser fundierte Aussage.

Das von Bell⁽¹⁹¹⁾ beschriebene kalorimetrische Verfahren ist für schnelle Reaktionen zu langsam, so daß der angegebene Wert für $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ zu klein ist, was eventuell auch für den Ester $(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^+$ gilt⁽¹⁸²⁾. Die Diskrepanzen zu $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ⁽¹⁸²⁾, die keine einheitliche Tendenz aufweisen, lassen sich mit der schwierigen Darstellung und Reinigung der Substanzen erklären (Zersetzung bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes). Man muß deshalb die Fehlerschranke für diese Verbindungen auf 10 % ansetzen.

Die Geschwindigkeitskonstante des α -Brom-iso-Buttersäure-äthylesters ist wahrscheinlich wegen der parallel verlaufenden Brom austauschreaktion eine gemischte Geschwindigkeitskonstante und in ihrem Wert etwas zu klein. Der Wert für $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ wird aus der Hydrolyse von $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ⁽¹⁷⁹⁾ erhalten und kann dadurch mit einem systematischen Fehler behaftet sein.

Die Ester in Tabelle VII-5 wurden so ausgewählt, daß sowohl der Einfluß polarer und geladener Substituenten auf das Reaktionszentrum als auch die substituenten-spezifische Wechselwirkung mit der Solvatsphäre diskutiert werden können.

Wie in loc.cit.⁽⁷³⁾ beschrieben, ist das Modell des Zwischenkomplexes ein Molekül mit tetraedrischer Gruppierung der Sauerstoffatome um das Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe, dargestellt in Abb. (VII.3).

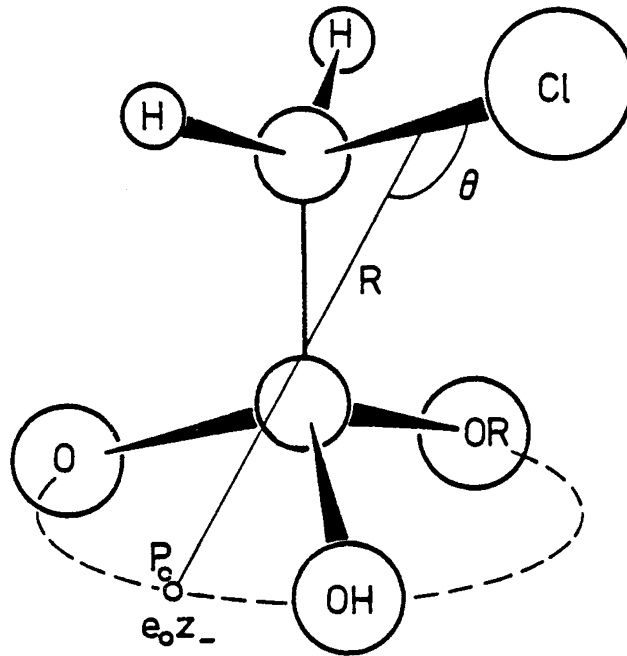


Abb. (VII.3) :
Struktur des Zwischenkomplexes der alkalischen Hydrolyse
von $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{R}$.
 P_0 ist der Ort des als $e_0 \cdot z_-$ dargestellten Hydroxylions.
Der Dipol bildet mit der Achse R den Winkel θ .

Tabelle VII-6: Bindungsmomente und Strukturparameter für $\text{RCO}_2\text{R}'$

Gruppe R	Bindung	d_{CX} Å	μ_{CX} D	$(R)_{\pi/2}$ Å	$(\cos\theta)_{\pi/2}$
CH_3	C-H	1,09	-0,4	2,63	0,469
CH_2F	F-C	1,39	1,41	2,71	0,516
CHF_2	F-C	1,35	1,34	2,70	0,506
CF_3	F-C	1,33	1,19	2,69	0,503
CH_2Cl	Cl-C	1,77	1,46	2,81	0,561
CHCl_2	Cl-C	1,77	1,00	2,81	0,561
CCl_3	Cl-C	1,77	0,65	2,81	0,561
CH_2Br	Br-C	1,93	1,39	2,85	0,580
CH_2J	J-C	2,13	1,21	2,91	0,602
CH_2OH	O-C	1,43	1,1	3,15	0,674
CH_2OCH_3	O-C	1,43	1,1	3,15	0,674
CH_2NH_2	N-C	1,47	-0,14	3,17	0,677
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	N-C	1,47	-0,2	3,17	0,677
CH_2SCH_3	S-C	1,80	0,58	3,38	0,725
CH_2SOCH_3	S-C	1,80	1,6	3,38	0,725
$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	S-C	1,78	2,4	3,38	0,726
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	NC-C	1,46	3,6	3,16	0,675
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	N-C	1,47	3,0	3,17	0,677
$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	C-C	1,54	3,0	2,42	0,830
$\text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$	C-C	1,54	1,2	3,23	0,708
Trans-Cyclohexancarbonsäuren					
H	C-H	1,09	-0,4	4,70	0,676
OH	C-O	1,43	1,1	5,30	0,75
CN	C-C	1,46	3,6	5,35	0,750
Bicyclooctancarbonsäuren					
H	C-H	1,09	0,4	5,30	0,977
OH	O-C	1,43	1,1	6,16	0,976
CN	C-C	1,46	3,6	6,19	0,976
Br	Br-C	1,93	1,39	5,41	0,972

Tabelle VII-6: Fortsetzung

Gruppe	Bindung	d_{CX} Å	μ_{CX} D	$(R)_{\pi/2}$ Å	$(\cos\theta)_{\pi/2}$
Acrylsäuren					
cis H	C-H	1,09	-0,4	3,10	0,091
trans H	C-H	1,09	-0,4	3,67	0,867
cis Br	Br-C	1,93	1,39	3,21	0,270
trans Br	Br-C	1,93	1,39	3,93	0,891

Die negative Ladung befindet sich auf dem Kreis durch alle drei Sauerstoffatome. Die Gruppe X ist der geladene oder neutrale Substituent. Die Abstände, Winkel und Momente im Modell des Zwischenkomplexes, zusammengefaßt in Tabelle VII-6, werden aus Tabellenwerten (164-168) entnommen. Die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung erfordert eine Mittelwertbildung über alle möglichen Konfigurationen des Moleküls (73). R ist der mittlere Abstand zwischen der negativen Ladung und der Ladung $e_o \cdot z_B$ oder dem Dipol μ_{CX} des Substituenten. Wenn X ein Atom ist, liegt der Dipolmittelpunkt in der Mitte der Bindung C-X. Bei mehratomigen, nicht rotationssymmetrischen Substituenten wird der Mittelpunkt des effektiven Dipols in das mit dem Kohlenstoff C verbundene Atom gelegt. θ ist der mittlere Winkel zwischen R und dem Moment μ_{C-X} . Die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus Gleichung (2.29) zu

$$\ln k/k_o = - \frac{N_L \cdot e_o \cdot z_A}{RT} \left\{ \psi_B(\vec{R}) - \psi_B(\vec{R}_o) \right\}, \quad (7.16)$$

wobei das OH^- -Ion als Punktladung $e_o \cdot z_A$ angenommen wird.

Die einzelnen Summenglieder in Gleichung (2.39) und (2.40) des Potentials der Ladungsverteilung $\psi_B^{(1)}(r, \theta, \phi)$ lassen sich in den Beitrag $\psi_x(r, \theta)$ des Substituenten und den Anteil $\psi^*(r, \theta, \phi)$ des restlichen Moleküls aufspalten. Dieser Beitrag bleibt bei Variation des Substituenten konstant. Das Potential $\psi_x(r, \theta)$ des Substituenten im Bereich $a \leq r \leq R_1$ wird bis zum Dipolpotential ($j=1, m=0$) entwickelt. Mit den Gleichungen (2.39), (2.40), (2.41) und (2.42) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \psi_x(r, \theta) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \left\{ \left[1 - \frac{(1-\eta)\epsilon - \eta(\epsilon - \epsilon_1) Q}{\epsilon} \cdot \frac{r}{R_1} \right] \frac{e_0 z_B}{r} \right. \\ & \left. + \left[1 - \frac{2(1-\eta)(\epsilon + \epsilon_1) - (2\eta+1)(\epsilon - 2\epsilon_1) Q^3}{(\eta+2)(\epsilon + \epsilon_1) - (\eta-1)(\epsilon - 2\epsilon_1) Q^3} \left(\frac{r}{R_1}\right)^3 \right] \cdot f^R(n^2) \cdot \frac{\mu \cos\theta}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (7.17)$$

bei verschwindend kleiner Elektrolytkonzentration und unter Berücksichtigung des Reaktionsfeldes und der Gleichung (7.9a).

Die Lage des Koordinatensystems wird durch das niedrigste elektrische Moment festgelegt.

Mit

$$f_1(\epsilon) = 1 - \frac{(1-\eta)\epsilon - \eta(\epsilon - \epsilon_1) \cdot Q}{\epsilon} \cdot \frac{r}{R_1} \quad (7.18a)$$

und

$$f_2^R(\epsilon, n^2) = \left[1 - \frac{2(1-\eta)(\epsilon + \epsilon_1) - (2\eta+1)(\epsilon - 2\epsilon_1) Q^3}{(\eta+2)(\epsilon + \epsilon_1) - (\eta-1)(\epsilon - 2\epsilon_1) Q^3} \left(\frac{r}{R_1}\right)^3 \right] \cdot f^R(n^2) \quad (7.18b)$$

gilt

$$\psi_B^{(1)}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i} \cdot \left[f_1(\epsilon) \cdot \frac{e_0 z_B}{r} + f_2^R(\epsilon, n^2) \cdot \mu \frac{\cos\theta}{r^2} \right] + \psi_B^*(r, \theta, \phi) \quad (7.19)$$

Unter der Voraussetzung, daß der Quotient R/R_1 und der Einfluß des Reaktionsfeldes unabhängig vom Molekül nahezu konstant sind, ergibt sich dann mit $r = R$ bzw. R_0 für

Gleichung (7.16)

$$\ln k/k_0 = - \frac{N_L \cdot e_0 z_A}{RT 4\pi \epsilon_0 \epsilon_i} \left\{ \left[f_1(\epsilon) \cdot \frac{e_0 z_B}{R} \right] - \left[f_1(\epsilon) \cdot \frac{e_0 z_B}{R} \right]_0 + \left[f_2^R(\epsilon, n^2) \cdot \frac{\overline{\mu \cos \theta}}{R^2} \right] - \left[f_2^R(\epsilon, n^2) \cdot \frac{\overline{\mu \cos \theta}}{R^2} \right]_0 \right\} \quad (7.20)$$

Im folgenden soll zuerst der Einfluß ungeladener und danach geladener, polarer Substituenten auf die alkalische Esterhydrolyse diskutiert werden.

VII.4.1 Ester mit ungeladenen Substituenten

Im Fall ungeladener Substituenten gilt für Gleichung (7.20)

$$\ln k/k_0 = - \frac{N_L \cdot e_0 z_A}{RT} \cdot \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_i} \cdot f^*(\epsilon, n^2) \cdot \Delta(\overline{\mu \cdot \cos \theta / R^2}) \quad (7.20a)$$

Der Ausdruck $\Delta(\overline{\mu \cos \theta / R^2})$ ist die Differenz der konfigurationsgemittelten Substituentenparameter.

Wie schon in loc.cit. (73) gezeigt wurde, besteht eine exakte lineare Abhängigkeit zwischen $\log(k/k_0)$ und $\Delta(\overline{\mu \cos \theta / R^2})$ für lösungsmittelinerte Substituenten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Ester besitzen zum Teil Substituenten, die nicht rotationssymmetrisch zur C-X-Bindung sind und freie Elektronenpaare besitzen. Deshalb wurden die Momente dieser Substituenten nicht aus tabellierten Bindungsmomenten aufgebaut, sondern es wurde die um das Moment der CH₃-Gruppe verminderte Projektion des Moleküldipolmomentes auf die C-X-Bindung in der Gasphase benutzt. In Tabelle VII-7 sind die notwendigen Daten zusammengefaßt. In die Diskussion werden die aus der Literatur bekannten kinetischen Daten für CH₃S(O)CH₂CO₂C₂H₅ (182), H₂NCH₂CO₂C₂H₅ (178) und C₂H₅CO₂CH₂CO₂C₂H₅ (183) einbezogen.

Tabelle VII-7: Molekülmomente und Substituentenmomente

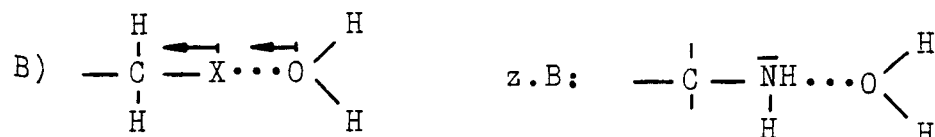
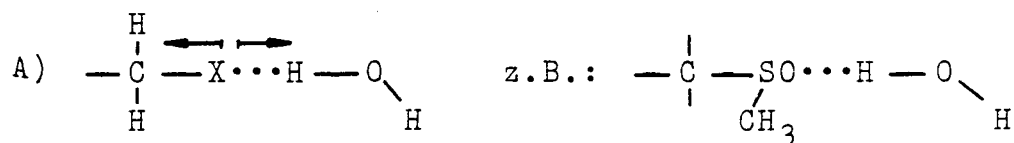
Molekül	Bindung C-X/Å	Molekülmoment m/D	θ μ, CX	μ_{CX} D	Lit.
CH ₃ SCH ₃	C-S; 1,8	1,5	49°26'	0,58	(193)
CH ₃ NH ₂	C-N; 1,47	1,283	73°10'	-0,14	(194)
(CH ₃) ₃ N	C-N; 1,47	0,612	71°	-0,2	(195)
CH ₃ S(O)CH ₃	C-S; 1,8	3,96	58°49'	1,6	(196)
CH ₃ S(O) ₂ CH ₃	C-S; 1,78	4,5	51°30'	2,4	(197)

Durch die Projektion des Molekülmomentes auf die C-X-Bindungsachse wird die freie Drehbarkeit des Substituenten um diese Achse berücksichtigt.

Mit den in Spalte 5 der Tabelle VII-7 angegebenen Momenten werden die Substituentenparameter in Tabelle VII-5.A berechnet. In Abbildung(VII.4) ist die Abhängigkeit der Verschiebung $\log(k/k_0)$ gegen $\Delta(\mu \cos \theta / R^2)$ dargestellt, wobei die Gerade den Einfluß der in loc.cit.⁽⁷³⁾ angegebenen inerten Substituenten darstellt.

Im Vergleich zu den ersten neun Substituenten der Tabelle VII-5 können die Substituenten in Tabelle VII-7 zusätzlich noch in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen der Solvat-sphäre treten.

Es können hierbei zwei Typen von Wasserstoffbrücken gebildet werden:



Im ersten Fall ist das Moment der Wasserstoffbrücke dem C-X-Dipol entgegengesetzt, es kommt zu einer Erniedrigung des effektiven Momentes. Hierzu gehören folgende Substituenten:

- CH_2F , - $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, - $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$, - CF_3 .

Im zweiten Fall, vertreten durch die Substituenten:

- CH_2OH , - CH_2NH_2

tritt ein Verstärkungseffekt ein.

Alle Substituenten, die Wasserstoffbrücken des Typs A bilden, liegen signifikant unter der Geraden der inerten Substituenten, die des Typs B darüber.

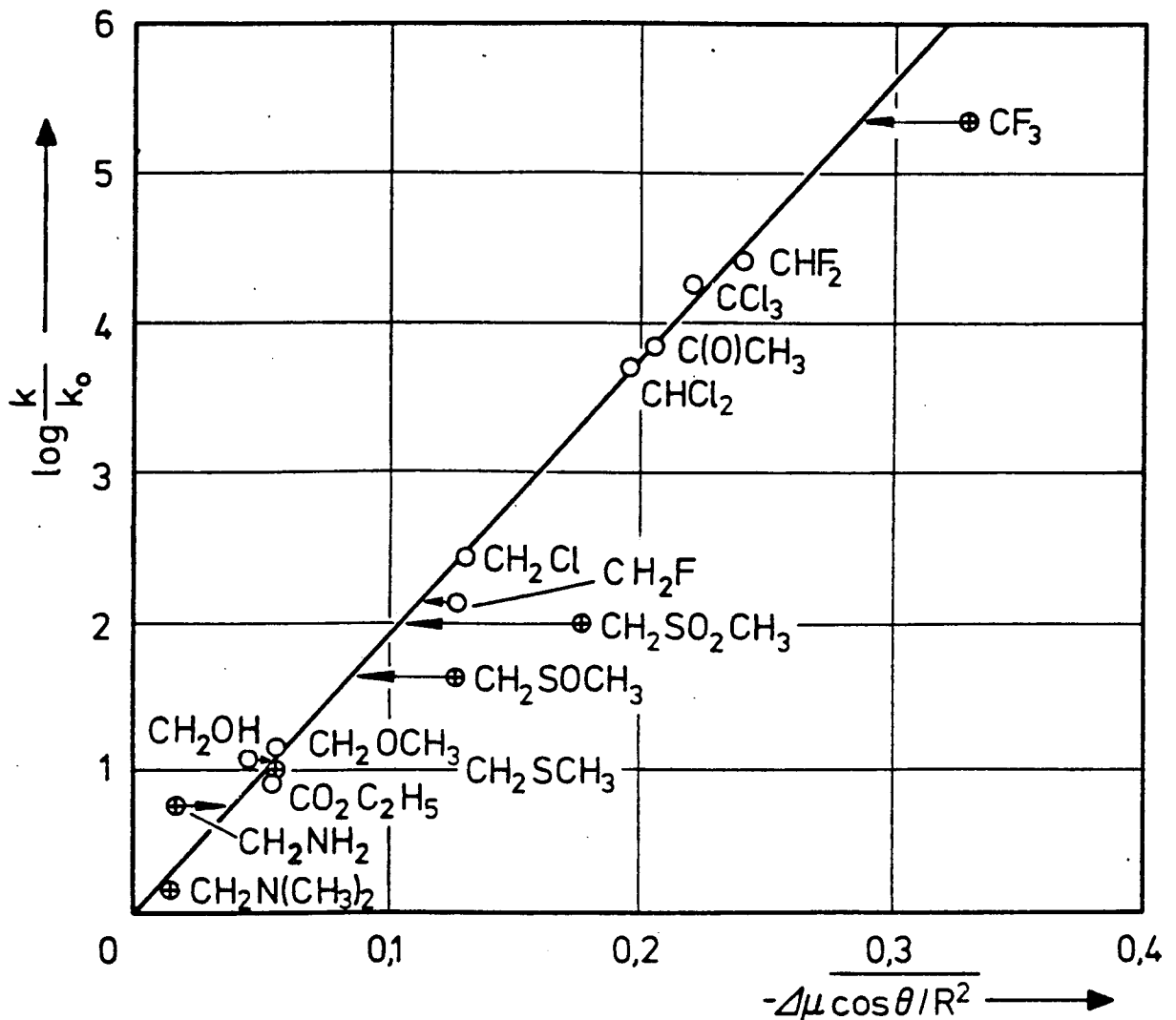


Abb. (VII.4) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu \cos \theta / R^2)$ für die alkalische Hydrolyse polar substituierter Essigsäureäthylester. Die mit ⊕ bezeichneten Punkte entsprechen den in dieser Arbeit diskutierten Estern.

Von den drei Estern mit schwefelhaltigen Substituenten liegt der Punkt des Methylmercaptoessigsäureäthylesters auf der linearen Funktion, da Schwefel selbst - in Thio oder Mercaptogruppen - keine Wasserstoffbrücken bilden kann. Aus diesem Grund auch ist Dimethylsulfid im Wasser unlöslich.

Dagegen sind Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon wegen der starken Wechselwirkung ⁽¹⁹⁸⁾ zwischen den $>S=O$ und $H-O$ -Gruppen in Wasser sehr gut löslich. Es wird sogar angenommen, daß die Bindung zwischen DMSO und H_2O stärker ist als zwischen zwei H_2O -Molekülen ⁽¹⁹⁹⁾. Die Struktur des Adduktes



erzeugt ein effektives Moment der $>S=O$ -Bindung, das kleiner als das des freien Moleküls in der Gasphase ist. Aus der Abbildung (VII.5) ergibt sich, daß die Momente der beiden Substituenten $S(O)CH_3$ und $S(O)_2CH_3$ um $0,6 \pm 0,1$ D pro SO -Bindung in wäßriger Lösung kleiner sind. Dies entspricht einem $\Delta\mu$

$$\Delta\mu = \mu(S=O)_{\text{gas}} - \mu(S=O)_{\text{Lsg}} = \mu(O \cdots H)$$

von etwa 1,2 D.

Setzt man für den Abstand der beiden Sauerstoffatome $2,5 \text{ \AA}$, für den $O-H$ -Abstand $0,97 \text{ \AA}$ und für das Dipolmoment der OH -Gruppe 1,8 D an, so ergibt sich für das Moment der $O \cdots H$ -Brücke ein Wert von 1,15 D, der sehr gut mit dem Wert von 1,2 D aus der kinetischen Messung übereinstimmt.

Die Carboxylgruppe $-COOC_2H_5$ kann nur Wasserstoffbrücken des ersten Typs bilden. Die negative Abweichung ist hier aber wesentlich kleiner als bei den vorher besprochenen Substanzen, so daß eine Abschätzung der Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen nicht durchgeführt werden kann. Aus dem Vergleich der Solvatation aliphatischer Alkohole und ihrer fluorierten Homologen ergibt sich, daß die CF_3 -Gruppe in spezifischer Wechselwirkung mit Wasser steht ⁽²⁰⁰⁾,

was auch sicher für die CH_2F -Gruppe gilt, während der CHF_2 -Substituent sich inert gegenüber Wasser verhält, wie durch die identischen Solvatationseigenschaften von n-Propanol und 2,2,3,3-Tetrafluoropropan-1-ol gezeigt werden kann⁽²⁰¹⁾. Dieses Solvatationsverhalten der fluorierten Methylgruppen zeigt sich in den verschiedenen großen Abweichungen der Punkte für CH_2F , CHF_2 und CF_3 in Abb.(VII.4).

Die Abweichungen der Größen $\frac{\Delta\cos\theta}{R^2}$ von der Geraden ergeben ein effektives Dipolmoment der C-F-Bindung von 1,0 D für CF_3 und 1,25 D für CH_2F , was einer Verringerung der Momente um 0,20 bzw. 0,14 D entspricht.

Die an sich recht schwache Wechselwirkung der C-F-Bindung mit dem Wasser führt bei der CF_3 -Gruppe zu einer beträchtlichen Abweichung von der Linearität, da bis zu drei F-H-Brücken gleichzeitig gebildet werden können.

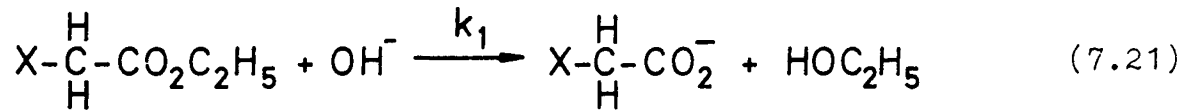
Die positive Abweichung des Glycinesters läßt sich in analoger Weise als Verstärkungseffekt der H-Brücken erklären. Darüberhinaus besitzt aber die Aminogruppe ein freies Elektronenpaar, ebenfalls mit der Fähigkeit, eine Wasserstoffbrücke - vom Typ A - auszubilden. Diese zweite Möglichkeit kann die negative Abweichung des Dimethylglycinesters erklären. Aus dem Diagramm(VII.4) kann entnommen werden, daß das Moment einer N-H-Bindung durch die Teilnahme an einer Wasserstoffbrücke um etwa 0,3 bis 0,4 D verringert wird, was auf eine im Vergleich zur S(O)CH_3 -Gruppe wesentlich schwächere Wechselwirkung mit der Solvathülle schließen läßt.

Die nach dem Modell über Gleichung (7.20a) geforderte lineare Funktion gilt für Substituenten mit gleichem Dipolmoment in der Gasphase und in der flüssigen Phase, so daß die spezifische Wechselwirkung mit der Solvathülle über Wasserstoffbrücken aus den Verschiebungen der Substituentenparameter quantitativ und qualitativ richtig bestimmt werden kann.

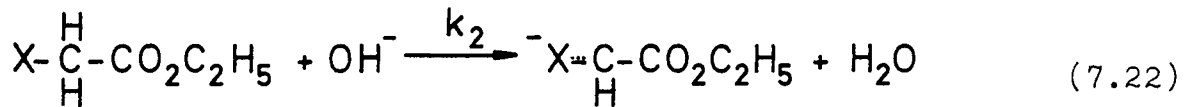
VII.4.2 Die alkalische Hydrolyse von α -substituierten iso-Buttersäureestern

Essigsäureester mit polaren Substituenten, die saure Protonen (z.B. -SH) besitzen oder die durch Konjugation die

C-H-Bindung der Methylengruppe (-CN oder -NO₂) schwächen, wirken als Säuren, so daß der eigentlichen Hydrolysereaktion im alkalischen Medium

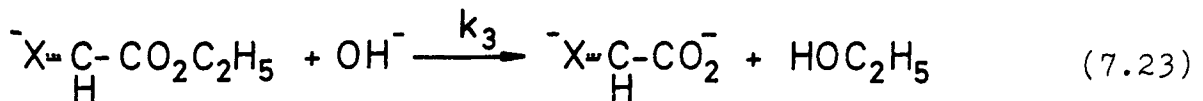


die wesentlich schnellere Reaktion



(Hier für X = CN und NO₂ dargestellt)

vorgelagert ist, und nur die langsame Hydrolyse des negativ geladenen Esters



zu beobachten ist. (K_s (Cyanessigsäureäthylester) = $> 10^{-9}$ (202)).

Um den Effekt der mesomeriefähigen Substituenten -CN und -NO₂ zu untersuchen, wurden die entsprechend substituierten Ester der Isobuttersäure, bei der die beiden H-Atome durch CH₃-Reste ersetzt sind, der alkalischen Hydrolyse unterzogen. Zusätzlich zu der Untersuchung der sonst nicht zugänglichen Substituenten eröffnet die Substanzklasse der Isobuttersäureester die Möglichkeit, eine Variation der Solvation zu beobachten.

Um den Bezug zum Substituenteneinfluß der Essigsäureester herzustellen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der Isobuttersäureäthylester $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit X = H, HO, Br, CN und NO₂ gemessen.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle VII-5.B zusammengefaßt.

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß polare Substituenten am tertiären C-Atom durch OH⁻ in einer konkurrierenden S_N1-Reaktion ersetzt werden.

Die Hydrolyse der Brom-isobuttersäure zeigt den typischen Verlauf einer S_N1 -Reaktion mit positiver Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und großer Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger . Wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der beiden konkurrierenden Reaktionen ($\Delta H_{BAC2}^\ddagger < \Delta H_{S_N1}^\ddagger$) kann die Geschwindigkeitskonstante der Esterhydrolyse in einem möglichst tief gewählten Temperaturintervall bestimmt werden. Für die Beschreibung des Substituenteneinflusses wird wie vorher Gleichung (7.20a) angesetzt.

Die geometrischen Bedingungen sind identisch mit denen im Zwischenkomplex der Essigsäureester. Die notwendigen Größen sind aus Tabelle VII-5.B zu entnehmen.

In Abbildung (VII.5) ist die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante $\log(k/k_0)$ in Abhängigkeit vom Substituenteneffekt für die Isobuttersäureester dargestellt. Zum Vergleich ist die lineare Funktion der Essigsäureester⁽⁷³⁾ mit eingezeichnet.

Für beide Esterklassen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Verschiebung $\log(k/k_0)$ und dem Substituenteneffekt $\Delta(\mu\cos\theta/R^2)$, aber mit verschiedener Steigung.

Das Verhältnis der beiden Steigungen beträgt 2,35. Von den fünf gemessenen Punkten liegt der für den NO_2 -Substituenten signifikant unter der linearen Funktion, was auf nicht berücksichtigte sterische Effekte schließen läßt.

Da die intramolekulare Struktur der Zwischenkomplexe, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die beiden Protonen der CH_2X -Gruppe durch zwei Methylreste ersetzt sind, nicht wesentlich geändert ist,



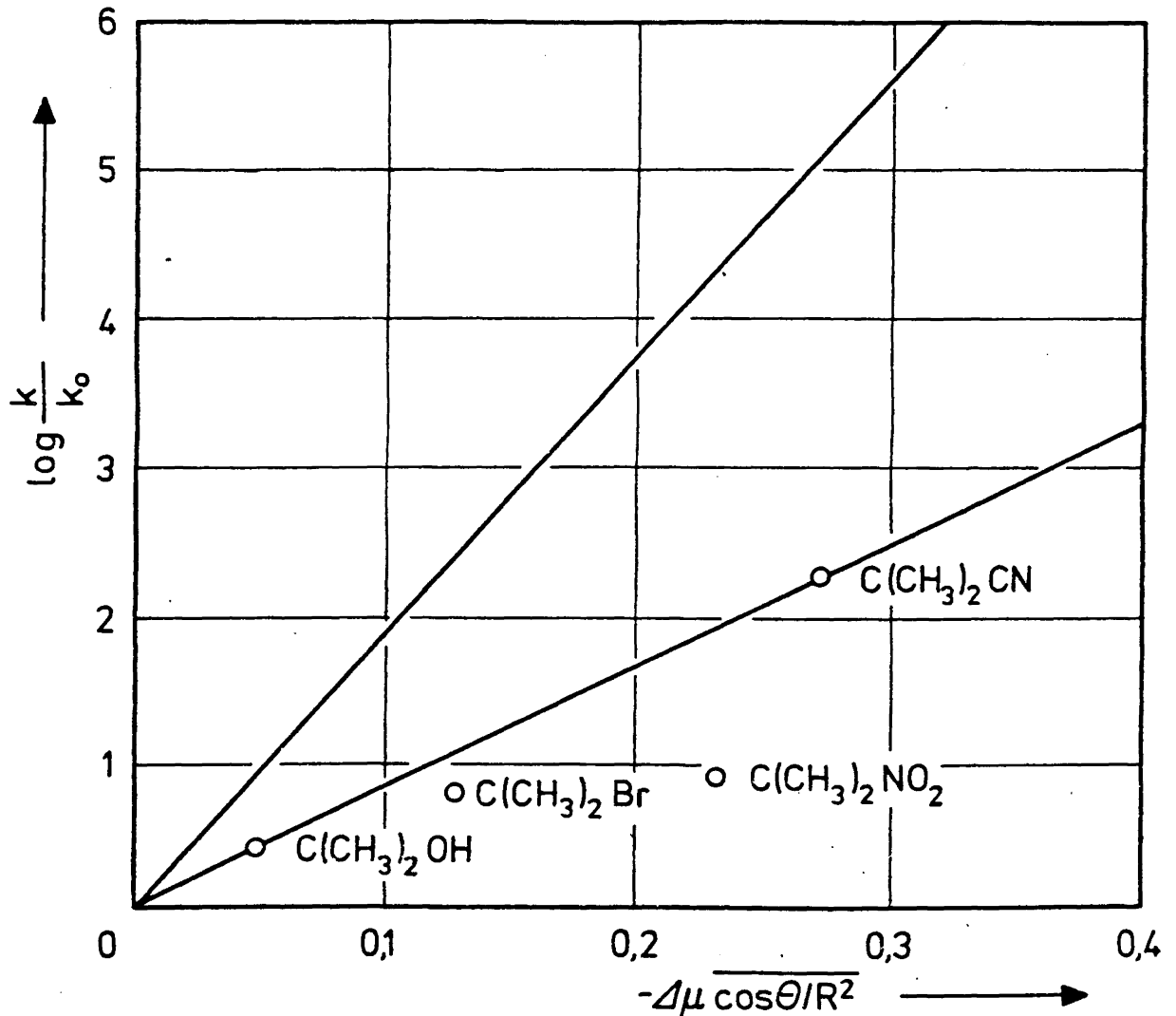


Abb. (VII.5) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu \cos\theta/R^2)$ für die alkalische Hydrolyse polar substituierter iso-Buttersäureäthylester. Die obere Gerade ist die lineare Funktion der Essigester.

muß die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber polaren Substituenten in der Wechselwirkung mit der umgebenden Solvatsphäre liegen.

Die Wechselwirkung mit der dielektrischen Umgebung wird durch die Größe $f^R(\epsilon, n^2)$ - Gleichung (7.18) - beschrieben.

Der Ausdruck $f^R(n^2)$, der den Einfluß des Reaktionsfeldes auf das polarisierbare Molekül darstellt, ist relativ konstant; so ändert sich $f^R(n^2)$ mit $n = 1,4$ zwischen $10 \leq \epsilon_1 \leq 78,5$ nur um 5 %.

Der Faktor $f^R(\epsilon, n^2)$ selbst kann sowohl über die Dielektrizitätszahl ϵ_1 als auch über den Quotienten R/R_1 beeinflusst werden. Nimmt man für die Dielektrizitätszahl ϵ_1 den Wert $\epsilon = 78,4$ des ungestörten Wassers an ($\eta = 2/78,4$ und $Q = 0$), so ergibt sich für den Radius R_1 der dielektrischen Kugel in beiden Zwischenkomplexen $R_1 = 1,1 \cdot R = 3,5 \text{ \AA}$ für $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und $R_1 = 1,04 \cdot R = 3,3 \text{ \AA}$ für $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. ($\epsilon_i = 2$ und $\epsilon = 78,4$).

Umgekehrt läßt sich unter der Annahme des kleineren Radius $R_1 = 1,04 \cdot R$ für beide dielektrische Kugeln die Dielektrizitätszahl ϵ_1 der Solvatsphäre des Essigsäureäthylester-Zwischenkomplexes mit $8 \leq \epsilon_1 \leq 10$ berechnen.

Im Einklang mit dem in Kapitel II beschriebenen semiempirischen Modell der Ladungsverteilung und der in VII.1 dargestellten Molekülsolvatation besitzen die beiden Zwischenkomplexe Solvatsphären, deren Struktur jeweils durch die spezifische Wechselwirkung mit dem polaren Molekül beeinflusst wird.

Wie in Abschnitt VII.1 dargestellt, steht Essigsäure, ebenso wie ihre Derivate, in H-Brücken-Wechselwirkung der Carboxylgruppen mit dem Lösungsmittel Wasser und wirkt überwiegend strukturbrechend ⁽¹⁶⁰⁾. Dies läßt sich so formulieren, daß entweder das polare Molekül mit einer auf dieses Molekül ausgerichteten Solvatsphäre geringer DZ umgeben ist, oder der Radius der dielektrischen Kugel vergrößert erscheint.

Die höheren Homologen der Essigsäure, und insbesondere solche mit verzweigter Struktur, wirken dagegen in Wasser als Strukturbildner ⁽¹⁶²⁾, so daß das polare Molekül eng von einer Solvathülle mit der DZ des ungestörten Wassers umgeben ist.

Der Vergleich mit dem Substituenteneffekt anderer aliphatischer Carbonsäureester - Tabelle VII-5.C - zeigt, daß der Substituenteneffekt der Isobuttersäureester der Normalfall für organische Moleküle mit hydrophober Solvatation ist, während er für Essigsäureester wegen der starken Wechselwirkung mit der Hydratsphäre verstärkt wird.

Der Vergleich der beiden Substituenteneffekte liefert damit für das Modell des Essigsäureester-Zwischenkomplexes in Wasser die Werte

$$\epsilon_i = 2, \quad \epsilon_1 = 10, \quad \epsilon = 78,4, \quad R_1 = 1,04 \cdot R \quad \text{und} \quad R_2 = 2R_1,$$

die im Einklang mit den Modellen hydrophiler Solvataion stehen, und die in allen Berechnungen dieser Arbeit verwendet wurden.

Die hydrophobe Wechselwirkung läßt sich ebenfalls an der Größenordnung der Aktivierungsgrößen erkennen.

Die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger , als Maß für die Änderung der Freiheitsgrade der reagierenden Teilchen beim Eintritt in den Zwischenkomplex, ist im Falle der Isobuttersäureester wesentlich kleiner als die der Essigsäureester⁽⁷³⁾, wobei die Ester mit -OH und -CN als Substituenten in beiden Fällen größere Aktivierungsentropien besitzen. Der Grund hierfür ist die stärkere Solvataion des polaren Zwischenkomplexes, wobei die Substituenten -OH und -CN durch H₂O solvatisiert sind und damit eine weniger negative Aktivierungsentropie bewirken.

Der Vergleich mit dem Substituenteneinfluß von Essigsäuremethyl-, äthyl-, p-Nitrophenylestern oder Amiden zeigt, daß nur die direkte Umgebung um die beiden Zentren der Wechselwirkung Einfluß auf den Substituenteneffekt ausübt, nicht aber die weiter entfernte Molekülgruppe, die das Estermolekül während der Reaktion verläßt.

Auf der Basis des gekoppelten Substituenten- und Solvataionseffektes läßt sich zumindest für den Substituenten -CN die anfangs formulierte Aufgabe lösen.

Die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse des Cyanessigsäureäthylesters ergibt:

$$k = 3,9 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

(Die einer direkten Messung zugänglichen Werte liegen bei $k = 20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die kleine Geschwindigkeitskonstante resultiert wahrscheinlich aus einer Mesomeriestabilisierung des Anions, die das Dipolmoment der Gruppen $-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}} \equiv \text{N}$ verringert. Man vergleiche hierzu Abschnitt VII.4.5.)

VII.4.3 Die alkalische Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester mit starrem Gerüst

Um das Modell des solvatisierten Zwischenkomplexes auf eine möglichst breite experimentelle Basis zu stellen, wurden aus der Literatur Daten für Substanzen mit eindeutiger und starrer Struktur ohne Mesomere ausgewählt. Aus den wenig zahlreichen Angaben wurden die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der Äthylester substituierter trans-Cyclohexancarbonsäuren⁽⁶⁹⁾, Bicyclooctancarbonsäuren⁽⁷¹⁾ und Acrylsäuren⁽¹⁸⁸⁾ ausgewählt. Leider sind die Messungen nicht in Wasser, sondern in Mischlösungen aus H₂O-Alkohol oder H₂O-Dioxan durchgeführt, so daß substanzspezifische Vorzugssolvatation auftreten kann. Die notwendigen Daten - in Tabelle VII-5.C angegeben - sind in Abbildung (VII.6) in der Form $\log(k/k_0) = f(\Delta(\mu\cos\theta/R^2))$ dargestellt.

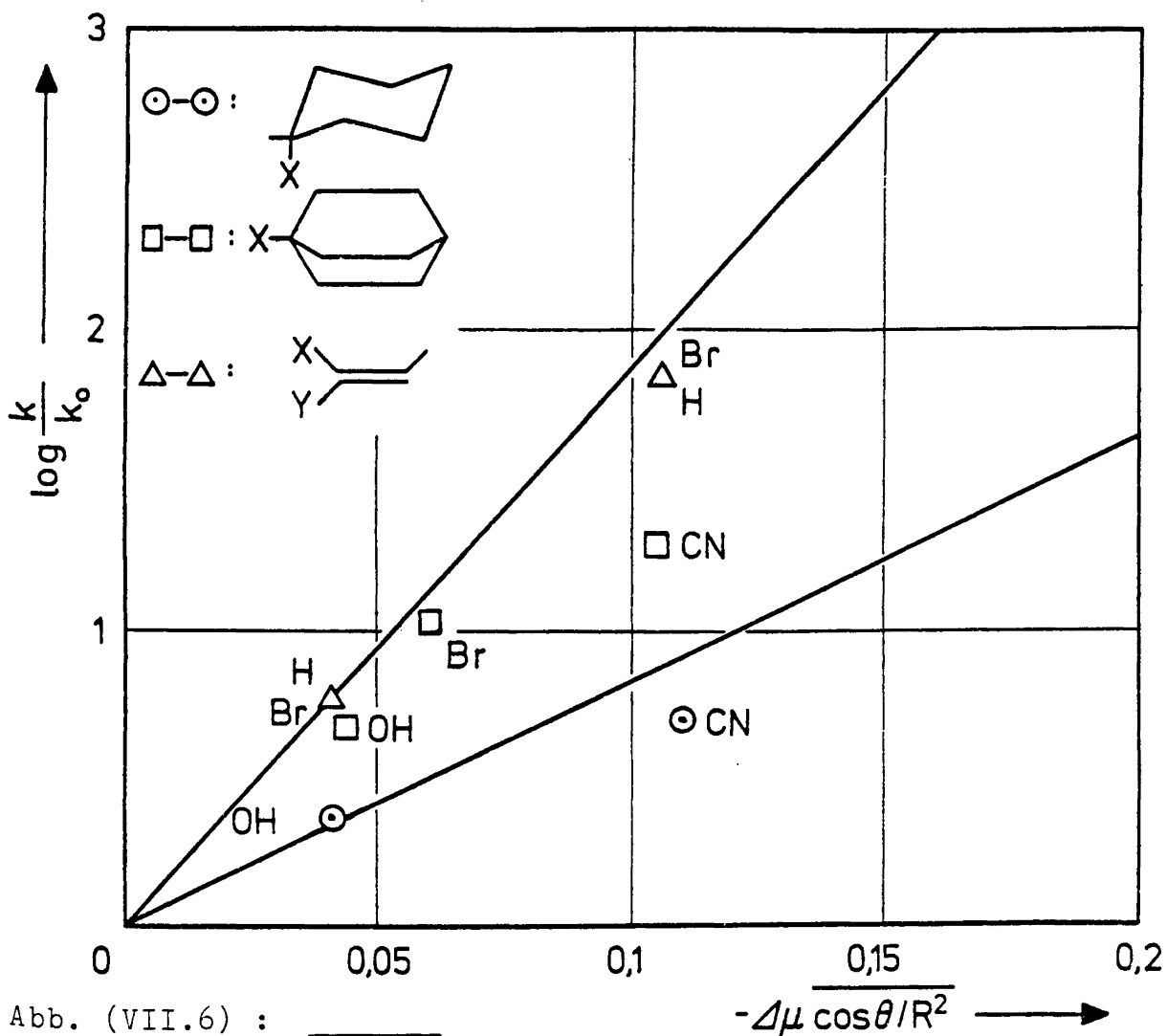



Abb. (VII.6) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu\cos\theta/R^2)$ für die alkalische Hydrolyse diverser Ester mit starrem Gerüst.


Auch hier gilt - mit größeren Schwankungen - die lineare Beziehung der Gleichung (7.20a).

Entsprechend der Struktur der Ester ist hydrophobe Solvatation zu erwarten, so daß aus dem Anstieg der linearen Funktion die DZ der Lösung ermittelt werden kann. Lediglich für die Ester der Bicyclooctancarbonsäuren ließe sich eine Gerade einzeichnen, deren Steigung den Wert von $\epsilon \sim 30$ für das Gemisch aus 87,83 Gew.% EtOH ergibt. Der zugehörige Meßwert von ϵ^* liegt bei $\epsilon = 29,6^{(203)}$. Bei den beiden anderen Substanzklassen ist zu erkennen, daß die Mischung mit 50 Gew.% MeOH ($\epsilon = 56,5^{(203)}$) unterhalb dieser Geraden und die mit 70 Gew.% Dioxan ($\epsilon = 19,07^{(204)}$) oberhalb der Geraden liegt.

Die Streuungen sind aber zu groß, um hier genauere Aussagen machen zu können.

VII.4.4 Die alkalische Hydrolyse substituierter Essigsäure-p-Nitrophenylester

Um die Unabhängigkeit des Substituenteneffektes von der Beschaffenheit des austretenden Restes zu überprüfen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse der Essigsäureparanitrophenylester $R - CO_2$  $-NO_2$ mit $R = CH_3, CH_2Cl, CHCl_2, CCl_3$ und CF_3 bestimmt. Mit den Daten der Tabelle VII-5.D kann in Abbildung (VII.7) gezeigt werden, daß auch für diese Ester, die hundertmal schneller als die Äthylester hydrolysieren, der Einfluß polarer Substituenten durch Gleichung (7.20a) dargestellt wird.

Das Verhalten der p-Nitrophenylester macht ein weiteres Mal deutlich, daß die Parameter R_1 und R_2 ausschließlich durch das elektrostatische Potential zwischen Ladung und Substituentendipol bestimmt werden, daß sie aber keine Aussagen über die Molekülstruktur machen. In diesem Fall müßte der Radius R_1 wegen des großen Restes  $-NO_2$ gegenüber dem der Äthylester stark vergrößert sein, was zu einer anderen Steigung des Substituenteneffektes in Gl. (7.20a) führen müßte.

Das Verhalten des CF_3 -Substituenten im p-Nitrophenylester ist identisch mit dem im Äthylester.

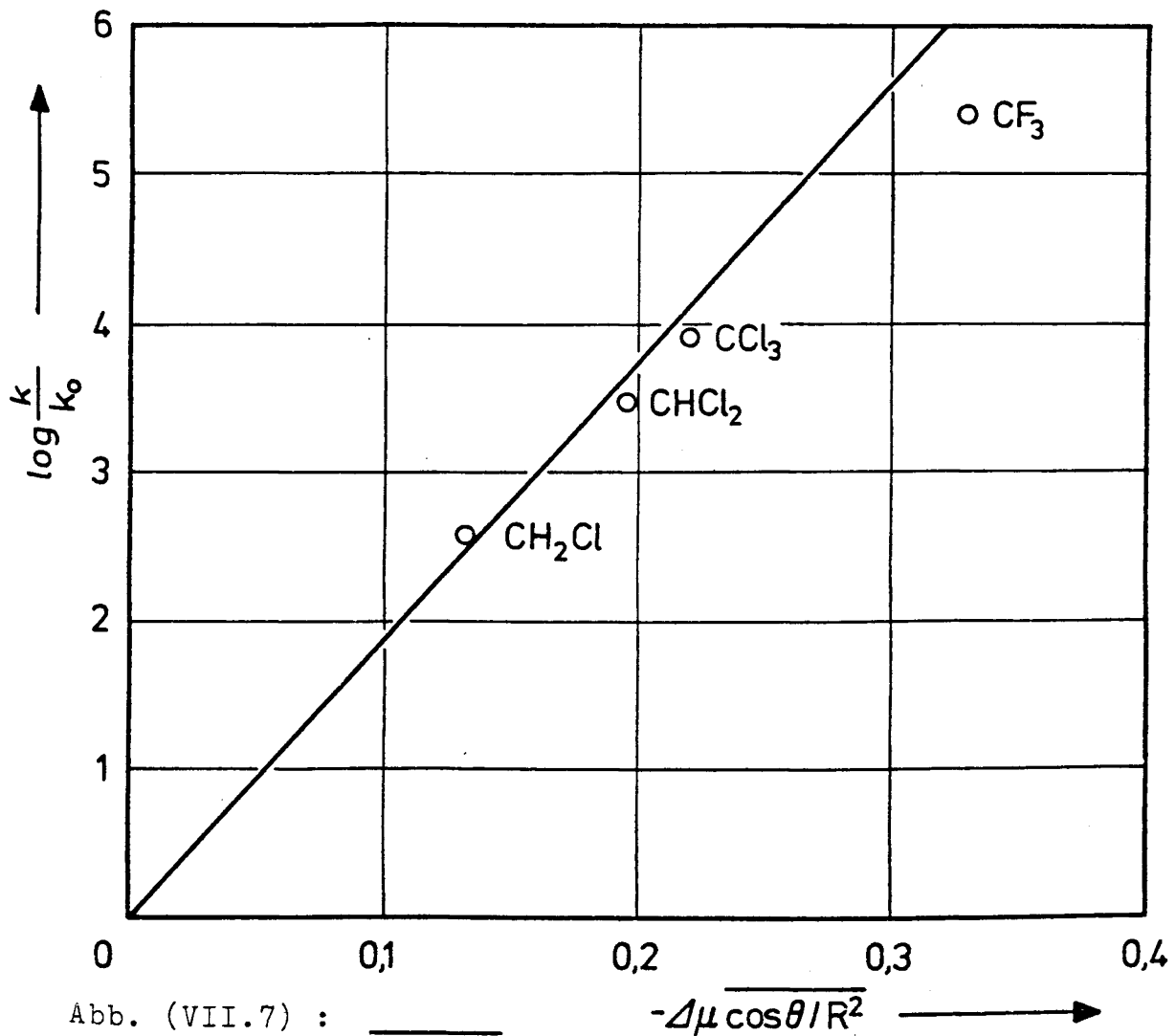


Abb. (VII.7) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu \cos\theta / R^2)$ für die alkalische Hydrolyse polar substituierter Essigsäure-p-Nitrophenylester.

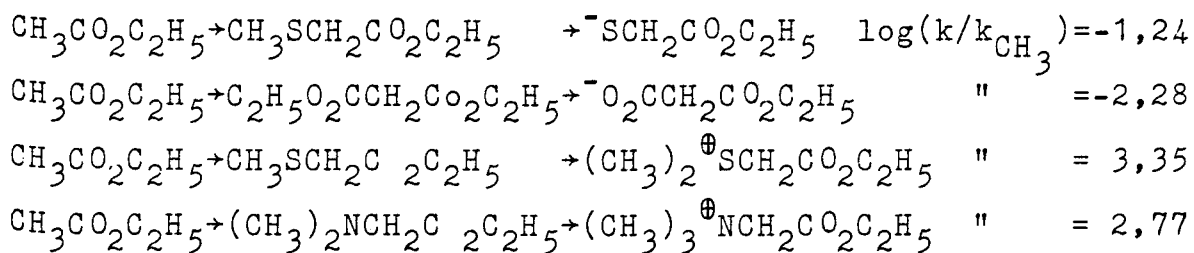
VII.4.5 Die alkalische Hydrolyse von Essigsäureäthylestern mit geladenen Substituenten

Nachdem bisher nur der Einfluß von Substituenten, die ein nicht verschwindend kleines Dipolmoment besitzen, diskutiert wurde, ist nun noch zu untersuchen, wie sich eine zusätzliche Ladung auf die Hydrolysegeschwindigkeit auswirkt. Da die Ladung stets einer Gruppierung zugeordnet ist, die selbst schon in ungeladenem Zustand ein Dipolmoment besäße, muß die vollständige Gleichung (7.20) für die Verschiebung $\ln(k/k_0)$ angesetzt werden. Als Referenzsystem wird man einen ungeladenen Ester wählen ($(e_0 z_B)_0 = 0$), der in seiner Struktur und seinen dielektrischen Eigenschaften möglichst gut dem geladenen Ester entspricht. Hiermit ergibt sich

$$\ln k/k_0 = - \frac{e_0 z_A}{k_B T 4\pi \epsilon_0 \epsilon_i} \left\{ f_1(\epsilon) \cdot \frac{e_0 z_B}{R} + f_2^R(\epsilon, n^2) \cdot \Delta(\overline{\mu \cos\theta / R^2}) \right\} \quad (7.20b)$$

Der Bezug auf das ungeladene Referenzsystem (k_0) ergibt $\Delta(\overline{u\cos\theta/R^2}) \sim 0$, wobei dies eine sehr grobe Näherung sein kann, da das Moment des geladenen Substituenten nicht bekannt ist.

Der Vergleich der vier Substanzreihen,



wobei jeweils vom Essigsäureäthylester ausgegangen wird, zeigt deutlich, daß neben dem Einfluß der Ladung auch ein wesentlicher Effekt der Substituenten wirksam ist, da

$$\begin{aligned} k(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)/k(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) &= 11,0 \quad \text{und} \\ k/(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5/k((\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) &= 3,8 \quad \text{ist.} \end{aligned}$$


Mit der Näherung $\Delta(\overline{u\cos\theta/R^2}) = 0$ folgt aus Gl. (7.20b):

$$\ln k/k_0 = - \frac{1}{k_B T 4\pi\epsilon_0\epsilon_i} e_0^2 z_A \cdot z_B \cdot f_1(\epsilon) \cdot \frac{1}{R} \quad (7.21)$$

Aus den Daten der Tabelle VII-5.E ergeben sich für die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstanten, jeweils bezogen auf den ungeladenen Ester, folgende Werte:

Ester	$\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
$\log k/k_0$	-2,2	-3,2	2,4	2,6

Es ist zu erkennen, daß der Einfluß der Ladung in den Substituentengruppen nahezu identisch ist, wenn man die vorher gemachten Einschränkungen beachtet. Für die positiv geladenen Ester ist die Konstanz von $\log k/k_0$ besser gewährleistet als für die negativ geladenen, wobei die Carboxylatgruppe wegen der starken Mesomerie wesentlich andere dielektrischen Eigenschaften als die Carboxylgruppe besitzt, und deshalb der Malonsäureester nur mit Vorbehalt aufgeführt ist.

Generell bedeuten diese Beobachtungen, daß sich der gesamte Effekt des geladenen Substituenten additiv aus dem spezifischen Effekt des Substituentendipols und dem unspezifischen der Ladung zusammensetzt, wie es von Gleichung (2.29) gefordert wird. Die entsprechende Diskussion des Ladungseinflusses kann für die Substituenten $-N^{\oplus}(C_2H_5)_3$ und $-N^{\oplus}$  nicht durchgeführt werden, da hier die Werte der entsprechend ungeladenen Ester nicht bekannt sind.

VII.4.6 Die alkalische Hydrolyse substituierter Essigsäurepyrazolide und Imidazolide

In Ergänzung zu den in loc.cit.⁽³⁴⁾ beschriebenen Untersuchungen wurden auch einige substituierte Essigsäurepyrazolide und -imidazolide in alkalischem Medium hydrolysiert. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten liegen zum Teil an der Grenze des mit der in III.2 beschriebenen Apparatur zugänglichen Bereiches, so daß hier nur eine vorläufige Feststellung gemacht werden kann.

In Tabelle VII-8 sind die für die Diskussion des Substituenteneinflusses notwendigen Größen zusammengefaßt.

Tabelle VII-8: Strukturparameter der heterocyclischen Essigsäureamide $RCOR'$ bei 5°C

R	R'	$\log k/k_0$	$\overline{\Delta\mu\cos\theta/R^2}$
CH ₃	Pyrazol	0	0
CH ₂ OCH ₃	Pyrazol	1,21	-0,056
CH ₂ Cl	Pyrazol	2,23	-0,131
CHCl ₂	Pyrazol	3,3	-0,196
CH ₃	Imidazol	0	0
CH ₂ OCH ₃	Imidazol	1,23	-0,056
CH ₂ Cl	Imidazol	2,2	-0,131

Die Struktur des Zwischenkomplexes X^\ddagger und der Substituentenparameter $\Delta\mu\cos\theta/R^2$ sind identisch mit denen der Essigsäureäthylester (34).

Die graphische Darstellung der Gleichung (7.20a) - in Abb. (VII.8)- liefert den gleichen linearen Zusammenhang wie für alle anderen Essigsäurederivate, so daß die in VII.4.4 gemachten Schlußfolgerungen, daß der Substituenteneffekt unbeeinflußt von der austretenden Gruppe wirksam ist, auch für die Gruppe der Säureamide gelten.

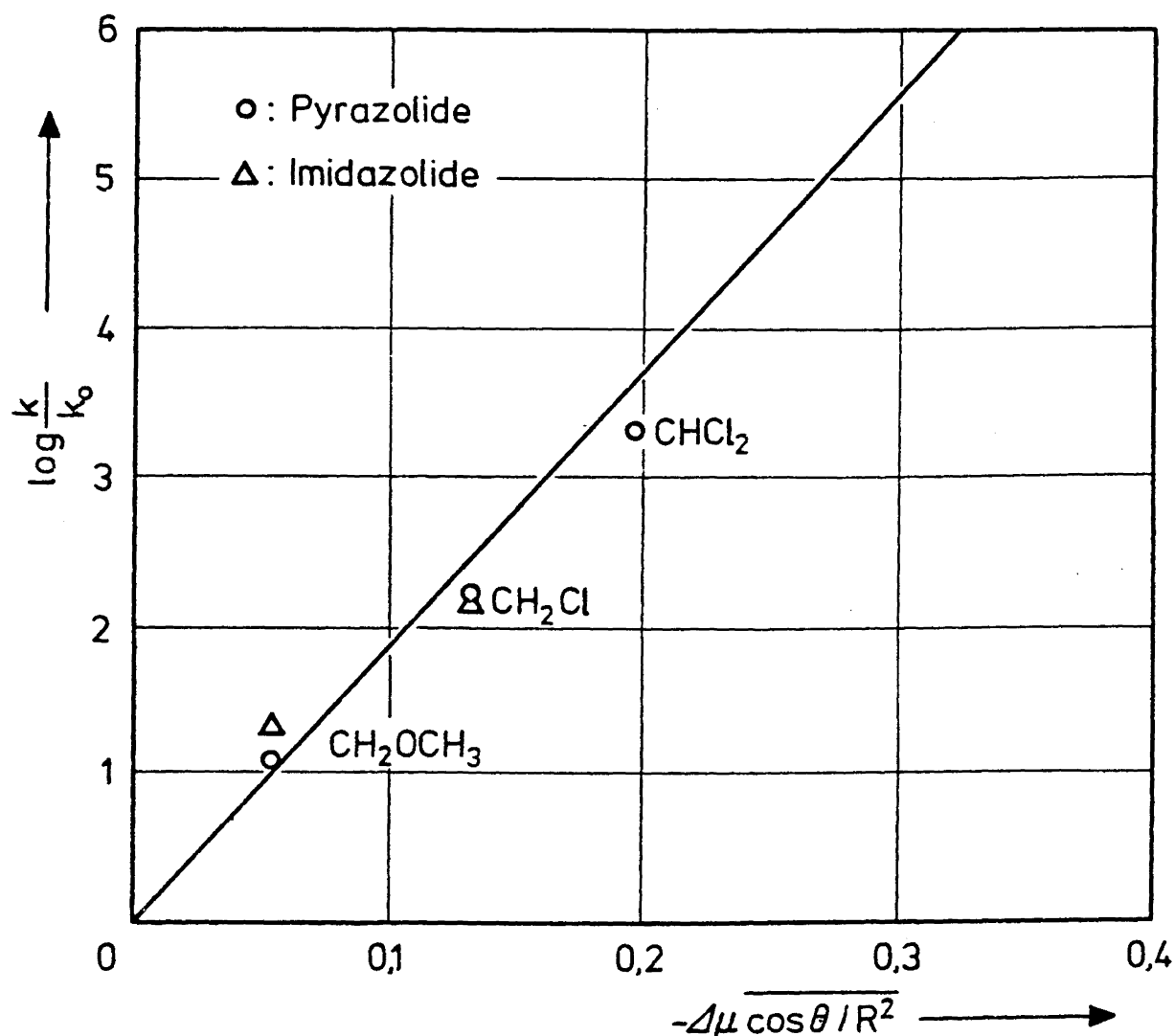
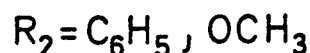
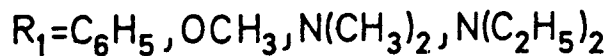
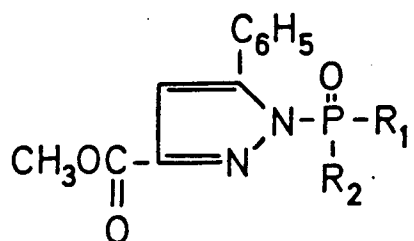


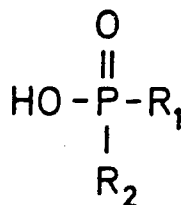
Abb. (VII.8) : $\log(k/k_0) = f(\Delta\mu\cos\theta/R^2)$ für die alkalische Hydrolyse polar substituierter Essigsäureamide. Die Gerade entspricht der linearen Funktion der Äthylester.

VII.4.7 Die alkalische Hydrolyse der Phosphorylpyrazole

Die Phosphorylpyrazole



hydrolysieren in alkalischem Medium eindeutig in einer Reaktion 2. Ordnung unter Bildung des Pyrazols und des Anions der Phosphinsäure



Die kinetischen Ergebnisse (c.f. Tabelle VI-2) stehen in Einklang mit dem in Kapitel I formulierten Mechanismus.

Der Einfluß der Substituenten R_1 und R_2 auf die Geschwindigkeitskonstante k verläuft aber hier entgegengesetzt dem für Essigsäurederivate, was auf Eigenschaften der Substituenten schließen läßt, die nicht im elektrostatischen Ansatz berücksichtigt werden.

Die Substituenten OCH_3 , $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ enthalten Heteroatome mit freien Ionenpaaren, die einen vielfältigen Einfluß haben. In Essigsäurederivaten ist der Substituent durch ein gesättigtes Kohlenstoffatom mit sp^3 -Hybridisierung vom Reaktionszentrum getrennt, so daß ausschließlich elektrostatische Wechselwirkung direkt oder über spezifische Solvatation mit dem Carboxylkohlenstoff möglich ist.

In den Phosphorylderivaten dagegen sind die Substituenten direkt an den Phosphor gebunden, so daß die freien Elektronenpaare, die überwiegend p-Charakter haben, mit den freien 3d-Orbitalen des Phosphors wechselwirken können ($p_\pi - d_\pi$).

Hierdurch wird die negative Ladungsdichte am Phosphor erhöht und damit der Angriff von Nukleophilen erschwert (205, 206). Als Beispiel seien die relativen, alkalischen Hydrolysegeschwindigkeiten für $\text{Et}_2\text{P}(\text{O})\text{F}$, $\text{Et}(\text{EtO})\text{P}(\text{O})\text{F}$, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ mit 450 : 11 : 1 angegeben (207).

Phenylsubstituierte Phosphorylderivate lassen in ihren Spektren (208) keine Konjugation zwischen dem Phosphoratom und dem Phenylrest erkennen. Der Unterschied zu Alkylsubstituenten ist klein (206) und läßt höchstens auf eine geringe sterische Wechselwirkung schließen.

Ein quantitativer Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten mit den in dieser Arbeit benutzten elektrostatischen Substituentenparameter $\Delta\cos\theta/R^2$ schlägt entsprechend den vorherigen Feststellungen fehl ($\mu_{\text{OCH}_3} > \mu_{\text{Phenyl}}$ und $R_{\text{P-O}} < R_{\text{P-Phenyl}}$).

Die Basis einer quantitativen Beziehung bieten die σ_{p} -Werte (siehe hierzu folgendes Kapitel), die den Einfluß von p-ständigen Substituenten auf die Dissoziationskonstante substituierter Benzoesäuren mit der Möglichkeit der Konjugation beschreiben. In Tabelle VII-9 sind die notwendigen Daten zu finden.

Tabelle VII-9: Korrelationsparameter der Phosphorylpyrazole

R_1	R_2	k	log k	σ_{p} (209)	Substituent	$\Sigma(\sigma_{\text{p}})_i$
C_6H_5	C_6H_5	162,2	2,21	0,05	C_6H_5	0,1
C_6H_5	OCH_3	56,6	1,75	-0,12	OCH_3	-0,02
OCH_3	OCH_3	5,04	0,702	-0,12	OCH_3	-0,24
OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,887	-0,05	-0,32	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,44
OCH_3	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,588	-0,23	-0,53	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-0,65

Die Korrelation der kinetischen Daten mit σ_p entsprechend

$$\log k = \rho \cdot \Sigma(\sigma_p)_i + C \quad (7.22)$$
 mit Berücksichtigung der Mehrfachsubstitution (210), ist
 in Abb.(VII.9) dargestellt.

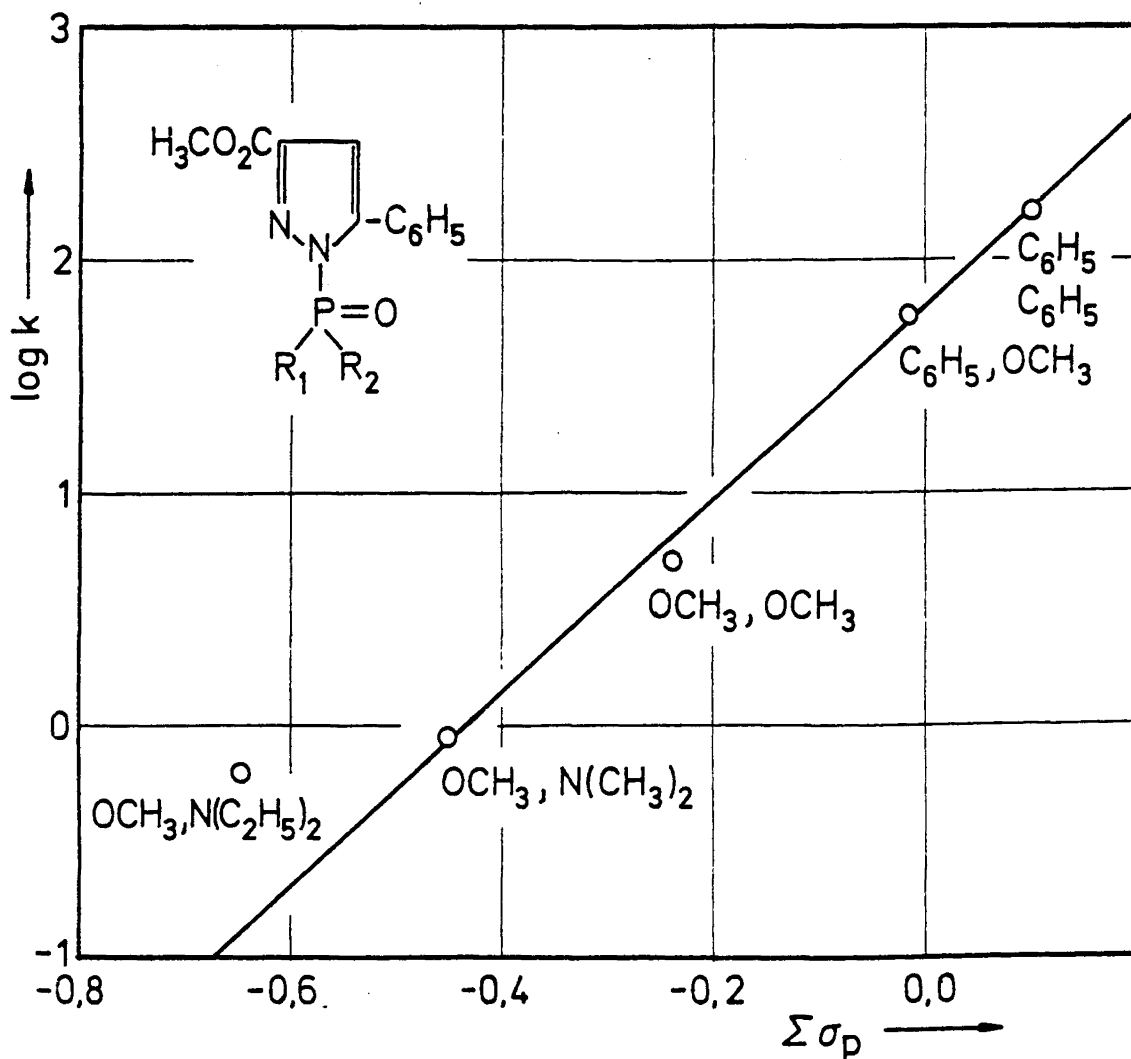


Abb. (VII.9) :
 $\log k = f(\Sigma\sigma_p)$ für Phosphorylpyrazolide.

Aus den Ergebnissen der kinetischen Messungen und der in Abb.(VII.9)dargestellten linearen Funktion kann geschlossen werden, daß der nicht sehr große elektrostatische Effekt $\Delta_{\text{ucos}\theta}/R^2$ der Carboxyl- und der Dialkylaminogruppe von dem reaktivitätserniedrigenden Effekt der direkten Konjugation vollkommen aufgehoben wird.

VII.4.8 Schlußbemerkungen

Der Einfluß polarer und geladener Substituenten auf die neutrale und alkalische Hydrolyse von Carbonsäurederivaten läßt sich mit Hilfe der bekannten kinetischen Daten in eindeutiger Weise als die direkte elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Substituenten (Dipol oder Ladung) und dem in den Zwischenkomplex eintretenden Nukleophil (Ladung, Dipol oder Quadrupol) im Zusammenspiel mit der Solvataion des Zwischenkomplexes erklären.

Die Elektronegativität der austretenden Gruppe spielt für die Hydrolysegeschwindigkeit der entsprechenden Substanzklasse eine wesentliche Rolle, der dynamische Bereich zwischen Säurechloriden und Amiden umfaßt acht Zehnerpotenzen, der Beitrag der austretenden Gruppe zur Aktivierungsenergie ist aber konstant, da die Wechselwirkung mit den Substituenten in der Regel sehr schwach sind.

Wesentlich empfindlicher reagiert das kinetische Verhalten auf Strukturänderungen in der Nähe des polaren Substituenten. Diese Änderungen beeinflussen das Potential des Substituentendipols auf zwei Arten.

Einerseits kann eine direkte, lokalisierbare Wechselwirkung des Substituenten mit dem Wasser der Solvatsphäre über Wasserstoffbrücken stattfinden. Dieser Effekt macht sich in einer spezifischen Änderung des Dipolmomentes bemerkbar.

Andererseits kann eine unspezifische Wechselwirkung des Molekülteils, in dem sich der beobachtete Substituent befindet, mit der Solvatsphäre stattfinden, wobei die Solvationsseigenschaften zwischen den beiden Extremen hydrophil \leftrightarrow hydrophob graduell verändert werden.

Dieser Effekt läßt sich im Rahmen des dielektrischen Modells mit den Parametern ϵ_1 , R_1 und R_2 , die die Größe des Abschirmfaktors $f^R(\epsilon, n^2)$ bestimmen, erfassen. Einer detaillierten, quantitativen Diskussion abträglich ist die mathematische Struktur dieses Faktors, da im Falle der Dipol-Wechselwirkungen alle Abstände in der dritten Potenz erscheinen, und damit kleine Variationen in R_1 große Schwankungen in $f^R(\epsilon, n^2)$

erzeugen. Die Richtung der Variation von R_1 und ϵ_1 wird aber durch die kinetischen Daten richtig wiedergegeben. Die hier durchgeführten Abschätzungen stehen im Einklang mit den bekannten Solvatationseigenschaften aliphatischer Carbonsäurederivate (160).

Anstelle der Bereichseinteilung der Solvatsphäre mit abrupter Änderung der DZ an den Bereichsgrenzen kann auch eine kontinuierliche Variation der DZ zwischen ϵ_i und ϵ vorausgesetzt werden. Eine mögliche Abstandsabhängigkeit der DZ ist eine Exponentialfunktion (211)

$$\epsilon(r) = \epsilon \cdot e^{-k/r} \quad (7.23)$$

mit

$$k = R_1 \cdot \ln \frac{\epsilon}{\epsilon_i} .$$

Beide Modelle sind in den Voraussetzungen der Zweiteilchenverteilungsfunktion und der Behandlung der Solvatsphäre als Kontinuum äquivalent und führen deshalb zu nicht wesentlich verschiedenen Ergebnissen.

Die direkte Wechselwirkung des Substituenten mit dem Reaktionszentrum über Konjugation kann im Modell der elektrostatischen Aktivierungsenergie nicht berücksichtigt werden.

Als Medium der Reaktionen wurde bewußt Wasser gewählt - der vom Experiment her notwendige Gehalt an organischem Lösungsmittel ist so klein wie möglich gehalten - da entweder das Wasser oder das Hydroxylion, das im Gleichgewicht mit Wasser steht, Reaktionspartner sind. Eine spezifische Solvatation des Zwischenkomplexes macht sich in der - allein schon schwierig zu beschreibenden - Strukturänderung der Solvatsphäre bemerkbar, während die in Mischlösungsmitteln auftretende Vorzugssolvatation durch einzelne Lösungsmittelkomponenten ausfällt.

Darüberhinaus sind Ionen mit nicht zu hoher Ladungsdichte in Wasser nicht assoziiert, so daß die Reaktionen in alkalischem Medium eindeutig zwischen dem organischen Molekül und dem solvatisierten, nicht assoziierten Hydroxylion ablaufen.

KAPITEL VIII LINEARE ENERGIEKORRELATIONEN UND IHRE ANWENDUNG AUF DEN SUBSTITUENTENEFFEKT POLARER GRUPPEN

VIII.1 EINFÜHRUNG

Eine gegenüber den Ausführungen des siebten Kapitels, in dem das Verhalten eines chemischen Systems über ein Modell des mikroskopischen Zustandes diskutiert wurde, wobei für eine begrenzte Anzahl solcher Systeme detaillierte Aussagen gemacht werden können, unterschiedliche Betrachtungsweise der Reaktivität liefert der Ansatz der linearen Energiebeziehungen (LFER) und der Korrelation über Quantitative Analogie-Modelle (QAM) ⁽²¹²⁾, die eine möglichst weitgehende Aussage über viele Systeme machen sollen, wobei der Verlust an Einzelinformation in Kauf genommen wird.

Die Grundvoraussetzung ist auch hier, daß zwischen zwei Zuständen eines reagierenden Systems (Ausgangsverbindungen und Zwischenkomplex oder Ausgangsverbindungen und Endprodukte) ein thermodynamisches Gleichgewicht besteht, dem eine Gibbs'sche Energie ΔG zugeordnet ist.

Diese Gibbs'sche Energie, oder eine ihr proportionale Meßgröße $Y_{i,k}$, ist sowohl von den, dem untersuchten Phänomen innewohnenden Eigenschaften, die durch den Vektor \vec{Z}_i dargestellt seien, als auch von als Vektor \vec{X}_k repräsentierten äußeren Effekten abhängig. Diese Abhängigkeit wird formal, ohne daß man aus Modellbetrachtungen Informationen über die Art der Eigenschaften bezieht, als Funktion $F(\vec{X}, \vec{Z})$ geschrieben ⁽²¹³⁾.

$$y_{i,k} = F(\vec{X}_k, \vec{Z}_i) + \delta_{i,k} \quad (8.1)$$

Die Größen $\delta_{i,k}$ stellen die durch Meßfehler verursachten Abweichungen der Stichprobe $y_{i,k}$ von den wahren Werten $F(\vec{X}_k, \vec{Z}_i)$ der Zufallsvariable $Y_{i,k}$ dar.

Bei Leffler-Grunwald ⁽²¹⁴⁾ und Palm ⁽²¹⁵⁾ sind zu diesem Formalismus analoge Darstellungen zu finden.

Die Grenze zwischen dem Innenraum und der Außenwelt des als topologisches System betrachteten reaktiven Systems ist für beide Vektoren \vec{X} und \vec{Z} durchlässig, so daß sie sich gegenseitig beeinflussen können.

Um die Funktion $F(\vec{X}, \vec{Z})$ operabel zu machen, wird sie in eine Taylor-Reihe in der Nähe eines Bezugspunktes $F(\vec{X}_0, \vec{Z}_0) \equiv F_{00}$ bis zur s-ten Ableitung entwickelt.

$$\begin{aligned}
 F(\vec{X}, \vec{Z}) &= F(\vec{X}_0, \vec{Z}_0) + \sum_{k=1}^N F'_Z(\vec{Z}-\vec{Z}_0)_k + \sum_{l=1}^M F'_X(\vec{X}-\vec{X}_0)_l \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N F''_{ZZ}(\vec{Z}-\vec{Z}_0)_k(\vec{Z}-\vec{Z}_0)_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^M F''_{XZ}(\vec{Z}-\vec{Z}_0)_k(\vec{X}-\vec{X}_0)_l \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{l=1}^M \sum_{i=1}^M F''_{XX}(\vec{X}-\vec{X}_0)_l(\vec{X}-\vec{X}_0)_i + \dots + R(s+1)
 \end{aligned}
 \tag{8.2}$$

$R(s+1)$ ist hierbei das Restglied, das Terme ab des $(s+1)$ -ten Grades enthält. N ist die Dimension von \vec{Z} , M die von \vec{X} .

Auf der rechten Seite der Gleichung (8.2) wird nun eine Trennung der Variablen \vec{Z} und \vec{X} entsprechend

$$F(\vec{X}, \vec{Z}) = f(\vec{Z}) + \sum_{r=1}^m g_r(\vec{Z}) \cdot h_r(\vec{X}) + R(s+1)
 \tag{8.3}$$

durchgeführt.

Die Funktionen f , g und h in Gleichung (8.3) sind Polynome in \vec{Z} bzw. \vec{X} :

$$f(\vec{Z}) = \sum_{i=0}^s \frac{\partial^i F}{\partial Z^i} \cdot \Delta Z^i
 \tag{8.4}$$

$$g_r(\vec{Z}) = \sum_{i=0}^s g_{ir} \cdot \frac{\Delta Z^i}{i!}
 \tag{8.5}$$

$$h_r(\vec{X}) = \sum_{i=0}^s h_{ir} \cdot \frac{\Delta X^i}{i!}
 \tag{8.6}$$

Die Koeffizienten g_{ir} und h_{ir} der Polynome ergeben sich aus dem Koeffizientenvergleich der beiden Gleichungen (8.2) und (8.3).

In der Regel wird die Taylor-Reihe bis zum zweiten Glied entwickelt, so daß die Restglieder Terme dritter und höherer Potenz enthalten.

Einsetzen der Gleichung (8.3) in (8.1) ergibt

$$y_{i,k} = f(\vec{Z}_i) + \sum_{r=1}^m g_r(\vec{Z}_i) \cdot h_r(\vec{X}_k) + \varepsilon_{i,k}. \quad (8.7)$$

$f(\vec{Z}_i)$ ist eine Funktion, die nur von \vec{Z} abhängt. Die Funktion $h_r(\vec{X}_k)$ stellt die Störung des chemischen Phänomens dar und $g_r(\vec{Z}_i)$ die lineare Antwort (linear response) hierauf.

Die $\varepsilon_{i,k}$ enthalten neben den Meßfehlern auch die Restglieder der abgebrochenen Taylorreihe.

Die schon seit langer Zeit bekannten empirischen Korrelationsfunktionen fügen sich in den Rahmen des Gleichungssystems als Sonderfälle ein, wenn nur ein äußerer Effekt betrachtet und alle anderen unberücksichtigt bleiben.

Für diesen Fall mit $m = 1$ wird Gleichung (8.4) auch in der Form

$$y_{i,k} = \alpha_i + \beta_i \cdot \theta_k + \varepsilon'_{i,k} \quad (8.8)$$

geschrieben, die für kleine Variation des einzelnen äußeren Parameters θ_k gültig ist. Die Größen $\varepsilon'_{i,k}$ müssen nun noch zusätzlich die Abweichungen von dem vereinfachten Ansatz aufnehmen. Die Unbestimmtheit des Gleichungssystems (8.8) kann durch eine Normierung auf ein Referenzsystem

$$\theta_0 = 0 \quad \text{und} \quad \beta_0 = 1$$

und damit

$$y_{i,k} = y_{i,0} + \beta_i \cdot \theta_k + \varepsilon'_{i,k} \quad (8.8a)$$

behooben werden. Hiermit ist auch der Punkt $F(\vec{X}_0, \vec{Z}_0)$ definiert.

Da der Zugang zu β_i und θ_k über ab-initio-Molekülberechnungen nicht möglich ist, benutzt man die Eigenschaft von $y_{i,k}$ als lineare Funktion der Gibbs'schen Energie, um über quantitative Analogiemodelle bekannter chemischer Prozesse

und Gleichgewichte, die als Referenzsystem dienen, Aussagen über die Koeffizienten θ_k machen zu können.

Unter der Annahme, daß die Reste $\varepsilon'_{i,k}$ verschwindend klein sind, ergibt sich die allgemeine Form einer zweiparametrischen LFER

$$y_{i,k} = y_{i,0} + \beta_i \cdot \theta_k, \quad (8.9)$$

für die in der Literatur Beispiele beschrieben sind.

In Tabelle VIII-1 ist eine Auswahl zweiparametrischer Korrelationsfunktion angegeben.

Für das Referenzsystem mit $\beta_0 = 1$ werden die Parameter θ_k bei Variation des Index k bestimmt. Für ein beliebiges chemisches System (Index $i \neq 0$) wird daraufhin die Meßgröße $y_{i,k}$ mit den Parametern θ_k korreliert und der Faktor β_i aus der statistischen Datenanalyse erhalten. Der so bestimmte Parameter β_i ist die relative Empfindlichkeit des Systems i gegenüber den äußeren Einflüssen θ_k bezogen auf das Referenzsystem.

Da sehr oft die für die Gleichung (8.9) notwendige Einschränkung der kleinen Variation in θ_k nicht eingehalten ist, sind die aus zweiparametrischen LFER bestimmten Parameter θ_k nicht einem wohldefinierten Effekt allein zuzuordnen, sondern enthalten meist mit unbekanntem Ausmaß Anteile anderer Effekte, die nicht konstant bleiben.

Hiermit ist die Vielzahl von Substituentenparametern zu erklären, die jeweils von der Struktur und den Bindungseigenschaften der reagierenden Systeme abhängen. Eine kritische Diskussion der einzelnen Substituentenparameter ($\sigma^{(216)}$, $\sigma^o(222)$, $\sigma^-(223)$, $\sigma^{(210,224,225)}$, $\sigma^{(210,224)}$, $\sigma^+(223)$, $\sigma^+(225)$, $\sigma^{\pm}(210)$, $\sigma^{P*}(217)$, $\sigma^n(226)$) ist bei Charton (243) zu finden.

Auch die Eigenschaften und Einflüsse der Lösungsmittel in der Solvatsphäre lassen sich nur schwer durch einen Parameter ($f(\varepsilon)$ (227), Y (220), Z (228), E_T (221), ϕ (229), Π^* (230), B (231), DN (232), AN (233)) beschreiben.

Tabelle VIII-1: Zweiparametrische Korrelationsfunktionen

Autor	Hammett (216)	Taft (217)	Brönsted (218)	Swain-Scott (219)	Grunwald-Winstein (220)	Dimroth-Reichardt (221)
Gleichung	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho \cdot \sigma$	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho^* \cdot \sigma^*$	$\log k = C + \beta \cdot K_A$	$\log\left(\frac{k_N}{k_0}\right) = s \cdot n$	$\log\left(\frac{k_S}{k_0}\right) = m \cdot Y$	$\log k = C + e \cdot E_T$
Phänomen	Substituenteneffekt	Substituenteneffekt	homogene Katalyse	Nukleophile Katalyse	Lösungsmittteleffekt	Lösungsmittteleffekt
Standard-Reaktion/ Meßgröße	Diss. Konstanten p- und m-Subst. Benzoesäuren	Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester	Zersetzung von Nitramid in Wasser	Austausch von Br in CH_3Br durch Nukleophil	Solvolyse von t-Butylchlorid	Hypsochrome Verschiebung des $\pi-\pi^*$ -Übergangs in arom. Betain
Referenzsystem	unsubstituierte aromatische Systeme	unsubstituierte aliphatische Systeme		Wasser als Nukleophil	EtOH-H ₂ O Mischung mit 80 vol% EtOH	
Bemerkungen	Nicht für ortho-Substitution und direkte Mesomerie	aliphatische Systeme und ortho-Subst. arom. Systeme	allgemeine Säure und Base-Katalyse	Reaktivität von Nukleophilen in S _N 2-Reaktionen	Solvatation des S _N 1-Übergangskomplexes	Akzeptoreigenschaften. Solvatation des Nukleophils

Mit der Entwicklung von Digitalrechnern wurde die Technik der Multiparameter-Analyse weitergeführt, so daß die verbesserten LFER stets Mehrparameter-Korrelationsfunktionen entsprechend der Gleichung (8.7) sind.

Um eine exakte Multiparameter-Korrelation durchzuführen, müssen die Funktionen $h_r(\vec{x}_k)$ linear unabhängig voneinander sein.

In der Praxis aber wird die Funktion (8.7) näherungsweise durch

$$y_{i,k} = \alpha_i + \sum_{r=1}^M \beta_{i,r} \theta_{k,r} \quad (8.10)$$

dargestellt.

Die Parameter $\theta_{k,r}$ sind hierbei die Parameter, die aus quantitativen Analogiemodellen so gewonnen wurden, daß der r-te Effekt untersucht wurde, während alle anderen Effekte als vernachlässigbar angesehen werden. Sie entsprechen also in der Regel den Parametern der früheren zweiparametrischen LFER mit allen ihren Einschränkungen.

Die lineare Abhängigkeit verschiedener Parameter kann durch Varianzanalyse untersucht werden. Es existieren Parameter, die in dieser Hinsicht für Multiparameterkorrelationen korrigiert wurden (231).

Falls die einzelnen Effekte $\theta_{k,r}$ in Gleichung (8.10) für chemisch ähnliche Phänomene korreliert werden, lassen sich die Gesamteffekte mit großer Präzision durch LFER der Form (8.10) beschreiben. Tabelle VIII-2 umfaßt Multiparameter-LFER für verschiedene Effekte.

Werden aber intra- und intermolekulare Effekte in einer LFER beschrieben, so läßt sich die statistische Aussage der Korrelation wesentlich verbessern, wenn in Gleichung (8.10) noch Kreuzterme

$$y_{i,k} = \alpha_i + \sum_{r=1}^M \beta_{i,r} \theta_{k,r} + \sum_{l=1}^{M/2} \sum_{j \neq l} \gamma_{ilj} \cdot \theta_{kl} \cdot \theta_{kj} \quad (8.11)$$

eingeführt werden (240,241).

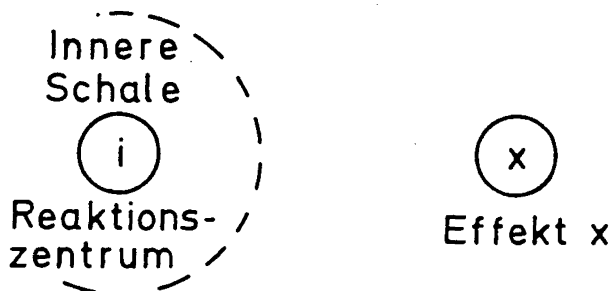
Tabelle VIII-2: Mehrparametrische Korrelationsfunktionen

Autor	Yukawa-Tsuno (234) Yoshioka (235)	Ehrenson, Brownlee, Taft (223)	Taft (236)	Edwards (237)
Gleichung	$\log(k/k_0) = \rho \left[\sigma + r(\sigma^Z - \sigma) \right]$	$\log(k/k_0) = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$	$\log(k/k_0) = \rho^* \cdot \sigma^* + \delta \cdot E_s$	$\log(k/k_0) = \alpha E_n + \beta H$
Phänomen	Substituenteneffekt $\sigma^Z \equiv \sigma^+$: +M-Subst. $\sigma^Z = \sigma^-$: -M-Subst.	Substituenteneffekt	Substituenteneffekt mit sterischem Effekt	nukleophile Katalyse Elektrophile Eigenschaften des Substrats
Standard-Reaktion/ Meßgröße	a) Diss.konst. Benzoesäuren $\rho = 1$; $r = 0$ b) Solv.t-Cumylchlorid $r = 1$ für σ^+ c) Ionisation: Aniliniumsalze $r = 1$ für σ^-	a) σ_I : Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester: $\rho_I = 1$ b) σ_R : Verschiedene indirekte Normierungen: $\sigma_R = \sigma_P - \sigma_I$	Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester	a) $H = pK_a + 1,74$ des Nukleophils b) $E_n = E^0 + 2,60$: Oxidative Dimerisierung des Nukleophils
Referenzsystem	Unsubstituierte Verbindungen	Unsubstituierte Verbindungen	Unsubstituierte Verbindungen	H ₂ O als Nukleophil
Bemerkungen	Erweiterung der Hammett-Gleichung auf Subst. mit direkter Mesomerie	Erweiterung der Hammett-Gleichung auf m,p-Substitution mit beliebigen Substituenten	Erweiterung der einfachen Taft-Gleichung auf sterische Effekte. Auch für ortho-Substituenten	Polarisierbarkeit und Nukleophilie. $\alpha \sim$ Reduktionspotential des Elektrophils $\beta \sim$ Säurekonst. des Elektrophils

Tabelle VIII-2: Mehrparametrische Korrelationsfunktionen (Fortsetzung)

Autor	Fawcett-Krygowski (238)	Koppel-Palm (231)	Mayer (239)	Kamlet-Taft (230)
Gleichung	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \alpha \cdot E_T + \beta \cdot DN$	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = y \cdot Y + p \cdot P + eE + bB$	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = aAN + dDN + \Delta\Delta G_{\text{vap}}$	$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = s \cdot \Pi^* + a\alpha + b\beta$
Phänomen	Lösungsmittel-effekt Donor- und Akzeptoreigenschaften	Lösungsmittelleffekt: Polarität, Polarisierbarkeit, Akzeptor- und Donoreigenschaften	Lösungsmittelleffekt: Akzeptor- und Donoreigenschaften	Lösungsmittelleffekt: Basizität, H-Brücken-Donor- und Akzeptoreigenschaften
Standard-Reaktion/ Meßgrößen	a) E_T : Π - Π^* -Übergang Betainfarbstoff b) DN: $\Delta_f H$ der $SbCl_5$ -Addukte	a) $Y = (1)/(2+1)$ b) $P = (n^2-1)/(n^2+2)$ c) E = korrigierte E_T -Werte d) $B = \Delta v_{\text{streck}}$ für CH_3OD	a) AN: ^{31}P -NMR: $(C_2H_5)_3PO$ b) DN: $\Delta_f H$ der $SbCl_5$ -Addukte	a) Π - Π^* -Verschiebungen verschiedener Indikatoren (ohne H-Brücken) b) α : NMR-Verschiebungen von Wasserstoff-Akzeptoren c) β : Δv verschiedener Nitrophenole und Nitroaniline
Referenzsystem	kein einheitliches Referenzsystem	nicht einheitlich	Acetonitril für $\Delta\Delta G_{\text{vap}}$	nicht einheitlich
Bemerkungen	Elektronenpaar-Donor- und Akzeptoreigenschaften. Statt E_T auch Z oder AN (233) möglich.	Berücksichtigung möglichst vieler Lösungsmittelleigenschaften	Verdampfungsenergie ΔG_{vap} für die Fähigkeit, ein Loch in der Lösungsmittelstruktur zu bilden	Aufspaltung in Polarität und Wasserstoffbrücken-donor und Akzeptoreigenschaften des LM. Schwache Berücksichtigung der Polarisierbarkeit

Im Rahmen der linearen Energiebeziehungen kann ein reaktives chemisches System als Schalenmodell ⁽²¹²⁾ dargestellt werden.



Ein beliebiges Phänomen x (z.B. Substituent) wirkt durch die Grenze hindurch auf das innerhalb der Kugelschale liegende Reaktionszentrum i, das mit einer spezifischen Antwort darauf reagiert. Die Struktur und die Übertragung des Phänomens innerhalb der inneren Kugelschale ist hierbei weder bekannt noch ist ihre Kenntnis notwendig. Es müssen nur die topologischen Relationen in diesem Modell zwischen x und i festliegen.

Das Gebiet der konstanten topologischen Relationen definiert den Gültigkeitsbereich einer bestimmten LFER, um den sich ein weiteres Gebiet befinden kann, in dem diese LFER angenähert gültig ist. Mehrere solcher Gebiete können sich dabei überlappen, so daß hier für den gleichen Effekt verschiedenen lineare Korrelationen verwendet werden können, über das gesamte Gebiet aber nur Multiparameter-Korrelationen gültig sind.

Dieses Schalenmodell korrespondiert mit dem von Dubois entwickelten topologischen System DARC ⁽²⁴²⁾ zur Darstellung der Reaktivität und der Struktur organischer Verbindungen.

Der Aufbau organischer Substanzen erfolgt im System DARC so, daß an ein Kernstück ("focus") der Substanz aus der Umgebung das nächste Fragment unter Bildung eines neuen, vergrößerten focus angelagert wird.

Mit Hilfe von Permutationsregeln kann die Bildung aller möglicher Strukturen simuliert werden.

Die Auswahlregeln für die Bildung der chemisch möglichen aus der Zahl der strukturell möglichen Verbindungen richten sich hierbei nach den linearen Energiebeziehungen der untersuchten Substanzklasse. Auf der Basis von DARC können sowohl die Strukturen als auch die Wechselwirkungen einer großen Anzahl chemischer Verbindungen gespeichert und zur computerunterstützten Syntheseplanung und Prozeßoptimierung verwendet werden.

VIII.2 DIE KORRELATION DES SUBSTITUENTENEFFEKTES ALIPHATISCHER CARBONSÄUREDERIVATE

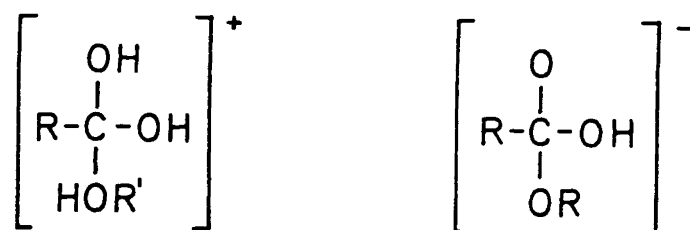
Nach der allgemeinen Darstellung der Linearen Freien Energiebeziehungen soll im folgenden Abschnitt das Problem der Korrelation des Substituenteneffektes aliphatischer Carbonsäurederivate behandelt werden.

In aliphatischen Strukturen ohne mesomeriefähige Doppelbindungssysteme können die Substituenten entweder durch ihre dielektrischen Eigenschaften, die, wie in Kapitel VII gezeigt wurde, Eigenschaften elektrischer Multipole sind und bei Korrelationen polare oder induktive Effekte genannt werden, oder durch ihre sterischen Eigenschaften das Reaktionssystem beeinflussen.

Die statistisch am besten fundierten Substituentenparameter σ_I , die für Charton⁽²⁴³⁾ den Basis-Set seiner Berechnungen darstellen, werden aus den Säure- und Basekonstanten von Bicyclooctancarbonsäuren⁽⁷¹⁾ und Chinuklidinen⁽²⁴⁴⁾ gewonnen. Beide Substanzklassen haben eine definierte Struktur mit verschwindend kleiner sterischer Wechselwirkung zwischen Substituent und Reaktionszentrum.

Für andere Carbonsäurederivate mit flexiblem Kohlenstoffgerüst ist hingegen mit sterischen Effekten zu rechnen. Von Taft⁽²¹⁷⁾ wurde ein sterischer Substituentenparameter auf der Basis der Esterhydrolyse in folgender Weise entwickelt.

Die Zwischenkomplexe der sauren und alkalischen Esterhydrolyse



sind hier - nicht in Übereinstimmung mit Schema I.1 - so formuliert, daß der saure Zwischenkomplex positiv geladen und über zwei Protonen mehr als der alkalische verfügt.

Eine Änderung des sterischen Einflusses bei Variation des Restes R solle bei beiden Zwischenkomplexen wegen des geringen Volumens der beiden zusätzlichen H-Atome gleich sein, während eine Variation der polaren Einflüsse nur im basischen Zwischenkomplex wirksam sei. Mit dieser Annahme wurde die Gleichung für den polaren Substituentenparameter σ^* aufgestellt:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\log (k/k_0)_{\text{basisch}} - \log (k/k_0)_{\text{sauer}} \right] \quad (8.12)$$

Der Faktor $1/2,48$ dient der Normierung auf die σ -Werte der Hammett-Skala ⁽²¹⁶⁾. Die Größen gelten für gleichen Referenzester.

Wegen der rein sterischen Beeinflussung im Zwischenkomplex der sauren Hydrolyse wird die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse aliphatischer Carbonsäureester definiert als sterischer Substituentenparameter E_s .

$$E_s = \log(k/k_0)_{\text{sauer}} \quad (8.13)$$

In Tabelle VIII-3 sind neben σ^* - und E_s -Werten auch σ_I -Daten für einige Substituenten angegeben.

Tabelle VIII-3 : Sterische und polare Substituentenparameter

Substituent	E_s (245)	σ^* (245)	σ_I (243)
H	0	0,49	0,00
CH ₃	-1,24	0,00	-0,01
C ₂ H ₅	-1,31	-0,10	-0,01
i-C ₃ H ₇	-1,71	-0,19	0,01
t-C ₄ H ₉	-2,78	-0,30	-0,01
CH ₂ F	-1,48	1,10	0,18 ⁽²⁰⁹⁾
CHF ₂	-1,91	2,05	0,32
CF ₃	-2,40	2,85	0,40
CH ₂ Cl	-1,48	1,05	0,17
CHCl ₂	-2,78	1,93	0,30 ⁽²⁰⁹⁾
CCl ₃	-3,30	2,65	0,36

Die sterischen Parameter E_s der Tabelle VIII-3 sind umgerechnet auf die Ameisensäure. Sie lassen sich durch Addition von 1,24 in die Tabellenwerte von Taft überführen.

Im Gegensatz zu diesen Werten, die für homologe Reihen (z.B. F → F₂ → F₃) eine monoton fallende Tendenz zeigen und die ohne weitere Überprüfung von Taft übernommen wurden, zeigen die experimentellen Daten ein wesentlich komplexeres Verhalten (siehe Tabelle VII-1). Die Basis für die Definition des Parameters E_s ist ein konstantes Protonierungsgleichgewicht des Esters, was aber, wie in Abschnitt VII.3 gezeigt wurde, nicht zutrifft. Damit sind aber die in der Literatur aufgeführten E_s -Parameter für polare Substituenten nicht verwendbar.

Bei Alkylsubstitution ergibt sich, daß der Betrag von E_s große Werte annimmt, während σ^* sich nicht sehr von Null entfernt. Das bedeutet, daß das relative Verhalten von alkylsubstituierten Estern im Basischen und im Sauren nahezu identisch ist. Da für diese Ester die Protonierungskonstante in der Größenordnung von $10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zu erwarten ist, kann E_s als Maß für den sterischen Einfluß des Substituenten verwendet werden. Dagegen ist es hier nicht möglich, den Koeffizienten σ^* als Maß für den polaren Einfluß im Sinne einer elektrostatischen Wechselwirkung anzusehen, da gesättigte Alkylgruppen weder ein wesentliches permanentes noch ein induziertes Dipolmoment oder Quadrupolmoment besitzen.

In Analogie zu diesen Folgerungen sind die σ_I -Werte der Alkylsubstituenten sehr klein und im wesentlichen konstant.

Auf der Basis der sterischen Parameter θ_x , die aus van der Waals-Radien gewonnen wurden, hat Charton^{x(246)} mit zwei Korrelationsfunktionen des Typs

$$\log k_x = \psi \cdot \theta_x + h \quad (8.14)$$

für die saure und die basische Esterhydrolyse die Steigungen ψ_s und ψ_B berechnet und die Taftsche Annahme der Übereinstimmung des sterischen Effektes wegen der signifikanten Ungleichheit von ψ_s und ψ_B verworfen. Eine Variation von σ^* bei Alkylgruppen ist dann auf zusätzliche sterische Effekte in basischem Milieu zurückzuführen.

In den beiden Abbildungen (VIII.1) und (VIII.2) sind die Korrelationen des Substituenteneffektes mit den Parametern σ^* und σ_I dargestellt. Die Korrelation zwischen $\log(k/k_o)$ und σ^* ist schlecht. Die Korrelation zwischen $\log(k/k_o)$ und $(2,48 \cdot \sigma^* + E_s)$ - Abb. (VIII.3) - ist besser, was aber nur deshalb zutrifft, da auf diese Weise ja die Parameter σ^* bestimmt wurden.

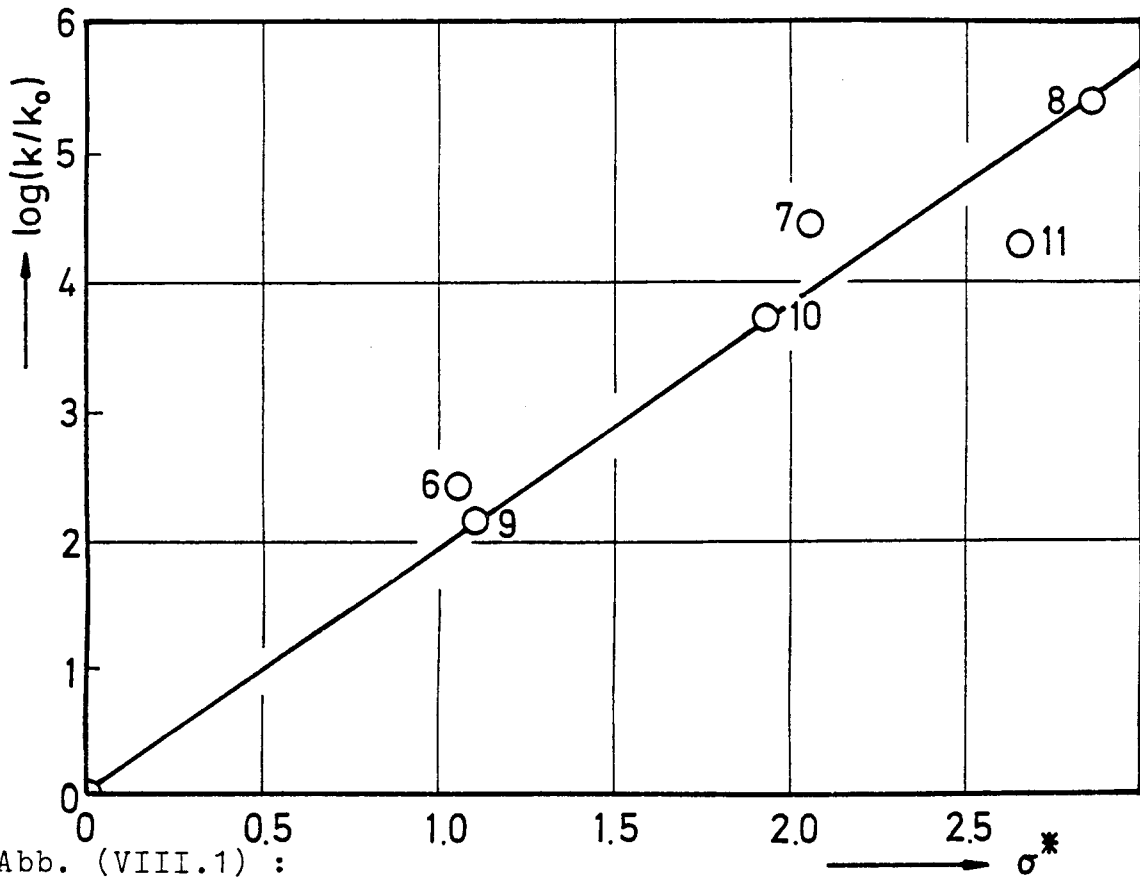


Abb. (VIII.1) :

Korrelation $\log(k/k_0) = f(\sigma^*)$.

Die Ziffern beziehen sich auf die entsprechenden Eintragungen in Tabelle VIII-3.

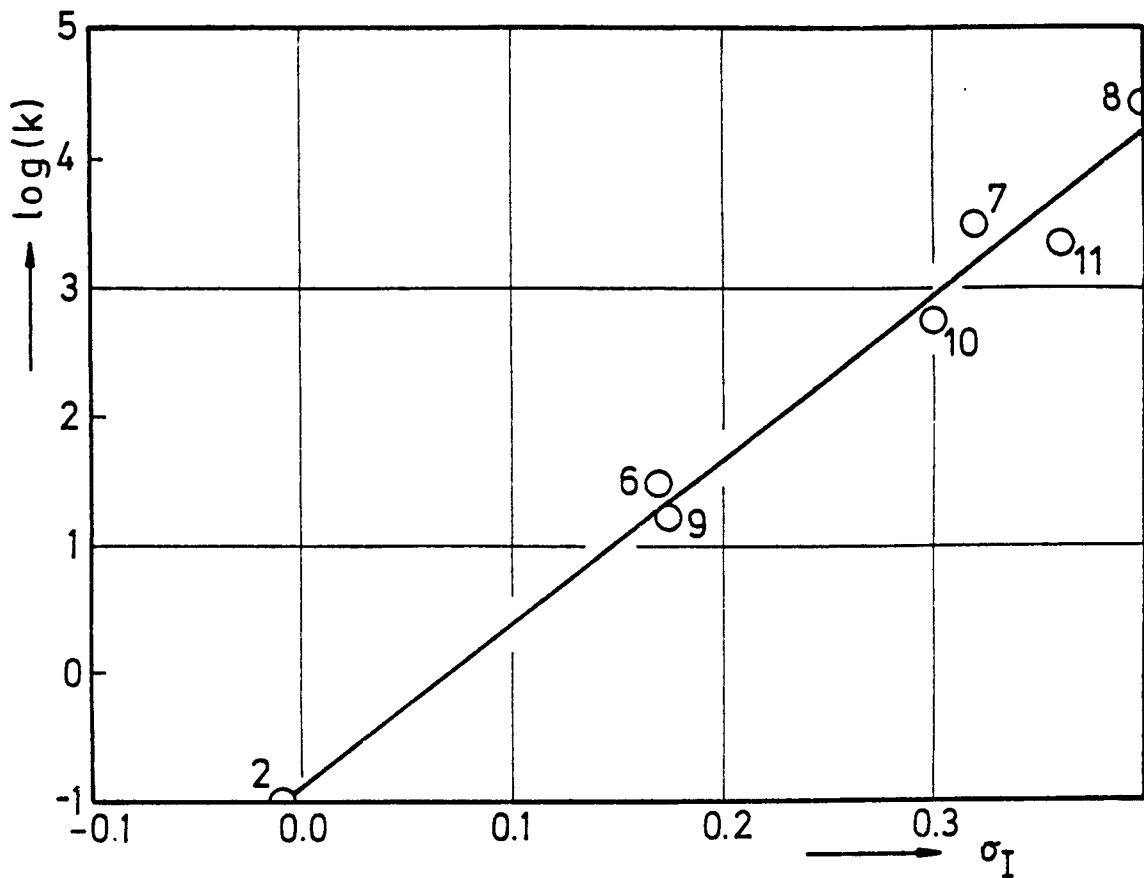


Abb. (VIII.2) :

Korrelation $\log(k) = f(\sigma_I)$.

Numerierung entsprechend Tabelle VIII-3.

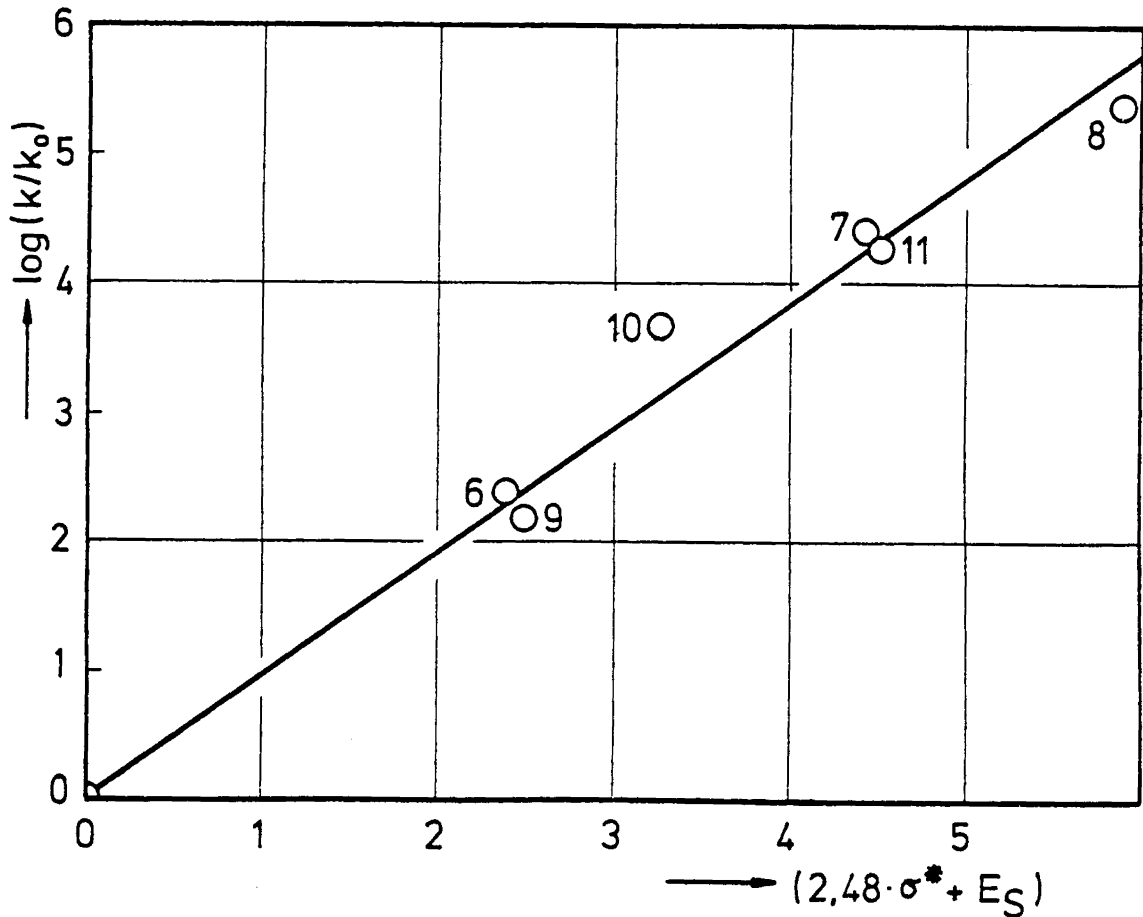


Abb. (VIII.3) :

Korrelation $\log(k/k_0) = f(2,48 \cdot \sigma^* + E_s)$.

Numerierung entsprechend Tabelle VIII-3.

Der lineare Zusammenhang zwischen $\log(k/k_0)$ und σ_I ist für die polaren Substituenten recht gut erfüllt, was die beiden für die linearen Energiebeziehungen wesentlichen Aussagen zuläßt.

A) Die Substituentenparameter σ_I sind proportional zu den elektrostatischen Parametern $\Delta(\mu \cos \theta / R^2)$ dieser Arbeit und damit ein quantitatives Maß für den Einfluß polarer Substituenten.

B) Der sterische Einfluß der polaren Substituenten (mit Ausnahme von Br- und J-haltigen) ist in Zwischenkomplexen, in denen sie mindestens 3 Å vom Reaktionszentrum entfernt sind, vernachlässigbar klein.

Bei der Diskussion sterischer Effekte oder - gleichbedeutend damit - kurzreichender Wechselwirkungen muß das Verhalten des Lösungsmittels in der Umgebung des Zwischenkomplexes berücksichtigt werden, wobei nicht zu erwarten ist, daß die Zwischenkomplexe in saurem und basischem Milieu gleich solvatisiert sind. Eine quantitative Unterscheidung ist wegen der starken Streuung aller verfügbaren Meßergebnisse nicht möglich. Zusätzlich zweifelhaft wird der Vergleich zwischen saurem und basischem Zwischenkomplex dadurch, daß die saure Hydrolyse generell in Mischungen aus Wasser und organischem Lösungsmittel mit hohem Anteil an organischer Komponente oder in hochkonzentrierten Mineralsäuren durchgeführt wird, während der Anteil an organischer Komponente bei der basischen Hydrolyse unter 1 % liegt.

Die Diskussion des Lösungsmittleinflusses in mehrparametrischen LFER erfordert wegen der Lösungsmittelabhängigkeit der σ_I -Parameter ⁽²⁴³⁾ zusätzliche Kreuzterme entsprechend Gleichung (8.11).

KAPITEL IX STATISTISCHE DATENANALYSE

IX.1 EINFÜHRUNG

Zur Lösung der Probleme, die bei der numerischen Auswertung von Meßdaten kinetischer Experimente auftreten, wurde ein leistungsfähiges Rechenprogramm zur Datenanalyse nach der Methode der kleinsten Summe der Abweichungsquadrate entwickelt.

Das FORTRAN-Programm zur Berechnung der Parameter linearer und nicht-linearer Funktionen ist so ausgelegt, daß möglichst viele numerische Probleme mit kleiner bis mittlerer Anzahl Parameter ($NPAR \leq 10$) gelöst werden können. Die modulare Struktur des Programms mit strikter Trennung der Algorithmen der allgemeinen Datenanalyse von den problemspezifischen Programmteilen erlaubt es, ohne programmorganisatorischen Aufwand Verbesserungen in der numerischen Datenbehandlung und Erweiterungen auf neue numerische Probleme einzufügen. Darüberhinaus wurde besonderer Wert auf möglichst umfassende und eindeutig lesbare, in ihrer Quantität vom Benutzer zu steuernde Information gelegt.

IX.2 MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN

IX.2.1 Aufstellung des Normalgleichungssystems

Die mathematischen und statistischen Grundlagen (247,248,249) werden in der von Brandt⁽²⁵⁰⁾ verwendeten Matrixschreibweise dargestellt:

Es wird in r Messungen der Vektor \vec{y} der normalverteilten Zufallsvariablen \vec{Y} gemessen, wobei die Variablen Y durch einen funktionalen Zusammenhang

$$F_k(\vec{X}, \vec{Y}) = F_k(\vec{X}, \vec{y} + \vec{\epsilon}) = 0 \quad (9.1)$$

($k = 1, 2, 3, \dots, r$; $\vec{X} = X_1, X_2, \dots, X_n$ mit $n < r$ und $\vec{Y} = Y_1, Y_2, \dots, Y_p$)

mit n unbekanntem, ebenfalls normalverteilten Parameter-Zufallsvariablen \vec{X} verknüpft sind. Der Vektor $\vec{\epsilon}$ enthält die

Abweichungen der Meßgrößen \vec{y} von den wahren, aber unbekannt-
ten Werten \vec{Y} . Die Funktion F ist nicht auf einen linearen
Zusammenhang in \vec{X} und \vec{Y} beschränkt.

Den Zufallsvariablen \vec{Y} ist eine quadratische, symmetrische
Kovarianzmatrix C_y zugeordnet. Falls die Elemente Y_i aus \vec{Y}
stochastisch unabhängig sind, ist die Kovarianzmatrix C_y
die Diagonalmatrix der Quadrate der Standardabweichungen
 σ_{ii} .

In der Regel besteht der Vektor \vec{Y} aus zwei Elementen Y_1
und Y_2 , die in zweidimensionaler Darstellung als abhängige
(y) und unabhängige Variable (x) auftreten. In Gleichung
(9.1) wird aber bewußt kein Unterschied zwischen den Variab-
lentypen gemacht, da beide Variable als Meßgrößen fehlerbe-
haftet sind und in der Datenanalyse gleich behandelt werden
müssen. Das Ziel der Datenanalyse ist einerseits, Schätzwer-
te der Parameter \vec{X} zu finden, und andererseits die Meßgrößen
 \vec{y} durch verbesserte Schätzungen mit kleinerer Kovarianz-
matrix zu ersetzen, so daß das überbestimmte Gleichungssystem
(9.1) optimal erfüllt ist.

Die nicht-lineare Funktion F (Gl. 9.1) wird in eine Taylor-
Reihe

$$F_k(\vec{X}, \vec{Y}) = F_k(\vec{X}_0, \vec{y}) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_k}{\partial X_i} \cdot (X_i - X_{i,0}) + \sum_{l=1}^p \frac{\partial F_k}{\partial Y_l} \cdot (Y_l - y_l) \quad (9.2)$$

entwickelt, wobei nach den linearen Gliedern abgebrochen
wird. \vec{X}_0 ist eine möglichst gute Näherung für \vec{X} .

Für das gesamte Gleichungssystem gilt dann mit

$$a_{ki} = \left(\frac{\partial F_k}{\partial X_i} \right)_{X_0, y} \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ a_{r1} & \dots & a_{rn} \end{pmatrix}$$

$$b_{kl} = \left(\frac{\partial F_k}{\partial Y_l} \right)_{X_0, y} \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & \dots & b_{1p} \\ b_{r1} & \dots & b_{rp} \end{pmatrix}$$

$$F_{0,k} = F_k(\vec{X}_0, \vec{y}) \quad \vec{F}_0^T = (F_{0,1} \dots F_{0,r})$$

$$\Delta \vec{X} = \vec{X} - \vec{X}_0 \quad \text{und} \quad \Delta \vec{y} = \vec{Y} - \vec{y}$$

folgende Matrixgleichung

$$A \cdot \vec{\Delta X} + B \vec{\Delta y} + \vec{F}_0 = 0. \quad (9.3)$$

Die Matrix A ist die $r \times n$ -Matrix der partiellen Ableitungen nach den Parametern X, B die $r \times p$ -Matrix der partiellen Ableitungen nach den Zufallsvariablen Y und \vec{F}_0 der Funktionsvektor am Näherungspunkt (\vec{X}_0, \vec{y}) .

In der Likelihood-Funktion⁽²⁵¹⁾ der normalverteilten Variablen \vec{Y}

$$l = -\frac{1}{2} \cdot r \cdot \ln \left\{ 2\pi \cdot \prod_{k=1}^r \sigma_k^{-1} \right\} - \frac{1}{2} \Delta \vec{y}^T G_y \Delta \vec{y} \quad (9.4)$$

wird nun der Wert der maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte gesucht, der der Bedingung

$$\frac{1}{2} \Delta \vec{y}^T G_y \Delta \vec{y} = \text{Minimum} \quad (9.5)$$

genügt.

Die Gewichtsmatrix G_y ist die Inverse der Korrelationsmatrix C_y .

Gleichzeitig zur Bedingung (9.5) muß aber auch die Nebenbedingung (9.3) erfüllt sein, was zur Minimumfunktion

$$M = \frac{1}{2} \Delta \vec{y}^T G_y \Delta \vec{y} + \vec{Z}^T (A \Delta \vec{X} + B \Delta \vec{y} + \vec{F}_0) \quad (9.6)$$

mit dem Vektor \vec{Z} von r Lagrange-Multiplikatoren führt.

Die Bedingung (9.5)

$$\frac{\partial M}{\partial \Delta \vec{y}} = 0 \quad (9.7a)$$

ergibt:

$$G_y \Delta \vec{y} + \vec{Z}^T B = 0 \quad (9.7b)$$

Hiermit folgt für den Vektor der Lagrangemultiplikatoren

$$\vec{Z} = G_B (A \Delta \vec{X} + \vec{F}_0) \quad (9.8)$$

mit $G_B = (B \cdot C_y B^T)^{-1}$.

Die Bedingung, daß M auch bezüglich der Parameter \vec{X} minimal sein soll, führt über

$$\frac{\partial M}{\partial \Delta \vec{X}} = 0 \quad (9.9a)$$

zu:

$$\vec{Z}^T A = 0 \quad (9.9b)$$

Transposition und Einsetzen von Gl. (9.8) liefert

$$A^T G_B (A \Delta \vec{X} + \vec{F}_0) = 0 \quad (9.10a)$$

oder

$$A^T G_B A \Delta \vec{X} + A^T G_B \vec{F}_0 = 0, \quad (9.10b)$$

und mit

$$A^T G_B A = N \quad \text{und} \quad -A^T G_B \vec{F}_0 = \vec{n}$$

ergibt sich das Normalgleichungssystem

$$N \Delta \vec{X} = \vec{n}. \quad (9.11)$$

Die Lösung der Gleichung (9.11) ergibt sich nach Berechnung der Inversen der Normalmatrix N zu

$$\Delta \vec{X} = N^{-1} \vec{n}. \quad (9.12)$$

Der Näherungsvektor \vec{X}_0 ist nun durch die neue Größe \vec{X}_1

$$\vec{X}_1 = \vec{X}_0 + \Delta \vec{X}$$

zu ersetzen, um die Lösungen des Gleichungssystems (9.1) zu verbessern. War die Funktion F in \vec{X} linear, so ist die Rechnung damit beendet, da keine höheren Ableitungen existieren.

Im Falle der Nichtlinearität muß der Rechenvorgang mit den neuen Startwerten \vec{X}_1 wiederholt werden.

Die Iteration wird so lange fortgesetzt, bis die Minimumfunktion eine vorgegebene relative Konvergenzschranke unterschritten hat.

Für die Verbesserungen der gemessenen Werte \vec{y} ergibt sich

$$\Delta \vec{y} = - C_y B^T G_B \cdot (\vec{F}_0 + AN^{-1} \vec{n}) \quad (9.13)$$

mit der Kovarianzmatrix C_y^* der ausgeglichenen Werte

$$C_y^* = C_y - C_y B^T G_B B C_y + C_y B^T G_B A N^{-1} A^T G_B B C_y. \quad (9.14)$$

Der Vektor der ausgeglichenen Beobachtungen lautet damit $\vec{y}^b = \vec{y} + \Delta \vec{y}$.

Für die Streuung s der Einzelmessung gilt:

$$s^2 = \frac{M}{f} \quad (9.15)$$

wobei $f = (r-n)$ die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems darstellt.

Die Kovarianzmatrix C_x der Parameter ergibt sich aus

$$C_x = T \cdot C_y^* T^T \quad \text{mit} \quad T = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right) = - N^{-1} A^T G_B B$$

zu

$$C_x = N^{-1} \quad (9.16)$$

als Inverse der Normalmatrix.

Hiermit gilt für die Streuung der Parameter

$$s_{x_i}^2 = (N^{-1})_{ii} \cdot s^2, \quad (9.17)$$

die eine unverzerrte Schätzung der Standardabweichung ist.

Anschließend an die Berechnung der Parameterschätzwerte und der ausgeglichenen Beobachtungen kann der Programm-anwender eine statistische Datenanalyse durchführen.

Auf einem zweiseitigen Signifikanzniveau von 5 % werden Konfidenzintervalle für s

$$U^{(1)} \cdot s \leq s \leq U^{(2)} \cdot s \quad (9.18)$$

$$\text{mit } U^{(1)} = \sqrt{f/\chi_u^2(f)}, \quad U^{(2)} = \sqrt{f/\chi_o^2(f)}$$

und $\chi_u^2(f)$ und $\chi_o^2(f)$ als untere und obere Fraktile der von f abhängigen χ^2 -Verteilung für vorgegebenes Signifikanzniveau, und für \bar{X} nach

$$X_j - t(f) \cdot s_{x_j} \leq X_j \leq X_j + t(f) \cdot s_{x_j} \quad (9.19)$$

mit den f -abhängigen Fraktile t der Studentverteilung aufgestellt.

Für die Folge der ausgeglichenen Beobachtungen y werden jeweils maximale und minimale Konfidenzintervalle

$$y_i^b - t_s \cdot \sqrt{C_{yii}^*} \leq y_i^b \leq y_i^b + t_s \cdot \sqrt{C_{yii}^*} \quad (9.20)$$

für maximales C_{yii}^* und minimales C_{yii}^* angegeben.

Die Korrelationsmatrix ρ der Parameter mit

$$\rho_{X_{ij}} = \text{cov}(X_i, X_j) / (s_i \cdot s_j) \quad (9.21)$$

die über die Kovarianz $\text{cov}(X_i, X_j)$ jeweils die lineare Abhängigkeit zwischen zwei Parametern angibt, kann ebenfalls berechnet werden.

Falls die Zahl r der Beobachtungen größer als zwölf ist und die Beobachtungen einer natürlichen Reihenfolge (monoton veränderliche Zeit, Temperatur, Konzentration, Frequenz o.a.) unterliegen, wird zusätzlich ein Vorzeichenverteilungstest der Größen $\Delta y_i = y_{i(\text{ber})} - y_{i(\text{gem})}$ (Phasenhäufigkeitstest nach Wallis-Moore (252)) entsprechend

$$Z = \frac{\left| h - \frac{2r-7}{3} \right| - 0,5}{\sqrt{\frac{16r-29}{90}}} \quad (9.22)$$

durchgeführt. h ist die Zahl der vollständigen Phasen zwischen einem unteren und dem folgenden oberen Umkehrpunkt in Δy .

Die Vorzeichen in Δy sind dann normalverteilt, wenn bei einer statistischen Sicherheit von 95 % die Zufallsvariable Z kleiner als 1,96 ist.

IX.2.2 Die Matrixinversion

Die Inversion der symmetrischen Matrizen N und C_y , für die in der Literatur verschiedene Methoden zu finden sind (253,254), ist bei Ausgleichsrechnungen mit Schwierigkeiten verbunden, da die Ausgangsmatrix N in ungünstigen Fällen nahezu singulär werden kann. Es ist deshalb notwendig, in dem Gleichungssystem (entsprechend Gleichung (9.11))

$$Ax = b \quad (9.23)$$

die Variation Δx in x abzuschätzen, die eine Ungenauigkeit R in A verursacht. Hierzu gehört das Gleichungssystem

$$(A+R) \cdot (x+\Delta x) = b. \quad (9.24)$$

Die Umformung von Gleichung (9.24) mit Gleichung (9.23) ergibt:

$$\Delta x = -(A+R)^{-1} \cdot R \cdot x. \quad (9.25)$$

Aus Gleichung (9.25) ergibt sich der relative Fehler in x über die zugehörigen Vektor- und Matrizennormen (255):

$$\frac{||\Delta x||}{||x||} \leq \frac{||A^{-1}|| \cdot ||A|| \cdot ||R|| / ||A||}{1 - ||A^{-1}|| \cdot ||A|| \cdot ||R|| / ||A||} \quad (9.26)$$

Falls für die Normen die Spektralnormen eingesetzt werden - $||A|| = \lambda_{\max}$ von $(A^T A)^{1/2} = \lambda_{\max}(A)$ für symmetrische Matrizen (λ sind die Eigenwerte der Matrix) -, so ist der Ausdruck

$$||A^{-1}|| \cdot ||A|| = \lambda_{\max} / \lambda_{\min} = \kappa(A) \quad (9.27)$$

die Konditionszahl der Matrix A .

Die Konditionszahl κ , die für singuläre Matrizen unendlich groß ist, stellt den Abbildungsmaßstab der Variationen in A auf die Ausgangsgröße x dar.

Die Residuenmatrix R enthält die Rundungsfehler der auf t Stellen angegebenen Matrixkoeffizienten (256):

$$r_{ij} \leq 0,5 \cdot 10^{1-t} \cdot a_{ij} \quad (9.28)$$

Für die $n \times n$ -Matrix ergibt sich hiermit

$$||R|| \leq 0,5 \cdot 10^{1-t} \cdot \sqrt{n} \cdot ||A||. \quad (9.29)$$

Einsetzen in Gleichung (9.26) liefert:

$$\frac{||\Delta x||}{||x||} \leq \frac{\kappa(A) \cdot 0,5 \cdot 10^{1-t} \sqrt{n}}{1 - \kappa(A) \cdot 0,5 \cdot 10^{1-t} \sqrt{n}} \quad (9.30)$$

Das Gleichungssystem (9.25) verhält sich damit nur dann gutartig, wenn

$$\kappa(A) \cdot 0,5 \cdot 10^{1-t} \sqrt{n} \ll 1 \quad (9.31a)$$

oder

$$\kappa(A) \ll 2 \cdot 10^{t-1} \cdot 1/\sqrt{n} \quad (9.31b)$$

Die Bedingung (9.31b) erfordert, daß die Matrixoperationen mit doppelt-genauen Zahlenwerten durchgeführt werden.

Im aktuellen Fall (Rechenanlage TR 440) ist $t = 23$ für doppeltgenaue Zahlen, so daß eine Konditionszahl in der Größenordnung von 10^{16} (Ein Wert, der äußerst selten auftritt) einen mittleren relativen Fehler in $||x||$ von etwa $5 \cdot 10^{-3} \%$ erzeugt ($4 \leq n \leq 9$).

Zur weiteren Stabilitätsverbesserung der Lösung x wird die Matrixinversion in diesem Programm über Householder-Orthogonaltransformationen⁽²⁵⁷⁾ durchgeführt.

Für das Produkt PA von A mit einer orthogonalen Matrix P gilt nämlich,

$$||PA|| = ||A||,$$

so daß sich bei Orthogonaltransformationen die Konditionszahl $\kappa(A)$ nicht verändert.

Die Matrix A wird hierbei durch sukzessive Anwendung der Orthogonaltransformation $V^{(i)}$ in eine obere Dreiecksmatrix B umgewandelt:

$$B = V^{(n)} \cdot V^{(n-1)} \dots V^{(k)} \dots V^{(1)} \cdot A \quad (9.32)$$

und

$$A^{(k+1)} = V^{(k)} \cdot A^{(k)}.$$

Für die orthogonalen Matrizen $V^{(k)}$ gilt

$$V^{(k)} = I - \beta_k \cdot U^{(k)} \cdot U^{(k)T} \quad \text{mit } U^T U = 1 \quad (9.33)$$

Die Komponenten $U_i^{(k)}$ des Vektors $U^{(k)}$ sind an den $(k-1)$ ersten Stellen Null, um die $(k-1)$ ersten Spalten der Matrix $A^{(k)}$ bei der Anwendung von $V^{(k)}$ unverändert zu lassen. Für die restlichen Komponenten gilt:

$$U_i^{(k)} = a_{i,k}^{(k)} : i > k \quad (9.34)$$

$$U_k^{(k)} = \text{sign}(a_{k,k}^{(k)}) \cdot (\sigma_k + |a_{k,k}^{(k)}|) \quad (9.35)$$

mit

$$\sigma_k = \left[\sum_{i=k}^n (a_{i,k}^{(k)})^2 \right]^{1/2} \quad (9.36)$$

und

$$\beta_k = \left[\sigma_k \cdot (\sigma_k + |a_{k,k}^{(k)}|) \right]^{-1} . \quad (9.37)$$

Nach der Dreieckszerlegung wird das gestaffelte Gleichungssystem für $X = A^{-1}$ gelöst.

Die erste Lösung der Inversion wird einer iterativen Nachbehandlung unterzogen.

Statt der exakten Lösung $X = A^{-1}$ mit

$$XA - I = 0$$

wird die Näherungslösung X_0 mit

$$X_0 A - I = R \quad \text{und} \quad X = X_0 - Z$$

gefunden. R ist die Restmatrix und Z die KorrekturmatriX.

Hiermit gilt:

$$Z = R \cdot X.$$

Da aber X nicht bekannt ist, wird als erste Näherung gesetzt:

$$Z_1 = R \cdot X_0 \quad \text{und} \quad X_1 = X_0 - Z_1$$

Die iterative Lösungsverbesserung wird bis zur Konvergenz unter eine vorgegebene Schranke durchgeführt, wobei die Bedingung für Konvergenz durch

$$\|R\| < 1$$

gegeben ist.

Die Effektivität des Verfahrens wurde mit Hilfe der Matrix

$$\begin{pmatrix} (1+\delta) & 1 & \dots & \dots & 1 \\ 1 & (1+\delta) & \dots & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & \dots & (1+\delta) \end{pmatrix} \quad (n = 6)$$

und ihrer generierten Inversen getestet. Für $\delta = 6 \cdot 10^{-12}$ mit $\kappa(A) = 10^{12}$ treten in den Koeffizienten der invertierten Matrix Differenzen von maximal $8 \cdot 10^{-4} \%$ auf.

Man kann deshalb in der Regel bei Versagen der Matrixinversion auf Programmierfehler oder auf den Versuch schließen, die Beobachtungen durch eine falsche Funktion darstellen zu wollen.

Das benutzte FORTRAN-Programm ist eine Übersetzung des von Golub angegebenen ALGOL-Programms (258,259).

IX.3 EINSCHRÄNKUNGEN DES AUSGLEICHsverfahrens

Die erfolgreiche Anwendung des beschriebenen Verfahrens setzt - neben der fehlerfreien mathematischen Behandlung des Problems - voraus, daß die Startwerte \vec{X}_0 der Parameter innerhalb des Konvergenzbereichs der Taylorentwicklung (9.2) liegen. Falls die Startwerte sehr weit von den endgültigen Werten entfernt sind, können die ersten Korrekturen, über das Ziel hinaus schießend, zur Divergenz führen. Deshalb werden in den ersten fünf Iterationsschritten (i) nur kleinere Anteile entsprechend

$$\Delta \vec{X}^{\text{real}} = \Delta \vec{X} / 2 \cdot (6-i)$$

in die Parameterkorrektur eingesetzt.

Für jedes Problem müssen die partiellen Ableitungen nach den Parametern und den Variablen berechnet werden, was bei impliziten Funktionen nicht immer in analytischer Form möglich ist. In diesem Fall müssen die Differenzenquotienten $\Delta F / \Delta X_i$ gebildet werden. Die Wahl der Schrittweite - hier vorwiegend mit $\Delta X_i = X_i \cdot 10^{-6}$ angesetzt - ist nicht kritisch, da die ersten Ableitungen im Minimum verschwinden.

In schwierigen Fällen kann der Differenzenquotient iterativ mit variabler Schrittweite und Konvergenzüberprüfung berechnet werden.

Wahlweise stehen zwei weitere Verfahren zur Bestimmung des Minimums der Funktion M zur Verfügung, um auch bei Versagen des Standardprogramms eventuell zum Ziel zu kommen.

IX.3.1 Das Gradienten-Verfahren nach Marquardt (260)

Die Variation der Parameter - $\Delta \vec{X}_g$ - in Richtung des negativen Gradienten

$$- \left(\frac{\partial M}{\partial \vec{x}} \right)$$

hat zwar einen größeren Konvergenzbereich als die Taylorentwicklung (9.3), führt aber in der Nähe des Minimums zu äußerst langsamer Konvergenz. Da das auf Gleichung (9.3) basierende Verfahren von allen Iterationsmethoden 1. Ordnung die schnellste Konvergenz aufweist, wird eine Kombination beider Verfahren mit der modifizierten Normalgleichung

$$(N + \lambda \cdot I) \cdot \Delta \vec{X} = \vec{n} \quad (9.38)$$

verwendet. Eine Vergrößerung des skalaren Koeffizienten λ bewirkt eine Drehung der Parametervariation in Richtung des negativen Gradienten

$$\Delta \vec{X}_g = - \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial M}{\partial \vec{x}} \right) = \vec{n} / \lambda. \quad (9.39)$$

Die Wahl von λ im iterativen Prozeß richtet sich nach der Forderung, daß die Minimumfunktion abnehmen muß.

War der k-te Iterationsschritt erfolgreich, so wird

$$\lambda^{k+1} = \lambda^k \cdot 0,1$$

gesetzt.

Im entgegengesetzten Fall gilt

$$\lambda^{k+1} = \lambda^k \cdot 10.$$

Bei Konvergenz des Verfahrens geht λ gegen Null und es kann die Datenanalyse mit der exakten Gewichtsmatrix N^{-1} durchgeführt werden.

FORTRAN-Programme hierzu sind in der Literatur beschrieben (261).

IX.3.2 Das Simplex-Verfahren (262)

Mit Hilfe von $(n+1)$ Vektoren \vec{X} , bestehend aus \vec{X}_0 und n Vektoren, bei denen jeweils ein Parameter X_i durch $X_i - \delta X_i$ ersetzt ist, wird für die Minimumfunktion M ein Simplex im Parameterraum konstruiert. Nach Bestimmung des Parametersatzes P_{\max} mit M_{\max} wird an einer geraden Linie - zwischen P_{\max} und dem Durchschnitt P_D der restlichen Parametersätze aufgespannt - Spiegelung, Expansion oder Kontraktion so durchgeführt, daß die Minimumfunktion des neuen Parametervektors kleiner ist.

In einem iterativen Prozeß wird diese Strategie so lange fortgesetzt, bis das absolute Minimum von M gefunden ist.

Der große Konvergenzbereich dieses Verfahrens wird mit sehr langsamer Konvergenz erkauft, dafür ist aber die Berechnung der partiellen Ableitungen nicht notwendig.

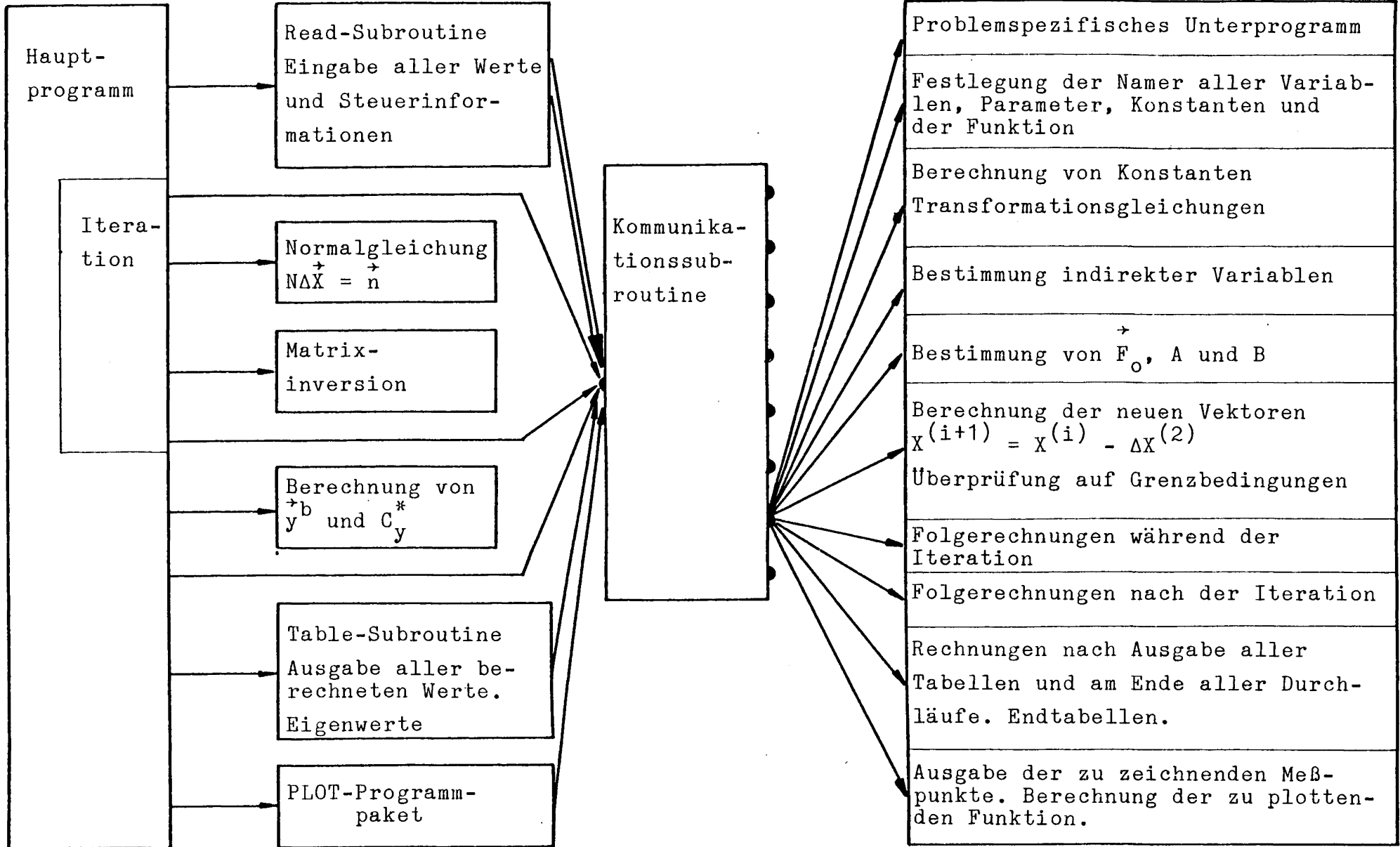
Im vorliegenden Fall wird ein FORTRAN-Programm (263,264) zusammen mit der bei Tournarie (265) beschriebenen Minimumfunktion verwendet. Diese Funktion erlaubt es, für die Parameter Gültigkeitsbereiche anzugeben, innerhalb deren das Minimum gesucht wird. Außerhalb dieser Bereiche wird die Funktion "pseudo"-unendlich.

IX.4 ALLGEMEINE BESCHREIBUNG DER FORTRAN-PROGRAMME

In Abbildung (IX.1) ist die Programmstruktur dargestellt. Auf der linken Seite sind die problemunabhängigen Unterprogramme der Dateneingabe und Datenaufbereitung, der Aufstellung des Normalgleichungssystems, der Matrixinversion, der Berechnung der Parameter und der ausgeglichenen

Problemunabhängig

Problemspezifisch



gemeinsame COMMON-Bereiche

Beobachtungen, der Ausgabe aller berechneten Werte mit Datenanalyse und das PLOT-Programmpaket aufgeführt.

Die Organisation der Berechnungen erfolgt über das Hauptprogramm, dem ein BLOCKDATA-Unterprogramm angeschlossen ist. Dieses Unterprogramm enthält neben den Fraktilen der χ^2 - und der Student-Verteilung für Freiheitsgrade zwischen 1 und 80 alle Naturkonstanten in SI-Einheiten⁽²⁶⁶⁾.

Die Verknüpfung mit dem jeweiligen problemspezifischen Unterprogramm erfolgt über eine Kommunikations-Subroutine als Vermittlerstation, die bei dem ersten Aufruf den Steuerparameter für das entsprechende Unterprogramm festlegt.

Hierbei wird die Überschrift der Eingabedaten mit einer Folge von 40 problemspezifischen Textzeilen verglichen und bei Übereinstimmung die zugehörige Zeilennummer als Ordnungszahl des Problemunterprogramms interpretiert.

Das problemspezifische Unterprogramm, dessen Struktur streng festgelegt ist, besteht aus 15 unabhängigen Blöcken, die über eine gemeinsame Verteilerliste erreicht werden.

Neben redaktionellen Aufgaben zur Gestaltung des Ausgabeprotokolls hat das Unterprogramm die Berechnung der Funktion F_0 und der Matrizen A und B der partiellen Ableitungen nach den Parametern und den Variablen durchzuführen. Wahlweise können zusätzliche Daten eingelesen, Variablen transformiert und Konstanten berechnet werden. Zusätzliche Berechnungen sind während der Iteration, danach oder am Ende aller Ausgleichsrechnungen mit Ausgabe einer Gesamttabelle möglich. Für die PLOT-Subroutinen müssen die zu zeichnenden Meßpunkte und die zu zeichnende Funktion definiert und berechnet werden.

Die in allen Programmteilen notwendigen Variablen und Konstanten werden über gemeinsame COMMON-Bereiche zur Verfügung gestellt.

Alle in Kapitel IV beschriebenen integralen Zeitgesetze für konduktometrische und optische Variable sind als Programme zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante 1. und

2. Ordnung anwendbar.

Für die Bestimmung der Parameter a_i des Potenzreihenpolynoms

$$y = \sum_{i=0}^{\leq 9} a_i \cdot x^i, \quad (9.40)$$

das zur Berechnung der Dichte von Acetonitril-H₂O-Mischungen und an verschiedenen Stellen zur Dateninterpolation benutzt wurde, ist ebenfalls ein Programm vorhanden.

Mit Hilfe von Koordinatentransformationen können in diesem Programm verschiedene funktionale Zusammenhänge ($y = f(x)$; $y = f(1/x)$; $y = f(\sqrt{x})$; $\ln y = f(x)$; $\ln y = y(1/x)$; $\ln y = f(\sqrt{x})$) eingesetzt werden.

Aufgrund des Vorteils der nicht problembezogenen Struktur des Datenanalyseprogramms können neben den Auswertungen der kinetischen Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auch beliebige andere Probleme aus unterschiedlichen Forschungsbereichen behandelt werden^(*). Die Liste der problemorientierten Unterprogramme kann bei Bedarf jederzeit um neue Auswerteverfahren erweitert werden. Die Entwicklungszeit bis zum fehlerfreien Programmlauf dauert zwischen 2 und 10 Tagen. Nach erfolgreichen Tests wird von dem neuen Programmpaket ein lauffähiges Maschinenprogramm erstellt und in eine Programmbibliothek, die sich auf einem Plattenspeicher befindet, abgelegt.

Der Aufruf der einzelnen Programme erfolgt über standardisierte, benutzerfreundlich ausgelegte Kommandoprozeduren. Das Ausgabeprotokoll ist in seiner Form für alle Programme identisch. Eine typische Schnelldruckerausgabe ist in Kapitel VI.2.1 angegeben.

(*) Bisher wurden Programme zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (267, 268), der Viskosität (269), der elektromotorischen Kraft (270) und der Überführungszahlen (271) von Elektrolytlösungen und zur Dispersion der Dielektrizitätszahl von Elektrolytlösungen (272) erstellt.

Die Programme zur statistischen Datenanalyse wurden mit Rücksicht auf das Projekt der Datenbank für Elektrolytlösungen - ELDAR ⁽²⁷³⁾ - so entwickelt, daß sie ohne wesentliche Modifikationen als Bausteine und Module der Methodenbank zur Berechnung von Daten-Basisvektoren für ausgewählte Elektrolyt-Lösungsmittel-Systeme eingesetzt werden können. Hierbei haben insbesondere Polynomfunktionen zur Interpolation - neben den vorhandenen Potenzreihen sind Orthogonalpolynome in Vorbereitung - der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl, der Dichte und der spezifischen Wärme der Lösungen große Bedeutung. Daneben werden spezielle Funktionen zur Beschreibung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität, elektrischen Leitfähigkeit, Überführungszahlen, Verdünnungs- und Lösungswärmen verdünnter und konzentrierter Elektrolytlösungen benötigt. Vorbereitende Arbeiten zur elektrischen Leitfähigkeit unsymmetrischer Elektrolyte und von Elektrolytgemischen auf der Basis der Leitfähigkeitsgleichungen von Quint-Viallard ⁽²⁷⁴⁾ für nicht assoziierende Elektrolyte und von Lee-Wheaton ⁽²⁷⁵⁾ für den allgemeinen Fall wurden bereits durchgeführt.

Alle hier angeführten Programme sind notwendige Hilfsmittel, um die Ergebnisse der Messungen an wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen von Elektrolyten und Nichteurolyten entsprechend den theoretischen Ansätzen auswerten zu können.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe leistungsfähiger Anlagen zur Untersuchung chemischer Reaktionen in wäßriger Lösung konnten die Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse polar substituierter Essigsäureäthylester, -p-Nitrophenylester, -imidazolide und -pyrazolide und substituierter iso-Buttersäureester mit einem durchschnittlichen Fehler von 1,5 bis 3,5 % und die neutrale Hydrolyse polar substituierter Essigsäureäthylester bestimmt werden. In der Regel wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die zugehörigen Aktivierungsgrößen ermittelt.

Die Messung sehr großer Geschwindigkeitskonstanten erfordert eine möglichst kurze Mischungszeit der Reaktionspartner und eine direkte, kontinuierliche Registrierung über ein der Konzentration proportionales Meßsignal. Die erste Forderung konnte einerseits durch eine neu entwickelte Apparatur für mittlere bis große Geschwindigkeitskonstanten ($k < 5 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit Vibrationsmischer, der eine Mischungszeit der Reaktionspartner von 0,2 s bei einem Mischungsverhältnis von 1:1000 besitzt, und andererseits mit einer Stopped-Flow-Apparatur, mit einer Totzeit von 3 ms, für sehr große Geschwindigkeitskonstanten erfüllt werden.

Die Messung der zeitveränderlichen Leitfähigkeit der Reaktionslösung mit linearen Brückenschaltungen oder die Messung der optischen Durchlässigkeit genügt der zweiten Bedingung.

Die Meßanlage der ersten Apparatur ist eine Wheatstonebrücke mit linearem Operationsverstärker, die ein Ausgangssignal liefert, das dem Widerstand der Elektrolytlösung proportional ist. Die Phasenverschiebung der Elektrolytimpendanz wird durch eine Regelschaltung mit Kapazitätsdioden automatisch angesteuert.

Für die Stopped-Flow-Apparatur stehen eine Meßanlage für optische Konzentrationsmessung und eine konduktometrische

Hochfrequenz-Transformatorbrücke zur Verfügung. Das Ausgangssignal der Transformatorbrücke ist dem Leitwert der Elektrolytlösung proportional. Auch hierbei wird ein synchroner Kapazitätsabgleich durchgeführt. Zur schnellen Auswertung mit für diese Arbeit entwickelten FORTRAN- und BASIC-Programmen der statistischen Datenanalyse und zur sicheren Verwaltung der in großen Mengen vorhandenen, digitalisierten Meßdaten wurde die Stopped-Flow-Apparatur On-Line an einen Prozeßrechner angeschlossen.

Neben der genauen Registrierung des Meßsignals über möglichst viele Halbwertszeiten ist es bei Reaktionen zweiter Ordnung unbedingt erforderlich, daß die Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner oder deren Konzentrationsdifferenz möglichst exakt bekannt sind. Hierzu wurde eine Apparatur entwickelt, mit der alkalische Lösungen bis zu Konzentrationen von 10^{-5} mol dm⁻³ mit sehr geringem Carbonatgehalt und konzentrationskonstant über lange Zeit hinweg hergestellt werden können.

Mit den experimentellen Daten der kinetischen Messungen wurde das in dieser Arbeit vorgestellte Modell des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes - der Angriff eines Nukleophils auf den Kohlenstoff der Carboxylgruppe unter Bildung eines Übergangskomplexes mit sp³-Hybridisierung des Carboxylkohlenstoffes - erfolgreich getestet.

Im Rahmen der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und der statistischen Thermodynamik der flüssigen Phase ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine exponentielle Funktion der potentiellen Paar-Wechselwirkungsenergie der beiden Reaktionspartner und deren relativen Koordinaten im Zwischenkomplex.

Durch geeignete Auswahl von Substanzklassen läßt sich die Änderung der Wechselwirkungsenergie, die von genau bestimmten Effekten verursacht wird, berechnen und mit der Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante - $\ln(k/k_0)$ - in Beziehung setzen.

Der hier untersuchte Effekt ist der Einfluß polarer Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der sauren, neutralen und basischen Hydrolyse aliphatischer Carbonsäure-derivate.

Er läßt sich in exakter Form aus der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen den elektrischen Ladungen und Momenten der beiden Reaktionspartner ableiten.

Sowohl für die neutrale (Dipol-Dipol-Wechselwirkung) als auch für die alkalische Hydrolyse (Ion-Dipol-Wechselwirkung) ist die oben definierte Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante linear vom Koeffizienten $\Delta(\mu \cos \theta_1 \cos \theta_2 / R^3)$ bzw. $\Delta(\mu \cos \theta / R^2)$, der die Änderung der potentialbestimmenden Größen des Dipolmomentes μ und der Koordinaten θ_1 , θ_2 , θ und R des Substituenten in Bezug auf ein Referenzsystem beschreibt, abhängig.

Die Stärke des Substituenteneffektes wird von der Solvation des Zwischenkomplexes beeinflusst, und ist umso größer, je stärker das Estermolekül hydrophil solvatisiert ist, wodurch die Globalstruktur des Wassers in der Solvatsphäre gestört wird. Im Modell des solvatisierten Zwischenkomplexes wird hierdurch die Dielektrizitätszahl ϵ_1 der Solvat-Kugelschale erniedrigt.

Damit erklärt sich der große Einfluß polarer Substituenten der hydrophil solvatisierten Essigsäure im Vergleich zu Estern höherer Carbonsäuren (z.B.: Iso-Buttersäure), die hydrophob solvatisiert sind.

Die spezifische Solvation von Substituenten des Typs C-X, die Wasserstoffbrücken bilden können (z.B. C-F, SO, SO₂ u.a.) führt zu einer Verringerung des Substituentenkoeffizienten, während wasserstoffbrückenbildende Substituenten des Typs C-OH oder C-NH einen effektiv größeren Parameter besitzen. Die aus der Verschiebung des Substituentenparameters abschätzbare Stärke der Wasserstoffbrückenbindung ist im Einklang mit den Ergebnissen anderer, unabhängiger Untersuchungen an wäßrigen Lösungen.

Substituenten, die im elektronischen Grundzustand eine Ladung tragen, enthalten stets ein Heteroatom und besitzen neben der Ladung auch noch ein Dipolmoment. Im Vergleich zu ungeladenen Estern mit möglichst ähnlicher Struktur konnte gezeigt werden, daß der gesamte Substituenteneffekt die Summe der Wechselwirkungen Ladung-Ladung und Ladung-Dipolmoment ist.

Das quantitativ gleiche Verhalten der p-Nitrophenylester, Imidazolide und Pyrazolide gegenüber den Äthylestern zeigt, daß nur der elektrostatisch aktive Teil des Moleküls und dessen Solvatsphäre für die Reaktionsverschiebung verantwortlich ist, nicht aber der austretende Molekülteil. Dies steht im Einklang mit den formulierten Reaktionsmechanismen, die die Spaltung der zugehörigen Bindung nicht dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zuordnen und einen Synchronmechanismus ausschließen.

Der Vergleich der Mechanismen der sauren, neutralen und alkalischen Esterhydrolyse mit den experimentellen Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen zeigt, daß sowohl die neutrale als auch die alkalische Hydrolyse jeweils nach einem einheitlichen Mechanismus, in dem der erste Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ablaufen, während in saurer Lösung das Proton in einem vorgelagerten Gleichgewicht den Ester protoniert und danach erst der nukleophile Angriff des Wassermoleküls erfolgt.

Da im Gegensatz zum Wassermolekül oder zum Hydroxylion das Proton elektrophil wirkt, ist der Einfluß polarer Substituenten auf die beiden Reaktionsschritte der sauren Hydrolyse gegenläufig, so daß der experimentell zu beobachtende Effekt nicht linear ist. Hiermit sind die von Taft aus dem unkonventionellen Verhalten der Ester in saurer Lösung postulierten sterischen Parameter E_S für polare Substituenten unbrauchbar.

Aus der exakt linearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Fall der neutralen Hydrolyse, was ebenso für den zweiten

Reaktionsschritt der sauren Hydrolyse gelten muß, ergibt sich, daß die sterischen Effekte polarer Substituenten (mit Ausnahme der Substituenten Br und J) verschwindend klein sind.

Die Korrelation der Größe $\log(k/k_0)$ mit dem von Charton entwickelten Parameter σ_I ist gut, so daß die Beschreibung des Substituenteneffektes mit der Größe $\Delta(\mu \cos \theta / R^2)$ der empirischen Korrelation

$$\log(k/k_0) = \rho \cdot \sigma_I$$

äquivalent ist. Hiermit ist für die Linearen Freien Energiebeziehungen, die sich mit den σ_I -Parametern auf eine breite Basis von Substanzklassen stützen können, auch der Bezug zur elektrostatischen Wechselwirkung entsprechend dem Hamiltonschen Modell hergestellt.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) A.J.Kirby, in C.H.Bamford, C.F.H.Tipper (Eds.):
Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 10, S.124, Elsevier,
Amsterdam, 1972.
- (2) loc.cit. (1): S.158.
- (3) loc.cit. (1): S.162.
- (4) B.Holmberg; Chem.Ber. 45 (1912) 2997.
- (5) C.K.Ingold, E.H.Ingold: J.Chem.Soc. 1932, 756.
- (6) O.R.Quayle, H.M.Norton: J.Amer.Chem.Soc. 62 (1940) 1170.
- (7) M.L.Bender: J.Amer.Chem.Soc. 73 (1951) 1626.
- (8) S.C.Datta, J.N.E.Day, C.K.Ingold: J.Chem.Soc. 1939, 838.
- (9) R.W.Taft Jr.: in M.S.Newman (Ed.): Steric Effects in
Organic Chemistry, S.588, Wiley, New York, 1956.
- (10) loc.cit. (1): S.122;
M.Ahmad, R.G.Bergstrom, M.J.Cashen, A.J.Kresge,
R.A.McClelland, M.F.Powell: J.Amer.Chem.Soc. 99 (1977) 4827.
- (11) E.K.Euranto: Suomen Kemistilehti, 38 A (1965) 25.
- (12) W.P.Jencks, J.Carriuolo: J.Amer.Chem.Soc. 83 (1961) 1743.
- (13) Ch.Prévost: Ann.Chim. 10 (1928) 147.
- (14) M.Polanyi, A.L.Szabo: Trans.Faraday Soc. 30 (1934) 508.
- (15) C.A.Bunton et al.: J.Chem.Soc. 1956, 1079; 1957, 963,
3043; 1958, 3248; 1960, 3364; 1961, 943; 1962, 2562.
- (16) M.L.Bender: J.Amer.Chem.Soc. 78 (1956) 319; 79 (1957) 111.
- (17) A.G.Davies, J.Kenyon: Quart.Rev. 9 (1955) 203.
- (18) F.A.Long, M.Purchase: J.Amer.Chem.Soc. 72 (1950) 3267.
- (19) C.A.Bunton, J.H.Crabtree, L.Robinson: J.Amer.Chem.Soc. 90
(1968) 1258.
- (20) A.J.Ellis, D.W.Anderson: J.Chem.Soc. 1961, 1765.
- (21) A.H.M.Kirby, A.Neuberger: Biochem. J. 32 (1938) 1146.
- (22) G.Dedichen: Chem.Ber. 39 (1906) 1831.
- (23) R.A.Robinson, A.I.Biggs: Trans.Faraday Soc. 51 (1955) 901.
- (24) H.A.Staab, W.Otting, A.Überle: Zeitschr.f.Elektrochem. 61
(1957) 1000.
- (25) K.Yates, R.A.McClelland: J.Amer.Chem.Soc. 89 (1967) 2686.

- (26) G.Davies, D.P.Evans: J.Chem.Soc. 1940, 339.
- (27) P.D.Bolton: Aust.J.Chem. 19 (1966) 1013.
- (28) R.F.Hudson, G.E.Moss: J.Chem.Soc. 1962, 5157.
- (29) R.E.Robertson, B.Rosall, W.A.Redmond: Can.J.Chem. 49
(1971) 3665.
- (30) R.Hüttel, J.Kratzer: Chem.Ber. 92 (1959) 2014.
- (31) V.Gold, D.G.Oakenfull, T.Riley: J.Chem.Soc. B, 1968, 515.
- (32) A.Skrabal, A.Zahorka: Monatsh.Chem. 54 (1929) 562.
- (33) loc.cit. (1): S.257.
- (34) J.Barthel, G.Schmeer: Z.phys.Chem. N.F. 71 (1970) 102.
- (35) E.J.Salmi, R.Leimu: Suomen Kemistilehti, 20B (1947) 43.
- (36) M.Willems, A.Bruylants: Bull.Soc.Chim.Belges 60 (1951)
191.
- (37) H.Minato: Bull.Chem.Soc.Japan 37 (1964) 316.
- (38) I.Ugi, F.Beck: Chem.Ber. 94 (1961) 1839.
I.Ugi, F.Beck, U.Fetzer: Chem.Ber. 95 (1962) 126.
- (39) C.A.Bunton, J.H.Fendler, N.A.Fuller, S.Perry, J.Rocek:
J.Chem.Soc. 1965, 6174.
- (40) S.L.Johnson: Adv.Phys.Org.Chem. 5 (1967) 237.
- (41) C.A.Bunton, T.A.Lewis, D.R.Lewellyn: Chem.and Ind. 1954,
1154.
- (42) C.A.Bunton, C.O'Connor, T.A.Turney: Chem.and Ind. 1967,
1835.
- (43) J.A.Leisten: J.Chem.Soc. 1959, 765.
- (44) M.L.Bender, R.D.Ginger: J.Amer.Chem.Soc. 77 (1955) 348.
M.L.Bender, R.D.Ginger, J.P.Unik: J.Amer.Chem.Soc. 80
(1958) 1044;
M.L.Bender, R.J.Thomas: J.Amer.Chem.Soc. 83 (1961) 4183,4189.
- (45) S.S.Biechler, R.W.Taft Jr.: J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957)
4927.
- (46) P.M.Mader: J.Amer.Chem.Soc. 87 (1965) 3191.
- (47) R.F.Hudson, in: H.J.Emeleus, A.G.Sharpe (Eds.): Advances
in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 5, S.347,
Academic Press, New York, 1963.
R.F.Hudson, in A.T.Blomquist (Ed.): Organic Chemistry,
A Series of Monographs, Vol. 6, Academic Press, New
York, 1965.

- (48) D.P.Craig, A.Maccoll, R.S.Nyholm, L.E.Orgel, L.E.Sutton: J.Chem.Soc. 1954, 332.
- (49) L.Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung, S. 304, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- (50) M.Green, R.F.Hudson: Proceedings Chem.Soc. 1959, 227; *ibid* 1962, 307.
- (51) H.S.Aaron, R.T.Uyeda, H.F.Frack, J.I.Miller: J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962) 617.
- (52) I.Dostrovsky, M.Halmann: J.Chem.Soc. 1956, 1004.
- (53) S.Glasstone, K.J.Laidler, H.Eyring: The Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, New York, 1941.
- (54) S.G.Entelis, R.P.Tiger: Reaction Kinetics in the Liquid Phase, Wiley, New York, 1976.
- (55) C.D.Ritchie, G.A.Skinner, V.G.Badding: J.Amer.Chem.Soc. 89 (1967) 2063.
- (56) A.M.North: The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids, Methuen, London, 1964.
- (57) R.Alexander, E.C.F.Ko, A.J.Parker, T.J.Broxton: J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968) 5049.
- (58) B.Perlmutter-Hayman, in K.R.Jennings, R.B.Cundall (Eds.): Progress in Reaction Kinetics, Vol. 6, S.240, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- (59) F.Becker: Z.Naturforschung 16 b (1961) 236.
- (60) R.D.Topsom, in R.W.Taft (Ed.): Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 12, S.1, Wiley, New York, 1976.
- (61) G.E.K.Branch, M.Calvin: The Theory of Organic Chemistry, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1941.
- (62) J.C.McGowan: J.Appl.Chem. 10 (1960) 312.
- (63) J.G.Kirkwood, F.A.Westheimer: J.Chem.Phys. 6 (1938) 506.
W.F.K.Wynne-Jones, G.S.Rushbrooke: Trans.Faraday Soc. 40 (1944) 99.
F.H.Westheimer, J.G.Kirkwood: Trans.Faraday Soc. 43 (1947) 77.
F.H.Westheimer, et al.: J.Amer.Chem.Soc. 62 (1940) 269, 1892;
J.Chem.Phys. 10 (1942) 478; J.Amer.Chem.Soc. 61 (1939) 555, 1977.
- (64) C.Tanford, J.G.Kirkwood: J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957) 5333.
- (65) L.M.Stock: J.Chem.Ed. 49 (1972) 400.
- (66) R.Golden, L.M.Stock: J.Amer.Chem.Soc. 94 (1972) 3080.

- (67) C.L.Liotta, W.F.Fisher, E.L.Slightom, C.L.Harris: J.Amer.Chem.Soc. 94 (1972) 2129.
- (68) C.A.Grob, E.Renk, A.Kaiser: Chem. and Ind. 1955, 1222. C.A.Grob, A.Kaiser, T.Schweizer: Helv.Chim.Acta, 60 (1977) 391.
- (69) S.Siegel, J.M.Komarmy: J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960) 2547.
- (70) C.F.Wilcox, C.Leung: J.Amer.Chem.Soc. 90 (1968) 336.
- (71) J.D.Roberts, W.T.Moreland: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953) 2167.
H.D.Holtz, L.M.Stock, J.Amer.Chem.Soc. 86 (1964) 5188.
- (72) T.W.Cole, C.J.Mayers, L.M.Stock: J.Amer.Chem.Soc. 96 (1974) 4555.
- (73) J.Barthel, G.Bäder, G.Schmeer: Z.phys.Chem. N.F. 62 (1968) 63.
- (74) M.Charton: J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975) 3691; 3689.
- (75) P.Deslongchamps: Tetrahedron-Report 3, Pergamon, Oxford, 1976.
- (76) A.Münster: Statistische Thermodynamik, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- (77) J.Barthel: Chem.Ing.Techn. 50 (1978) 259.
- (78) C.J.F.Böttcher: Theory of Electric Polarization, 2nd ed., Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- (79) A.D.Buckingham, Quart.Rev. 13 (1959) 183.
- (80) J.Barthel, G.Schmeer, in Th.Bak (Ed.): Kemisk Forening 100 Års Jubilæum, Kopenhagen (in press).
- (81) C.Tanford: J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957) 5348.
- (82) M.Abramowitz, I.A.Stegun: Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1972.
- (83) G.Schmeer: Dissertation, Saarbrücken, 1970.
- (84) Th.G.Scholte: Physica 15 (1949) 437.
- (85) S.Ehrenson: J.Amer.Chem.Soc. 98 (1976) 7510.
- (86) F.H.Westheimer, J.G.Kirkwood: J.Chem.Phys. 6 (1938) 513.
- (87) J.Sarmousakis: J.Chem.Phys. 12 (1944) 277.
- (88) S.Ehrenson: J.Phys.Chem. 81 (1977) 1520.
- (89) W.Walisch, J.Barthel: Z.phys.Chem. N.F. 34 (1962) 38.
- (90) J.Barthel, G.Bäder: Z.phys.Chem. N.F. 48 (1966) 109, 114.
- (91) J.Barthel, G.Bäder, M.Raach-Lenz: Z.phys.Chem. N.F. 103 (1976) 135.

- (92) loc.cit. (90), S. 109.
- (93) P.T.Priestley: Analyst 88 (1963) 194.
- (94) J.Barthel, F.Feuerlein, R.Neueder, R.Wachter: J.Solution Chem. 9 (1980) 209.
- (95) U.Tietze, C.Schenk: Halbleiter-Schaltungstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- (96) R.A.Robinson, R.H.Stokes: Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1965.
- (97) B.L.Murr, V.J.Shiner Jr.: J.Phys.Chem. 84 (1962) 4672.
- (98) W.Walisch, J.Barthel: Z.phys.Chem.N.F. 39 (1963) 235.
- (99) A.Queen, R.Shabaga: Rev.Sci.Instr. 44 (1972) 494.
- (100) E.D.Olsen, R.J.Martin: Talanta 17 (1970) 683.
- (101) S.Ljunggren, O.Lamm: Acta Chem.Scand. 12 (1958) 1834.
- (102) D.E.Johnson, C.G.Enke: Anal.Chem. 42 (1970) 329.
- (103) P.H.Daum, D.F.Nelson: Anal.Chem. 45 (1973) 463.
- (104) A.C.Knipe, D.McLean, R.L.Tranter: J.Physics E, Sci. Instr. 7 (1974) 586.
- (105) Q.H.Gibson: Disc.Faraday Soc. 17 (1954) 137.
Q.H.Gibson, L.Milnes: Biochem. J. 91 (1964) 161.
- (106) B.G.Willis, J.A.Bittikofer, H.L.Pardue, D.W.Margerum: Anal.Chem. 42 (1970) 1340.
- (107) R.C.Wheast (Ed.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., CRC-Press, Palm-Beach, 1977.
- (108) J.Barthel, R.Wachter, H.J.Gores, in B.E.Conway, J.O'M.Bockris (Eds.): Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 13, Plenum Press, New York, 1979.
- (109) K.W.Morcom, R.W.Smith: J.Chem.Therm. 1 (1969) 503.
- (110) M.A.Wolff: Chem.Instrum. 5 (1973) 59.
- (111) B.Hague, T.R.Foord: Alternating Current Bridge Methods, 6th Ed., Pitman, London, 1979.
- (112) K.Hiromi: Kinetics of Fast Enzyme Reactions, Halsted Press, New York, 1979.
- (113) J.A.Sirs: Trans.Faraday Soc. 54 (1958) 201.
- (114) R.H.Prince: Trans.Faraday Soc. 54 (1958) 838.
- (115) P.A.Tregloan, G.S.Laurence: J.Sci.Instrum. 42 (1965) 869.

- (116) J.J.Pescatore, et al.: J.Chem.Ed. 47 (1970) 86.
- (117) B.G.Cox, H.Schneider, J.Stroka: J.Amer.Chem.Soc. 100 (1978) 4746.
- (118) D.N.Kevill, P.H.Daum, R.Sapre: J.Chem.Soc. Perkin II, 1975, 963.
- (119) C.Moreau, G.Douhéret: Thermochim.Acta 13 (1975) 385.
- (120) A.L.Vierck: Z.anorg.Chem. 261 (1950) 283.
- (121) J.G.Winter, J.M.W.Scott: Can.J.Chem. 46 (1968) 2887.
- (122) P.Moore: J.Chem.Soc.Faraday Trans.I, 68 (1972) 1890.
- (123) M.J.J.Holt, A.C.Norris: J.Chem.Ed. 54 (1977) 426.
- (124) Delos F.DeTar: Computer Programs for Chemistry, Vol.4, Academic Press, New York, 1972.
- (125) E.A.Guggenheim: Phil.Mag. 2 (1926) 538.
- (126) W.E.Roseveare: J.Amer.Chem.Soc. 53 (1931) 1651.
- (127) J.M.Sturtevant: J.Amer.Chem.Soc. 59 (1937) 699.
- (128) A.H.Roux: Thèse, Clermont-Ferrand, 1975.
- (129) J.Barthel, G.Schwitzgebel: Z.anal.Chem. 220 (1966) 188.
- (130) A.Krause, in R.Vieweg, D.Braun (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band I, S.936, C.Hanser-Verlag, München, 1975.
- (131) H.Hammer: Diplomarbeit, Saarbrücken, 1970.
- (132) S.A.Mumford, J.W.C.Phillips: J.Chem.Soc. 1950, 75.
- (133) G.Gorin, O.R.Pierce, E.T.McBee: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953) 5622.
- (134) W.G.Braun, D.F.Spooner, M.R.Fenske: Anal.Chem. 22 (1950) 1074.
- (135) Y.R.Naves: Helv.Chim.Acta 31 (1948) 151.
- (136) H.E.Hofmann, E.W.Reid: Ind.Eng.Chem. 21 (1929) 955.
- (137) J.Salama: C.r.hebd.Acad.Sci. 240 (1955) 789.
- (138) F.D.Chattaway: J.Chem.Soc. 1931, 2495.
- (139) Fluka Katalog 12, Fluka AG, Buchs, 1980.
- (140) D.M.Cowan, A.I.Vogel: J.Chem.Soc. 1940, 1528.
- (141) J.C.Hessler: J.Amer.Chem.Soc. 35 (1913) 990.
- (142) N.Kornblum, R.K.Blackwood, J.W.Powers: J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957) 2507.
- (143) E.A.Letts: Trans.Roy.Soc. (Edinburgh) 28 (1879) 618.
- (144) H.Böhme, H.Fischer: Chem.Ber. 76 (1943) 92.
- (145) J.Barthel, G.Schmeer: Liebigs Ann.Chem. 738 (1970) 195.

- (146) H.A.Staab, M.Lüking, F.H.Dürr: Chem.Ber. 95 (1962) 1275.
- (147) R.Buyle: Helv.Chim.Acta 47 (1964) 2449.
- (148) U.Felcht, M.Regitz: Chem.Ber. 109 (1976) 3675.
- (149) D.J.G.Ives, J.H.Pryor: J.Chem.Soc. 1955, 2104.
- (150) A.L.Henne, C.J.Fox: J.Amer.Chem.Soc. 73 (1951) 2325.
- (151) E.W.Timm, C.N.Hinshelwood: J.Chem.Soc. 1938, 862.
- (152) V.Talvik: Reakt.Sposobnost'Org.Soed. 3 (1966) 233.
- (153) T.Su, M.T.Bowers: J.Chem.Phys. 58 (1973) 3027.
- (154) P.A.Kollman, L.C.Allen: Chem.Rev. 72 (1972) 283.
- (155) F.H.Stillinger, H.L.Lemberg: J.Chem.Phys. 62 (1975) 1340.
- (156) C.N.R.Rao, in F.Franks (Ed.): Water - A Comprehensive Treatise, Vol. 1, S. 93, Plenum Press, New York, 1973.
- (157) A.Goel, A.S.N.Murthy, C.N.R.Rao: J.Chem.Soc. A, 1971, 190.
- (158) O.Y.Samoilov: Structure of Aqueous Electrolyte Solution and the Hydration of Ions, Consultant Bureau, New York, 1965.
- (159) H.S.Frank, W.-Y. Wen: Disc. Faraday Soc. 24 (1957) 133.
- (160) F.Franks, in F.Franks (Ed.): Water - A Comprehensive Treatise, Vol. 4, Ch. 1, Plenum Press, New York, 1975.
- (161) F.Franks, H.T.Smith: Trans.Faraday Soc. 64 (1968) 2962.
- (162) W.Devine, B.M.Lowe: J.Chem.Soc. A, 1971, 2113.
- (163) E.J.Salmi, T.Suonpää: Chem.Ber. 73 (1940) 1126.
- (164) A.D.Mitchell, L.C.Cross, L.E.Sutton (Eds.): Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Chemical Society. Spec. Publ. No. 11, London, 1958; Spec. Publ. No. 18, London, 1965.
- (165) Landolt-Börnstein, Neue Serie: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik. Gruppe II. Atom- und Molekularphysik, Bd. 4, Springer-Verlag, 1967.
- (166) O.Exner: Dipole Moments in Organic Chemistry. Gg. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975.
- (167) D.E.Stogryn, A.P.Stogryn: Mol.Phys. 11 (1966) 371.
- (168) A.R.Goldfarb, A.Mele, N.Gutstein: J.Amer.Chem.Soc. 77 (1955) 6195.
- (169) C.A.Lane, M.F.Cheung, C.F.Dorsey: J.Amer.Chem.Soc. 86 (1964) 2521; *ibid* 90 (1968) 6492.

- (170) R.Stewart, K.Yates: J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960) 4059.
- (171) M.J.Jorgenson, A.R.Hartter: J.Amer.Chem.Soc. 85 (1963) 878.
- (172) J.Hine, R.P.Bayer: J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962) 1989.
- (173) N.C.Deno, C.U.Pittman, M.J.Wisotzky: J.Amer.Chem.Soc. 86 (1964) 4370.
- (174) A.Hantzsch: Z.phys.Chem. 61 (1908) 257.
- (175) G.J.Nolan, E.S.Amis: J.Phys.Chem. 65 (1961) 1556.
- (176) E.K.Euranto, A.L.Moisio: Suomen Kemistilehti 37B (1964) 92.
- (177) E.J.Salmi, E.Leino: Suomen Kemistilehti 17B (1944) 19.
- (178) R.P.Bell, B.A.W.Coller: Trans.Faraday Soc. 60 (1964) 1087.
- (179) M.Robson-Wright: J.Chem.Soc. 1967, 1265.
- (180) R.W.Hay, L.J.Porter, P.J.Morris: Aust.J.Chem. 19 (1966) 1197.
- (181) C.Gustafsson: Ann.Acad.Sci.Fenn. (Helsinki), Ser. A II, 15 (1945) 3.
- (182) R.P.Bell, B.A.W.Coller: Trans.Faraday Soc. 61 (1965) 1445.
- (183) G.Lipka: Dissertation, Regensburg, 1980.
- (184) loc.cit. (90), S. 114.
- (185) E.A.Halonen: Acta Chem.Scand. 10 (1956) 485.
- (186) M.J.Rand, L.P.Hammett: J.Amer.Chem.Soc. 72 (1950) 287.
- (187) J.Saldick, L.P.Hammett: J.Amer.Chem.Soc. 72 (1950) 283.
- (188) K.Bowden: Can.J.Chem. 44 (1966) 661.
- (189) W.P.Jencks, J.Carriuolo: J.Amer.Chem.Soc. 82 (1960) 1778.
- (190) K.Köhler, R.Skora, E.H.Cordes: J.Amer.Chem.Soc. 88 (1966) 3577.
- (191) R.P.Bell, V.Gold, J.Hilton, M.H.Rand: Disc. Faraday Soc. 17 (1954) 151.
- (192) R.P.Bell, F.J.Lindars: J.Chem.Soc. 1954, 4601.
- (193) L.Pierce, M.Hayashi: J.Chem.Phys. 35 (1961) 479.
- (194) D.R.Lide Jr.: J.Chem.Phys. 27 (1957) 343.
- (195) D.R.Lide Jr., D.E.Mann: J.Chem.Phys. 28 (1958) 572.
- (196) H.Dreizler, G.Dendl: Z.Naturf. 19a (1964) 512.
- (197) E.J.Jacob, D.R.Lide Jr.: J.Chem.Phys. 54 (1971) 4591.
- (198) G.J.Safford, P.C.Schaffer, P.S.Leung, G.F.Doebbler, G.W.Brady, E.F.X.Lyden: J.Chem.Phys. 50 (1969) 2140.
- (199) J.M.G.Cowie, P.M.Toporowski: Can.J.Chem. 39 (1961) 2240.

- (200) C.H.Rochester, J.R.Symonds: J.Chem.Soc.Farad.Trans.I 7 (1973) 1274.
- (201) C.H.Rochester, J.R.Symonds: J.Chem.Soc.Farad.Trans.I 7 (1973) 1577.
- (202) R.G.Pearson, R.L.Dillon: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953) 2439.
- (203) interpoliert aus: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Teil. Elektrische Eigenschaften I, 6.Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1959.
- (204) F.E.Critchfield, J.A.Gibson, J.L.Hall: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953) 1991.
- (205) D.F.Heath: J.Chem.Soc. 1956, 3796.
- (206) R.F.Hudson, L.Keay: J.Chem.Soc. 1960, 1859.
- (207) A.L.Green, G.L.Sainsbury, B.Saville, M.Stansfield: J.Chem.Soc. 1958, 1583.
- (208) H.H.Jaffé , L.D.Freedman: J.Amer.Chem.Soc. 74 (1952) 1069, 2930.
- (209) O.Exner, in N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.): Correlation Analysis in Chemistry, S. 439, Plenum Press, London, 1978.
- (210) H.H.Jaffé : Chem.Rev. 53 (1953) 191.
- (211) H.Block, S.M.Walker: Chem.Phys.Lett. 19 (1973) 363.
- (212) S.Wold, M.Sjöström, in N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.): Correlation Analysis in Chemistry, S. 1, Plenum Press, London, 1978.
- (213) S.Wold: Chemica Scripta 5 (1974) 97.
- (214) J.E.Leffler, E.Grunwald: Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York, 1963.
- (215) V.A.Palm: Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen, Akademie-Verlag, Berlin, 1971.
- (216) L.P.Hammett: Physical Organic Chemistry, 2th Ed., S. 355, Mc Graw Hill, New York, 1970.
- (217) R.W.Taft Jr., in M.S.Newman (Ed.): Steric Effects in Organic Chemistry, ch. 13, Wiley, New York, 1956.
- (218) J.N.Brönsted, K.Pedersen: Z.phys.Chem. 108 (1924) 185. R.P.Bell, in N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.): Correlation Analysis in Chemistry, S. 55, Plenum Press, London, 1978.

- (219) C.G.Swain, C.B.Scott: J.Amer.Chem.Soc. 75 (1953) 141.
(220) E.Grunwald, S.Winstein: J.Amer.Chem.Soc. 70 (1948) 846.
(221) K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann, F.Bohlmann: Liebigs Ann. Chem. 661 (1963) 1.
(222) R.W.Taft Jr.: J.Phys.Chem. 64 (1960) 1805.
(223) S.Ehrenson, R.T.C.Brownlee, R.W.Taft, in R.W.Taft (Ed.): Prog.Phys.Org.Chem. 10 (1973) 1.
(224) D.H.McDaniel, H.C.Brown: J.Org.Chem. 23 (1958) 420.
(225) H.C.Brown, Y.Okamoto: J.Amer.Chem.Soc. 80 (1958) 4979.
(226) H.van Bekkum, P.E.Verkaide, B.M.Wepster: Rec.Trav.Chim. 78 (1959) 815.
(227) E.Bauer, M.Magat: J.Physique Radium 9 (1938) 319.
(228) E.Kosower: J.Amer.Chem.Soc. 80 (1958) 3253.
(229) J.E.Dubois, E.Goetz, A.Bienvenue: Spectrochim.Acta 20 (1964) 1815.
(230) M.J.Kamlet, J.L.M.Abboud, R.W.Taft, in R.W.Taft (Ed.): Prog.Phys.Org.Chem. 13 (1981) 485.
(231) I.A.Koppel, V.A.Palm, in N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.): Advances in Linear Free Energy Relationships, S. 203, Plenum Press, London, 1972.
(232) V.Gutmann: The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum Press, London, 1978.
(233) U.Mayer, V.Gutmann, W.Gerger: Monatsh.Chem. 106 (1975) 1235.
(234) Y.Yukawa, Y.Tsuno: Bull.Chem.Soc.Japan 32 (1959) 971.
(235) M.Yoshioka, K.Hamamoto, T.Kubota: Bull.Chem.Soc.Japan, 35 (1962) 1723.
(236) W.A.Pavelich, R.W.Taft: J.Amer.Chem.Soc. 79 (1957) 4935.
(237) J.O.Edwards: J.Amer.Chem.Soc. 76 (1954) 1540.
(238) T.M.Krygowski, W.R.Fawcett: J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975) 2143.
(239) U.Mayer: Monatsh.Chem. 109 (1978) 421, 775.
(240) S.I.Miller: J.Amer.Chem.Soc. 81 (1959) 101.
(241) J.E.Dubois: Pure and Appl.Chem. 53 (1981) 1313.
(242) DARC (Description, Acquisition, Retrieval and Computer-aided Design)

- (243) M.Charton, in R.W.Taft (Ed.): Prog.Phys.Org.Chem. 13 (1981) 119.
- (244) C.A.Grob, M.G.Schlageter: Helv.Chim.Acta 59 (1976) 264.
- (245) C.Hansch, A.J.Leo: Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, New York, 1979.
- (246) M.Charton: J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975) 1552.
- (247) W.E.Deming: Statistical Adjustment of Data, Dover, New York, 1964.
- (248) M.Fisz: Wahrscheinlichkeitsrechnung und mathematische Statistik, Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.
- (249) E.Schollmeyer, W.Seidel: Z.phys.Chem. (Leipzig) 257 (1976) 1103.
- (250) S.Brandt: Datenanalyse, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1975.
- (251) R.H.Norden: Int.Stat.Rev. 40 (1972) 329, *ibid.* 41 (1973) 39.
- (252) W.A.Wallis, G.H.Moore: J.Amer.Stat.Assoc. 36 (1941) 401.
- (253) R.Zurmühl: Matrizen, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1964.
- (254) H.R.Schwarz, H.Rutishauser, E.Stiefel: Matrizen-Numerik, Teubner, Stuttgart, 1968.
- (255) J.Stoer: Einführung in die numerische Mathematik, Bd.I, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- (256) J.H.Wilkinson: Rundungsfehler, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- (257) A.S.Householder: J.Assoc.Comput.Mach. 5 (1958) 339.
- (258) G.H.Golub: Numer.Math. 7 (1965) 206.
- (259) P.Businger, G.H.Golub: Numer.Math. 7 (1965) 269.
- (260) D.W.Marquardt: J.Soc.Indust.Appl.Math. 11 (1963) 431.
- (261) P.R.Bevington: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw Hill, New York, 1969.
- (262) J.A.Nelder, R.Mead: Computer J. 7 (1965) 308.
- (263) R.O'Neill: Appl.Stat. 20 (1971) 338.
- (264) J.M.Chambers, J.E.Ertel: Appl.Stat. 23 (1974) 250.
- (265) M.Tournarie: J.de Physique 30 (1969) 737.
- (266) B.N.Taylor, W.H.Parker, D.N.Langenberg: Rev.Mod.Phys. 41 (1969) 375.

- (267) J.Barthel, H.J.Gores, G.Schmeer: Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 83 (1979) 911.
- (268) H.J.Gores, J.Barthel: J.Solution Chem. 9 (1980) 939.
- (269) H.J.Gores, J.Barthel (in Vorbereitung).
- (270) J.Barthel, J.Wölbl (in Vorbereitung).
- (271) J.Barthel, U.Ströder, L.Iberl, H.Hammer: Ber.Bunsenges. Phys.Chem. (in Druck).
- (272) J.Barthel, B.Kaukal (in Vorbereitung).
- (273) ELDAR: Electrolyt-Datenbank Regensburg.
- (274) J.Quint, A.Viallard: J.Solution Chem. 7 (1978) 533.
- (275) W.H.Lee, R.J.Wheaton: J.Chem.Soc.Faraday Trans. II, 74 (1978) 1456.

DANKSAGUNGEN

Die Mitarbeiter des Lehrstuhls haben mir stets in kollegialer Weise geholfen, besonders möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. R. Wachter und Herrn Dr. H. J. Gores für ihre Diskussionsbereitschaft und wichtigen Anregungen bedanken.

Herrn Ing. A. Engelhardt danke ich für die Durchführung und Auswertung kinetischer Messungen und für die Hilfe beim Aufbau der Meßapparaturen.

Die Entwicklung der Apparaturen war nur möglich durch die schnelle und gewissenhafte Arbeit aller Werkstätten der chemischen Fakultät.

Der Zentralen Analytik-Abteilung danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und die Bestimmung der Massenspektren.

Die numerischen Auswertungen erfolgten am Rechner TR 440 des Rechenzentrums der Universität Regensburg. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums danke ich für die stets freundliche Hilfe bei der Entwicklung der Programme und Herrn Dr. W. Wittmann für die Realisierung der Kopplung zwischen Meßplatz und Rechner.

Das Manuskript dieser Arbeit wurde in geübter Weise von Frau M. Wittmann erstellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln.