

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

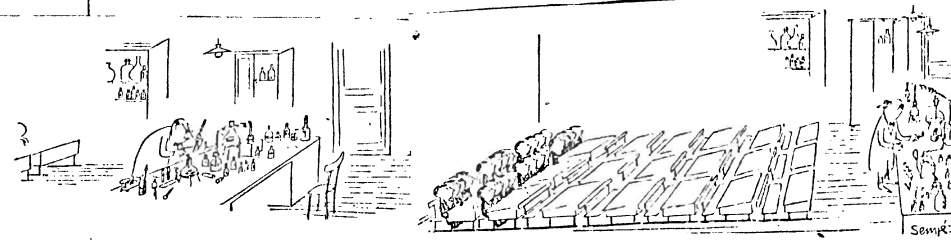
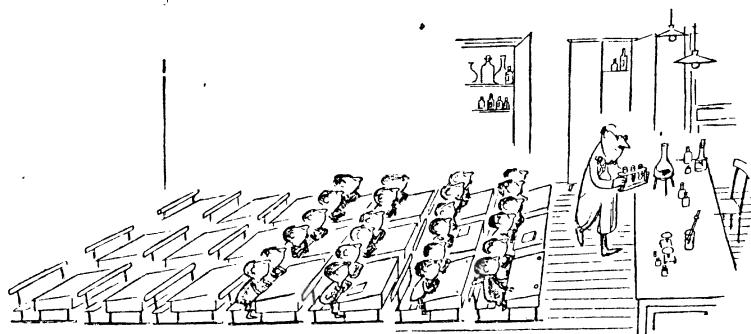
L.A. - Vortrag 7. Feb. 80 Zur Hammett - Gleichung

$$\log \frac{k_x}{k_0} = \rho \cdot \sigma_x$$

Gliederung:

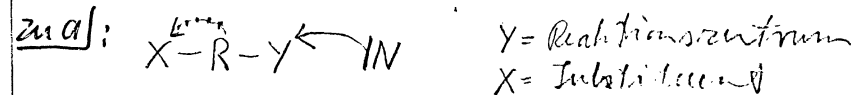
- 1) Beispiele von Substituenteneinflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- 2) Zur Theorie des Übergangszustandes bei einer S_N1-Reaktion.
- 3) Herleitung der Hammett-Gleichung als lineare freie Energiebeziehung
- 4) Interpretation der Hammett-Gleichung
- 5) Versuch: Bestimmung von ρ-Konstanten.
- 6) Versuch: Bestimmung einer ρ-Konstante
- 7) Graphische Darstellung der Hammett-Gleichung
- 8) Grenzen der Anwendung der Hammett-Gleichung.

53

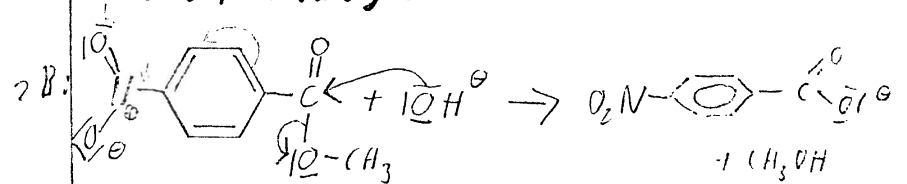


Die Reaktionsgeschwindigkeit polarer Reaktionen hängt u.A. von der Elektronendichte am Reaktionszentrum des Substrats ab:

- Hohe El.-Dichte begünstigt ^{einen} elektrophilen Angriff.
- Niedrige El.-Dichte begünstigt einen nukleophilen Angriff.

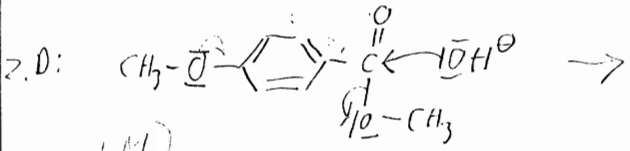
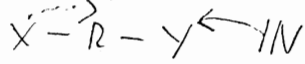


X begünstigt den Angriff eines Nucleophils N wenn durch -I und -M Effekte von X die Elektronendichte von Y herabgesetzt wird:



(alle Beschreibung von p-Nitro-Benzoesäuremethylster)

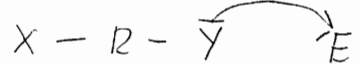
Hat X aber +I und +M Effekte so wird die Reaktivität der Verbindung gegenüber dem Nucleophil zurückgedrängt:



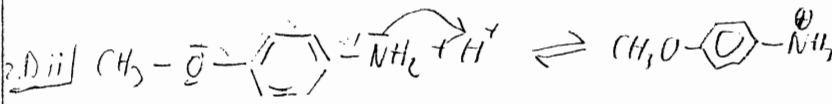
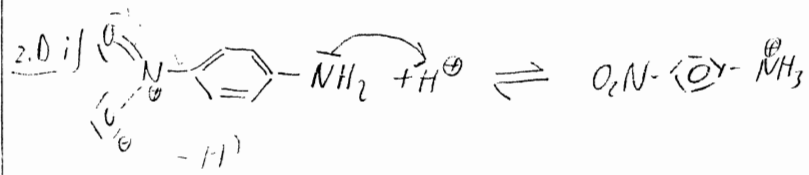
(M)

(alk. Verseifung von p-Methoxy-Benzoesäuremethyl ester)

zur b) Die umgekehrten Aussagen lassen sich für den Angriff eines elektrophilen Reagens machen



- i) X: -I, -M Hemmung der Reaktion
- ii) X: +I, +M Beschleunigung der Reaktion

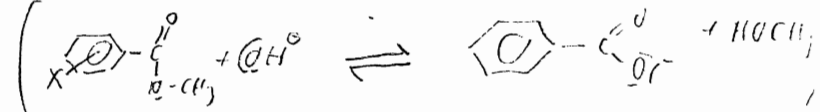
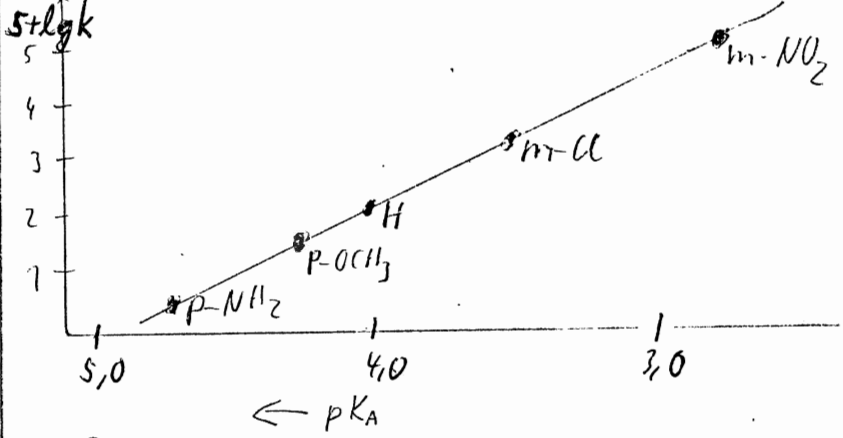


(M)

(Bildung des Aniliniumions)

Bei m- und p-substituierten Benzol-derivaten können solche Substituenten einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit einfach beschrieben werden:

Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeiten von substituierten Benzoesäureäthylestern von der Acidität der entsprechenden Benzoesäure:



Interpretation:

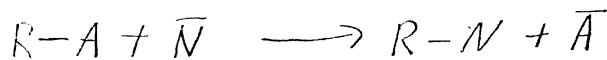
Je größer der -M, -I Effekt des Substituenten (bei der nucleophilen Reaktion) ist, desto saurer ist die entsprechende Benzoesäure (desto kleiner der pKa-Wert) desto schneller läuft die Verseifung ab.

m-Substituenten stehen nicht in dieser linearen Beziehung, da die sterischen Einflüsse hinzukommen

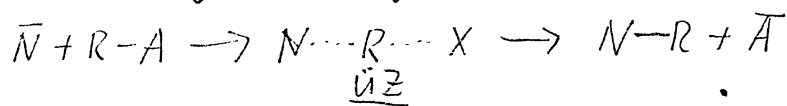
Das Ziel ist, die Substituenteneinflüsse bei oben genannten Reaktionen mit der freien Enthalpie des jeweiligen Systems (wie die letzte Graphik andeutet) linear zu verknüpfen. (lineare freie-Energie-Beziehung)

Dazu müssen die energetischen Verhältnisse solcher Reaktionen betrachtet werden:

Zur Theorie des Übergangszustandes eines einstufigen chemischen Prozesses: S_N1

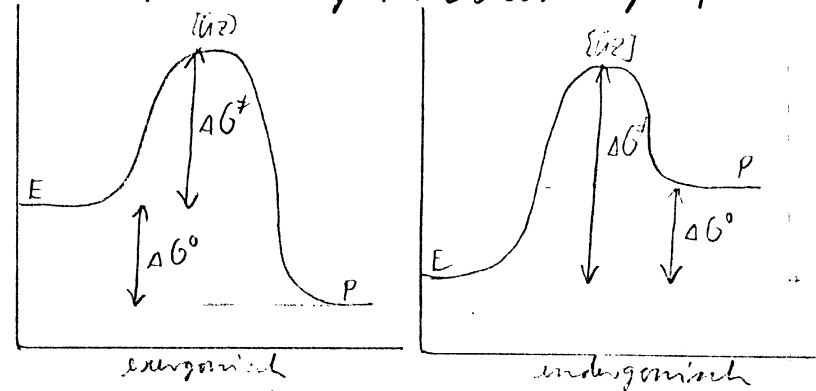


Bei dieser Reaktion erreicht das reagierende System ein Stadium, in dem sowohl A als auch N durch eine Art partieller kovalenter Bindung an R gebunden sind



dieses Stadium mit einer definierten Geometrie und Ladungsverteilung wird als ÜZ oder aktivierter Komplex der Reaktion bezeichnet

(Es ist kein isolierbares Zwischenprodukt, sondern ein hochlabiler Zustand) Im ÜZ ist die freie Enthalpie des Systems am größten.



ΔG° freie Enthalpie der Reaktion
 ΔG^\ddagger freie Aktivierungsenthalpie

Der Charakter des ÜZ hat den entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit:

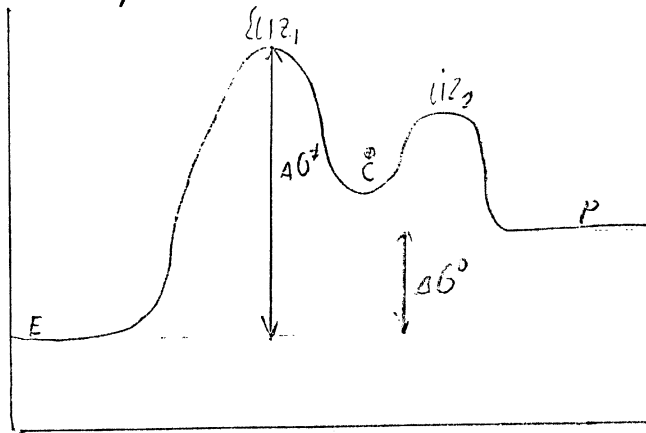
Seien Edukte und ÜZ im Gleichgewicht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Anteil des reagierenden Systems direkt proportional, der sich im ÜZ befindet. Der Anteil des ÜZ ist umso größer, je niedriger die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion ist.

Die freie Aktivierungsenthalpie einer Reaktion hängen also von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ab: (mathematisch richtig, phänomenologisch ungenau)

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k + C = -2,3 \cdot RT \lg k + C$$

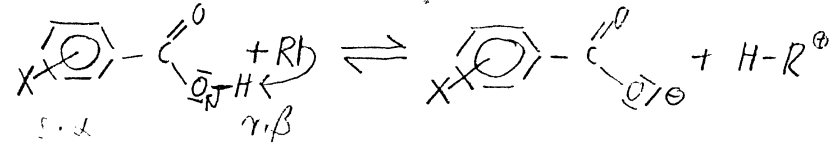
(aus Arrhenius-Gl)
 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Analoges gilt für S_N2 -Reaktionen, (bei denen z.B. ein stabiles Carbeniumion als Zwischenstufe auftritt) da die Reaktionsgeschwindigkeit von dem langsamsten Teilreaktion abhängt!



Zur Herleitung der Hammett-Gleichung

Vor betrachten die Reaktion:



- Die Wirkung des Substituenten X auf die Reaktion ist α , multipliziert mit einem Faktor ρ , der dem Weiterleitungsmechanismus und der Empfindlichkeit auf das Reaktionszentrum Rechnung trägt (I, M, Effekte)
- Analog ist die Wirkung von dem Reaktionspartner R: β

Beide Einflüsse gehen als Faktoren in die freie Aktivierungsenthalpie ein:

$$\Delta G^\ddagger = 2,3 RT \lg k + C$$

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger \sim \lg k_x = \rho \alpha \cdot \beta$$

für die unsubstituierte Benzoesäure gilt entsprechend:

$$\Rightarrow \Delta G^\ddagger \sim \lg k_0 = \rho \alpha \cdot \beta$$

Oa nicht absolute, sondern relative Energiewerte interessieren (absolute Energiewerte sind zudem schwer zu messen) wird als Bezugssystem die undissoziierte Benzoesäure genommen

und die Differenz gebildet:

$$\log k_x - \log k_0 = \log \frac{k_x}{k_0} = \rho \beta (S - S_0) \alpha$$

für $X = H \Rightarrow S_0 \stackrel{24}{=} 0$

weiter: $S \alpha := \sigma$ (Substituenten konst.)
 $\rho \beta := \rho$ (Reaktions konst.)

$$\Rightarrow \log \frac{k_x}{k_0} = \rho \cdot \sigma_x \quad (\text{Hammett Gleichung})$$

wobei das Maß für die elektronische Wirkung des Substituenten X auf die Acidität der Benzoesäure ist.

$$\sigma = \log \frac{K_x}{K_0} \text{ beträgt} \quad (K = \text{Gleichgewichtskonst. der Protolyse})$$

Diese Beziehung wurde von Hammett 1937 experimentell gefunden und stellt eine lineare Beziehung zwischen den freien Enthalpien bedingt durch die Substituenteneinflüsse dar. (Lineare freie Enthalpienbeziehung)

$$\log \frac{k_x}{k_0} = \rho \sigma$$

Interpretation der Hammett-Gleichung

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit (oder Gleichgewichtslage) einer Reaktion (bezogen auf die Standardverbindung $X = H$) mit einem Substituentenpartner ist proportional:

σ , der Substituentenkonstante
 ρ , der Reaktionskonstante (die von den Reaktionspartnern abhängt)

$$\sigma = \log \frac{K_x}{K_0}$$

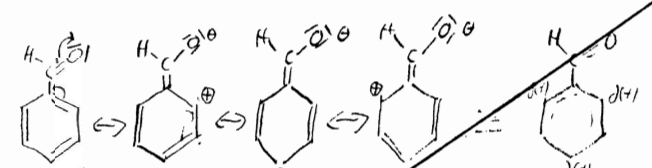
σ ist positiv, wenn der Substituent das Reaktionszentrum positiviert (-M, -I-Effekte)

σ ist negativ, wenn der Substituent das Reaktionszentrum negativiert (+M, +I-Effekte)

σ ist also das Maß der elektronischen Effekte (M, I) der Substituenten in p, m-Stellung (Substituenten in o-Stellung zum Reaktionszentrum wirken bekanntlich auf dieses ~~sehr~~ sehr unterschiedl.)

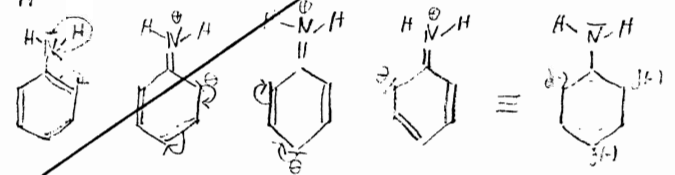
Nach Def ist für $H = X \quad \sigma = 0$

- M-Effekt bei Benzaldehyd



richtet sich nur auf O, p-Stellung aus

+ M-Effekt bei Anilin



richtet sich nur auf O, p-Stellung aus.

S: Die Reaktionskonstante k fasst alle Einflüsse der Umgebung zusammen und muss für jedes Reagens, das Lösungsmittel und natürlich die betreffende Reaktions Temperatur besonders ermittelt werden.

ρ positiv \Rightarrow nukleophile Reaktion (Reaktionen, die um so schneller ablaufen, je positiver das Reaktionszentrum ist). Beschleunigung der Reaktion durch X, Elektronenakzeptor (-M, -I-Effekte)

ρ negativ \Rightarrow elektrophile Reaktion Beschleunigung der Reaktion durch X = Elektronendonatoren (+M, +I-Effekte)

$|\rho|$ gibt an, wie empfindlich die Reaktion gegenüber dem Einfluss eines Substituenten ist.

Nach $\rho = \log \frac{K_x}{K_0}$ können die Konstante ρ_x direkt durch messen von K_0 und K_x bestimmt werden.

ACIDITY CONSTANTS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS

K_a of benzoic acid = 6.3×10^{-5}

	K_a		K_a		K_a
p-NO ₂	36×10^{-5}	m-NO ₂	32×10^{-5}	o-NO ₂	670×10^{-5}
p-Cl	10.3	m-Cl	15.1	o-Cl	120
p-CH ₃	4.2	m-CH ₃	5.4	o-CH ₃	12.4
p-OCH ₃	3.3	m-OCH ₃	8.2	o-OCH ₃	8.2
p-OH	2.6	m-OH	8.3	o-OH	105
p-NH ₂	1.4	m-NH ₂	1.9	o-NH ₂	1.6

ρ_x -Werte für einige Substituenten.

X	ρ_x	
	para	meta
-I	+0.062	+0.337
-Cl	+0.227	+0.373
H ₁	+0.232	+0.391
-J	+0.276	+0.352
-NO ₂	+0.778	+0.710

Hammettsche Substituentenkonstanten σ

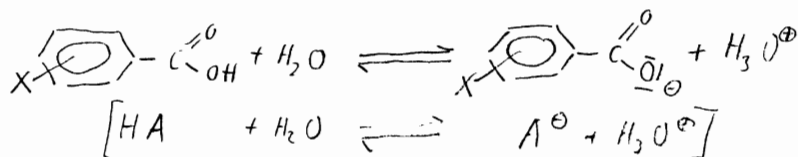
R	σ_{meta}	σ_{para}	R	σ_{meta}	σ_{para}
-CH ₃	-0.069	-0.170	-NH ₂	-0.161	-0.660
-C(CH ₃) ₃	-0.120	-0.197	-NHCO ₂ C ₂ H ₅	+0.210	+0.078
-CF ₃	+0.415	+0.551	-COOC ₂ H ₅	+0.398	+0.522
-OH	-0.002	-0.357	-COCH ₃	+0.306	+0.516
-OCH ₃	+0.115	-0.268	-NO ₂	+0.710	+0.778
-O	-0.708	-0.519	-Br	+0.391	+0.232

Versuch:Bestimmung von σ_x -Konstanten:

σ_x ist das Maß der elektronischen Wirkung des Substituenten X (auf die Acidität der Benzoesäure).

$$\sigma_x = \log \frac{K_x}{K_0}$$

K_i sind hierbei die Gleichgewichtskonstanten der Protolyse:



$$\Rightarrow K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Eine Methode diese Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln ist die Messung des pH-Wertes der betreffenden Säuren:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}$$

c = Konzentration der Säure.

Der pH wird von 3 verschiedenen m-substituierten Benzoesäuren ermittelt (m-substituierte Benzoesäuren lösen sich besser im Wasser wie p-Substituierte).

$$c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

Messung:

	pH	K_x
1) (m,m)-Di-NO ₂ -Benzoesäure	2,73	$\Rightarrow 1,27 \cdot 10^{-3}$
2) m-Cl-Benzoesäure	3,22	$\Rightarrow 1,45 \cdot 10^{-4}$
3) Benzoesäure	3,44	$\Rightarrow 5,27 \cdot 10^{-5}$

Am Anstieg des pH-Wertes in der Meßreihe sieht man die Auswirkung des -I-Effektes der jeweiligen Substituenten.

Literaturwerte:

1) m-Di-NO ₂ -B	$K = 1,51 \cdot 10^{-3}$	$\Rightarrow \text{pH} = 2,71$
2) m-Cl-B	$K = 1,51 \cdot 10^{-4}$	$\Rightarrow \text{pH} = 3,21$
3) B	$K = 6,30 \cdot 10^{-5}$	$\Rightarrow \text{pH} = 3,40$

bei $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$

σ_x -Werte nach:

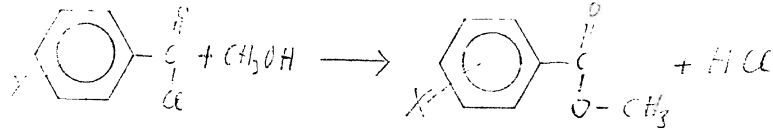
$$\sigma_x = \log \frac{K_x}{K_0}$$

$$\sigma_{m, \text{DiNO}_2} = 1,379$$

$$\sigma_{m, \text{Cl}} = 0,379$$

Versuch:

Bestimmung der Reaktionskonstante ρ bei der Veresterung substituierter Benzoylchloride mit Methanol:



Der Verlauf dieser Reaktion und somit die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgt, die proportional zur entstehenden HCl (und somit den Protonen in der Lösung) ist.

Durch Überschuß von Methanol wird die Reaktion zu einer ersten Ordnung und ist somit nur noch von der Konzentration des eingesetzten Benzoylchlorids abhängig (pseudomonomolekular). (Die Methanol-Konzentration bleibt nahezu konstant und wird in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k mit einbezogen.

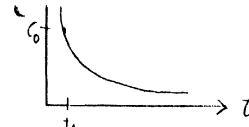
Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$v = -\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k \cdot c$$

c = Konzentration Benzoylchlorid
 k = Konstante

$$\Rightarrow v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{c} = -k dt$$



$$\Rightarrow \int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_{t_0}^t dt \Rightarrow [\ln c]_{c_0}^c = -k [t]_{t_0}^t$$

$$\Rightarrow \ln c - \ln c_0 = -k(t - t_0)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -k(t - t_0) \quad \text{bei } t = t_0 \text{ gilt } c = c_0$$

in c' Konzentration der HCl

in C_1 " des Benzoylchlorids

$$\Rightarrow \text{bei } t = \infty \text{ ist } C_1 = c' = c_\infty$$

$$\text{also gilt: } c = C_1 - c'$$

für die Leitfähigkeit gilt: $L = \text{const} \cdot c'$

$$\Rightarrow \ln \frac{L_\infty - L}{L_\infty - L_0} = -k(t - t_0)$$

$$\Rightarrow -\log \frac{L_\infty - L}{L_\infty - L_0} = \frac{1}{2,303} k(t - t_0)$$

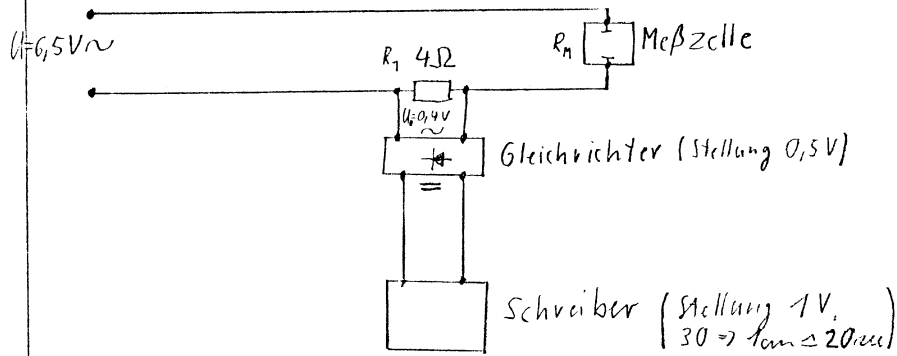
Man trägt $\log \frac{L_\infty - L}{L_\infty - L_0}$ gegen $t - t_0$ auf und erhält als Steigung der Geraden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

Die Hammett-Reaktionskonstante ρ erhält man nach:

$$\log \frac{k_x}{k_0} = \rho \cdot \sigma_x$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{\log \frac{k_x}{k_0}}{\sigma_x}$$

Versuchsaufbau:



Im der Meßzelle (mit Magnetrührer) werden 50 ml reines Methanol vorgelegt. Die Reaktion beginnt nach Zugabe von 2ml des Benzoylchlorids. Der Anstieg der Leitfähigkeit wird vom X-t-Schreiber aufgezeichnet.

$$R = R_1 + R_M$$

$$I = \frac{U}{R_1 + R_M}$$

$$\Rightarrow U_a = \frac{U}{R_1 + R_M} \cdot R_1$$

$$\Rightarrow U_a \sim \frac{1}{R_M} \quad \text{da } R_1 \text{ klein}$$

$$\Rightarrow U_a \sim L_M$$

Benzoylchlorid

$$L_\infty = 3,4 \text{ V}$$

$$L_0 = 0 \text{ V}$$

$$t_0 \approx 0 \text{ sec}$$

Nr.	t (sec)	L (V)	$\log \frac{L_\infty - L}{L_\infty - L_0}$
1	0	0	0
2	40	0,2	-0,026
3	80	0,45	-0,062
4	120	0,75	-0,108
5	160	1,05	-0,160
6	200	1,35	-0,199
7	240	1,55	-0,264
8	320	1,95	-0,370
9	400	2,25	-0,471
10	480	2,50	-0,577
11	560	2,75	-0,713

Steigung: 0,007156749
 Intercept: -0,07887

$$k' = -1,1567 \cdot 10^{-3}$$

$$-\log \frac{L_\infty - L}{L_\infty - L_0} = \frac{-1}{2,303} k'(t - t_0)$$

p-Flourbenzoylchlorid

$L_{\infty} = 3,25$ $t_0 = 0$
 $L_0 = 0$

Nr.	t (min)	L (V)	$\log \frac{L_{\infty} - L}{L_{\infty} - L_0}$
1	0	0	0
2	20	0,25	-0,035
3	40	0,65	-0,097
4	60	1,00	-0,159
5	80	1,40	-0,245
6	100	1,65	-0,308
7	120	1,95	-0,398
8	140	2,15	-0,45
9	160	2,35	-0,503
10	180	2,55	-0,547
11	200	2,70	-0,614
12	220	2,85	-0,656
13	240	2,95	-0,715

abgw: 0,0023402813
 int: -0,1185

$k_{\text{eff}} = 2,3403 \cdot 10^{-3}$

mit $\log \frac{k_x}{k_0} = s \cdot G_x$

$s = \frac{\log \frac{k_x}{k_0}}{G_x}$; $G_{\text{P-A}} = 0,227$

$s = 1,3482$ (Lit: 1,424)

$\log \frac{k_d}{k_i} = 0,3062$

p-Flourbenzoylchlorid

$L_{\infty} = 3,15$ $t_0 = 0$
 $L_0 = 0$

Nr.	t (min)	L (V)	$\log \frac{L_{\infty} - L}{L_{\infty} - L_0}$
1	0	0	0
2	40	0,30	-0,043
3	80	0,55	-0,083
4	120	0,80	-0,127
5	160	1,05	-0,176
6	200	1,30	-0,231
7	240	1,50	-0,281
8	320	1,85	-0,384
9	400	2,10	-0,477
10	480	2,35	-0,555
11	560	2,60	-0,758
12	640	2,75	-0,826

abgw: 0,0013739378
 int: -0,0337

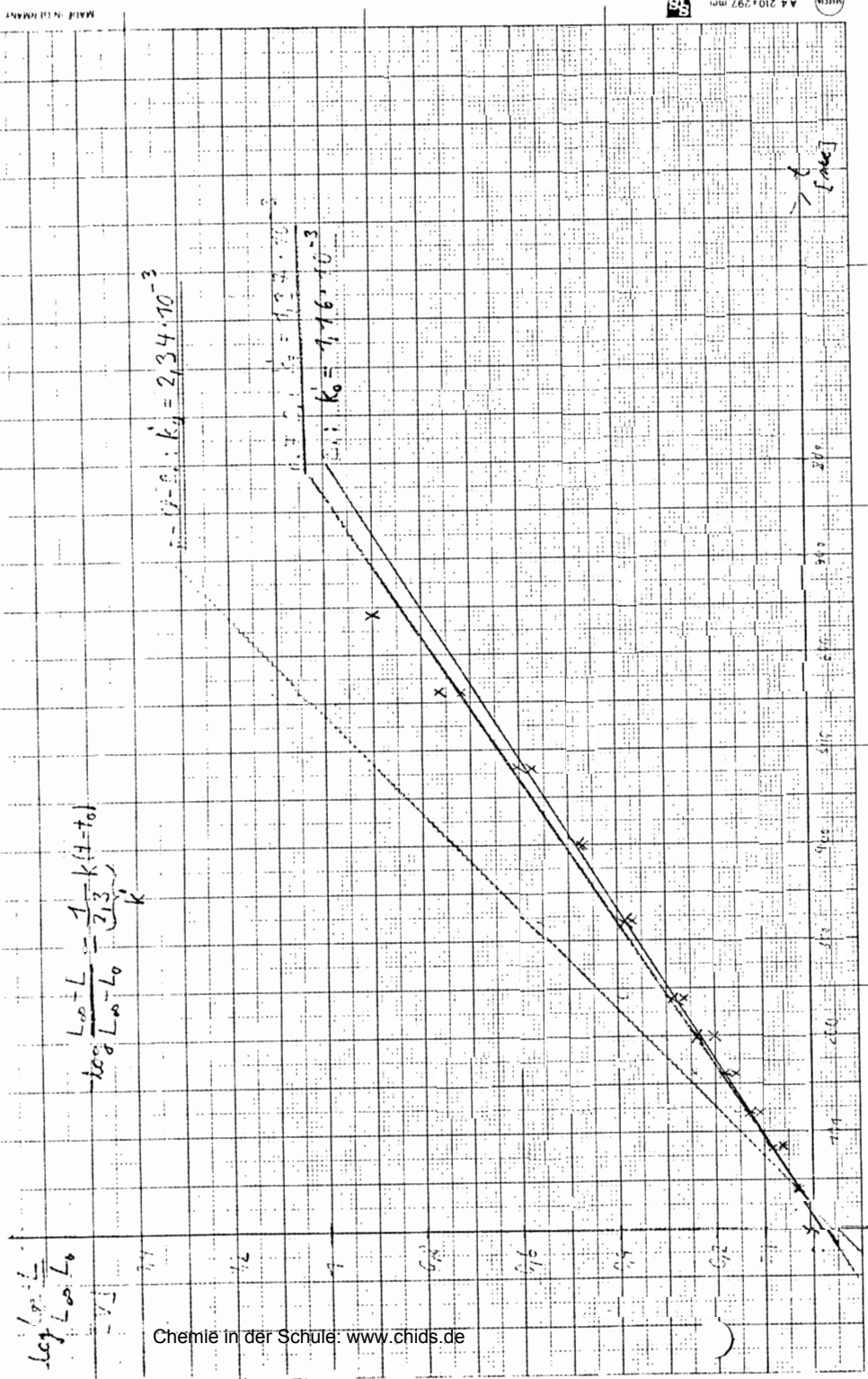
$k_{\text{eff}} = 1,374 \cdot 10^{-3}$

mit $\log \frac{k_x}{k_0} = s \cdot G_x$

$\Rightarrow s = \frac{\log \frac{k_x}{k_0}}{G_x}$; $G_{\text{P-T}} = 0,062$

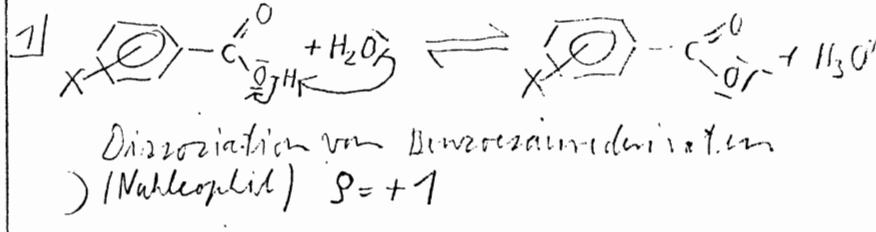
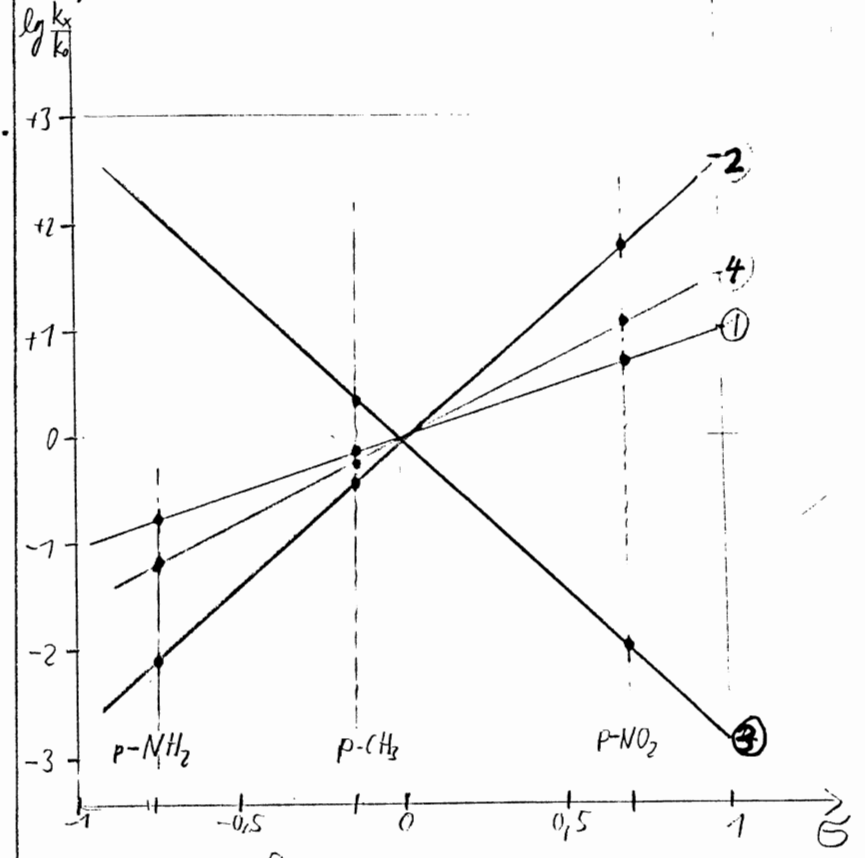
$\Rightarrow s = 1,21$ (Lit: 1,424)

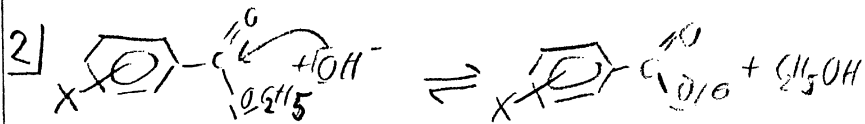
$\log \frac{k_F}{k_i} = 0,075$



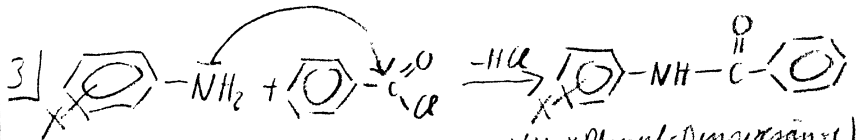
Graphische Darstellung der Hammett-Gleichung: $\log \frac{k_x}{k_0} = \rho \cdot \sigma$

ρ die Reaktionskonstante erhält man, wenn man für eine bestimmte Reaktion $\log \frac{k_x}{k_0}$ gegen σ_x aufträgt. ρ ist dann die Steigung der entsprechenden Geraden.

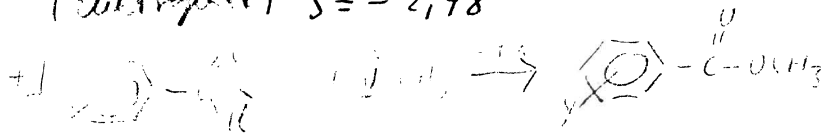




Hydrolyse von Benzoesäure-alkylestern
(Nucleophil) $\rho = +2,54$



subst. Anilin + Benzoesäure-alkylester (N-X-Phenyl-Benzoesäure-alkylester)
(Amidolyse von Amiden)
(Elektrophil) $\rho = -2,78$



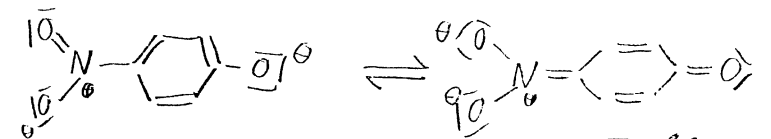
Ionisierung von Benzoesäure-alkylestern (mit H₂O)
(Elektrophil) $\rho = 1,07$

Grenzen der Anwendung der Hammett Gleichung:

a) Die H-Gl. ist nicht anwendbar, wenn neben elektronischen einflüssen der m-, p- Substituenten z. B. sterische Einflüsse (in der o-Stellung) eintreten.

b) Abweichungen zur H-Gl. treten auf, wenn eine direkte Konjugationswirkung zwischen Substituent X und dem Reaktionszentrum Y besteht (Mesomerie)

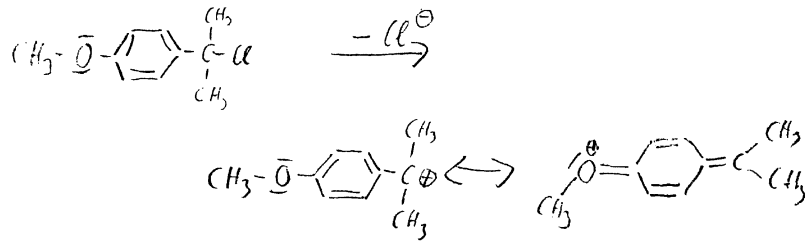
i) -M Substituenten in p-Stellung (p-NO₂, p-Cl) erhöhen bei Phenolen oder Aniliniumionen viel stärker die Acidität als es dem σ-Konstanten entspricht:



deshalb wurden für diese Fälle σ⁻-Konstanten eingeführt.

ii) +M-Substituenten begünstigen Reaktionen mit einem positivem Reaktionszentrum (mit Carbeniumcharakter) stärker als es den σ -Werten entspricht $\Rightarrow \sigma^+$
 σ^+ gibt dann die zusätzliche Stabilisierung des positivierten Reaktionszentrums wieder

z.B.: S_N1 -Reaktion substituiertes Cyclohexanone:



Die σ_x^+ -Werte sind besonders wichtig, da sie auf die elektrophilen aromatische Substitutionen angewandt werden können; sie sind ein Maß dafür, wie σ , ρ -divergierend der betreffende Substituent X ist.

Die σ , σ^- und σ^+ Werte für m-Substituenten sind praktisch identisch da hier keine nennenswerte konjugative Elektronenwechselwirkung (Mesomerie) möglich ist.

- $\Rightarrow \sigma_m$ ist allein ein Maß für den Induktionseffekt des Substituenten
- σ_p ist Maß für I und M-Effekt
- $\Rightarrow \sigma_p - \sigma_m$ ist Maß für den mesomeren Effekt eines Substituenten an einem Aromaten.

Da aber m-Substituenten das Reaktionszentrum noch etwas indirekt konjugativ beeinflussen gelangt man zu folgenden Formeln:

- σ_I Anteil von σ durch I-Effekt
- σ_R Anteil von σ durch M-Effekt

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$$

$$\sigma_m = \sigma_I + \frac{1}{3} \sigma_R$$

Literatur:

- 1) Louis Black Hammett
Physical. org. Chemi S 345-384
1977 Verlag Chemie, Weinheim (OR, 350, 32)
- 2) Ivan Ernest
Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen S 57-70
1972 Springer, New York (OR, 350, 29)
- 3) H.G.O. Becker
Elektronen theori org. chem. Reaktionen S 81-98
1975, Henry Deutsch, Zürich (OR, 350, 47)
- 4) Organikum S 186-192
1977, Berlin
- 5) Försterling/Kuhn
Physical. Chemie in Experimenten S 237-241
1977, Verlag Chemie, Weinheim
- 6) Morrison and Boyd
Organic Chemistry S 594-607
1978, Allyn and Bacon Inc., Boston

