

Vatnsrof og hvötun (*hydrolysis* og *catalysis*) - Sérkennilegur ruglingur á notkun þessara grundvallarhugtaka í alþjóðlegum fræðiritum

Sigþór Pétursson

Háskólanum á Akureyri

Vefútgáfa: 21. des. 2011

Ágrip – Greinin fjallar um það sem teljast verður misnotkun á orðum yfir algeng hugtök í efnafræði, þ.e. vatnsrof og hvötun (*hydrolysis* og *catalysis*). Klofnun edikssýruestersins í aspirini eða acetylsalicylic acid er notað sem dæmi, en þetta gerist með mismunandi hvarfgangi við mismunandi sýrustig. Fjallað er um ófullnægjandi og villandi umfjöllun um og skilgreiningar á þessum hugtökum í mörgum viðurkenndum handbókum og kennslubókum í efnafræði.

Lykilorð: Esterar; hvötun; vatnsrof.

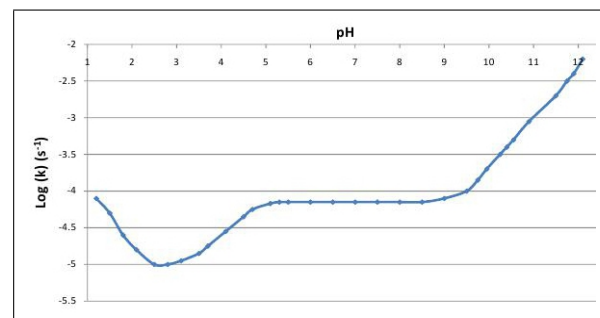
1. Inngangur

Í þessari grein verður fjallað um sérkennilega ónákvæmni og misnotkun á tveimur grundvallarhugtökum í efnafræði, þ.e. vatnsrof og hvötun eða hydrolysis og catalysis. Þær heimildir sem vitnað verður í eru ýmist alþjóðleg fræðirit eða kennslubækur framleiddar fyrir alþjóðlegan markað.

Lítum fyrst á grein eftir Peter nokkurn Marrs sem birtist í Journal of Chemical Education árið 2004 [1]. Í þessari grein kynnir hann skemmtilegt hópverkefni sem tekur fyrir áhrif sýrustigs á hvarfhraða „vatnsrofs“ aspirins (acetylsalicylic acid). Klofnun asetylesters aspirins við mismunandi sýrustig er áhuga-verð, en þetta hvarf var rannsakað á 6. og 7. áratug síðustu aldar af Edwards og síðar Garrett [2-4]. Báðir þessir fræðimenn fundu að yfir mjög vítt pH bil, frá u.þ.b. 4 til yfir 8, var hvarfhraðinn óháður pH og miklu hærri en í mjög súrri lausn í kringum pH 2. Í enn basískari lausn eykst klofnunarhraði estersins aftur eins og hann gerir í mjög súrri lausn. Fræðileg skýring á þessu fyrirbrigði er sú, að mjög virk innansameindar basahvötun (intramolecular general base catalysis) sem er til komin vegna nálægðar karboxylhóps salisylsýrunnar við asetathópinn (sjá t.d. mynd 3). Verkefni Marrs, sem hugsað er fyrir byrjendur í háskólanámi, byggir á þessum eldri niðurstöðum.

Niðurstöður verkefnisins sýna hvernig klofnunarhraðinn minnkar við það að fara frá yfirgnæfandi innansameindar basahvötun við pH um 4 niður í mjög súra lausn við pH 2. Í enn þá súrari lausn við pH 2 til 1 tekur við venjuleg sýruhvötun og hvarfhraðinn eykst eins og vænta mætti (sjá mynd 1).

Skýringin á hækkandi hvarfhraða með hækkandi styrk H^+ þar sem sýruhvataða hvarfið ræður ríkjum (pH 2 til 1) er auðskilin. Þetta er ekki alveg hliðstætt við það sem er að gerast við sterkar basískar aðstæður fyrir ofan pH 8. Marrs ræðir þær niðurstöður sem sýndar eru á mynd 1 sem annars vegar sýru- og hins vegar basahvötun hvarfsins. Án þess að fara



Mynd 1. Áhrif sýrustigs á klofnunarhraða asetatesters aspirins í vatnslausn.

of ítarlega í gegnum grein Marrs, þá hagar hann því svo til að athuganimar við þessi mismunandi pH gildi eru gerðar í bufferlausnum. Þar sem um hvata er að ræða er engin breyting á styrk H^+ eða OH^- og hvarfið hegðar sér eins og „pseudo“ fyrstu gráðu hvarf vegna þess að styrkur hvatans breytist ekki. Fyrir ofan pH 8 tekur við magnbundið (stoichiometric) hvarf hydroxíðjónarinnar. Hydroxíðjónin er ekki hvati en eftir því sem styrkur hennar eykst, eykst hvarfhraðinn og hvarfið sýnir „pseudo“ fyrstu gráðu hegðun vegna buffer lausnarinnar þrátt fyrir að OH^- jónirnar séu að eyðast. Með öðrum orðum, mólstyrkur OH^- er mjög stór samanborið við magn OH^- sem hvarfast hverju sinni við ákvörðun hvarfhraðafastans. Eins og þegar hefur komið fram, er eðlilegt að tala um sýruhvatað vatnsrof við lágt pH, en við hátt pH er alls ekki um hvötun að ræða og það má deila um hvort kalla eigi hvarfið sem þar á sér stað vatnsrof, en komið verður að því síðar.

Eftir lestur þessarar greinar Marrs fannst höfundur þessarar greinar ástæða til þess að rifja upp hvernig handbækur og kennslubækur skilgreina þessi vel þekktu hugtök, þ.e. hvötun (*catalysis*) og vatnsrof (*hydrolysis*). Við þessa athugun kom í ljós sérkennilegur hugtakaruglingur og ósamkvæmni sem hér er gert að umræðuefni. Misnotkun þessara grundvallarhugtaka í kennslubókum í almennt og lífrænni efnafræði sem hefur viðgengist í áratugi og heilar kynslóðir efnafræðinga hafa verið aldar upp við, hafa án efa valdið heilabrotum og ruglingi sem fyllsta ástæða er til að binda endi á.

1.1. Umræða

Lítum fyrst á hugtakið hvötun (*catalysis*). Skilgreiningu á þessu hugtaki má finna í flestum almennum og eðlisfræðilegum efnafræðibókum: „Hvati er efni sem eykur hvarfhraða efnahvarfs án þess að eyðast við hvarfið“ (*a catalyst is a substance that increases the rate of a chemical reaction without being consumed in the overall process*) [5]. Klofnun asetatesters aspiríns er ágætis dæmi til þess að ræða hvötunarhugtakið. Lítum á mynd 2 sem sýnir sýruhvatað vatnsrof esters. Þetta er sýnt hér fyrir almennt sýruhvatað vatnsrof esters.

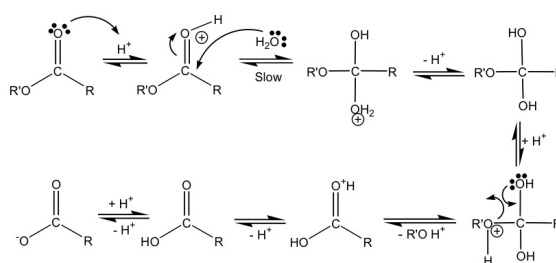
Hydroniumjónin, $H^+(aq)$, er hvati sem binst karbonyl súrefninu og eykur rafsækni karbonyl kolefnisins sem hvarfast þar af leiðandi frekar við vatn en ef hvatinn væri ekki til staðar. H^+ losnar í skrefi

3 en binst aftur við $R'-O$ en losnar enn tveimur skrefum síðar. Þar sem hraðatakmarkandi skrefið er hvarf vatnssameindarinnar eftir upprunalegu prótunina er ljóst að hvarfhraðinn eykst með hækkandi styrk hydroniumjónarinnar en hvarfgangurinn í heild sýnir að hún eyðist ekki við hvarfið og $H^+(aq)$ fullnægir þess vegna skilgreiningunni á hvata.

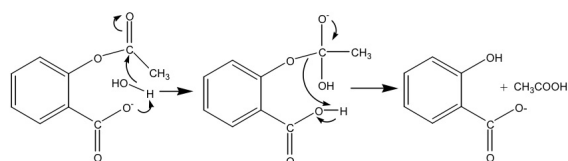
Innsameindarhvötun getur verið mjög áhrifarík eins og línuritið á mynd 1 sýnir svo greinilega. Hvarfgangurinn fyrir vatnsrof asperíns við aðstæður þar sem innsameindarhvötun er ráðandi er sýnd á mynd 3. Fersht hefur rætt þessa tegund hvötunar, en hvatinn er sjálfur hluti af sameindinni sem hvarfast [6,7].

Annað er hins vegar uppi á teningnum við hátt pH. Hér er það hydroxíðjónin, $OH^-(aq)$, sem hvarfast í kjarnasæknu hvarfi við karbonyl kolefnið eins og sýnt er á mynd 4. Þetta hvarf er oft kallað sápun esters. Hydroxíðjónin er sterkur kjarnasækir sem hvarfast í hraðatakmarkandi skrefinu. Hvarfhraði sápunarinnar eykst þess vegna með hækkandi styrk hydroxíðjónarinnar, en hún er ekki hvati enda eyðist hún við hvarfið eins og hvarfgangurinn sýnir greinilega.

Flestir kennarar sem fjallað hafa um efnafræði estera við nemendur sína hafa mjög líklega lagt áherslu á að við sýruhvötun nægir lítill styrkur sýrunnar þar sem hún, sem hvati, eyðist ekki við hvarfið. Vatnið er hið magnbundna hvarfefni en sýran er hvati. Hins vegar þurfum við a.m.k. jafngildi hydroxíðjónarinnar við sápun esters, vegna þess að hún eyðist við hvarfið. Við sápunina kemur karboxylatjón, $RCOO^-$ í stað hydroxíðjónarinnar. Karboxylatjónin hefur basaeiginleika og gæti haft almenn basahvatandi áhrif (general base catalyst) en þessi áhrif væru margfalt minni og af annarri stærðargráðu en áhrif hydroxíðjónarinnar. Þar sem sameindin býður upp á innsameindarhvötun geta þessi áhrif þó verið mikil eins og þegar hefur verið rætt.



Mynd 2. Sýruhvatað vatnsrof esters.



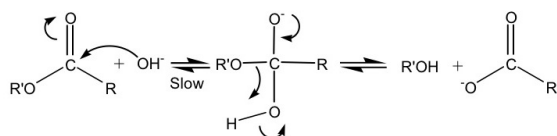
Mynd 3. Innansameindarhvötun við vatnsrof aspiríns eða acetylsalicylic acid.

Hugtakið vatnsrof (*hydrolysis*) er svo algengt að það er varla ofsagt að allir framhalds- eða háskóla-kennarar í efnafræði telji sig vita við hvað er átt með þessu orði, en slíkur skilningur verður að styðjast við skýra skilgreiningu á hugtakinu. Það sérkennilega er að við athugun á skilgreiningu á þessu hugtaki í handbókum og alþjóðlega viðurkenndum kennslubókum, kemur í ljós að skilgreiningar á orðinu „hydrolysis“ virðast alls ekki vera á hreinu og skilgreiningunum fylgja oft dæmi sem eru alls ekki almenns eðlis. Nokkur munur virðast líka vera á því hvernig bækur í almennri efnafræði annars vegar og bækur um lífræna efnafræði hins vegar fjalla um þetta grundvallarhugtak. Það verður að teljast óviðunandi að slíkur munur sé til staðar.

Lítum þá á nokkur dæmi um það hvernig viðurkenndar fræðibækur skilgreina vatnsrof (*hydrolysis*).

1. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edn., 2003/2004. „*Hydrolysis: A reaction occurring in water in which a chemical bond is cleaved and a new bond formed with the oxygen atom of water*“. Um þetta má segja: Samkvæmt þessu er hið vel þekktu hvarf ammóníaks við vatn, $\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$, ekki vatnsrof.

2. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 14th Edn. Revised by Richard S. Lewis, Sr., Wiley & Sons, USA, 2001. „*Hydrolysis: A chemical reaction in which water reacts with another substance to form two more new substances. This involves ionization of the water molecule as well as splitting of the*



Mynd 4. Sápun esters; hydroxíðjónin hvarfast í skrefi 1 og endurmyndast ekki síðar. Hér er ekki um hvötun að ræða.

compound hydrolyzed ...“ Athugasemd 1 á einnig við hér. Hluti af vandamálinu virðist vera það, að beina athyglinni að efninu sem vatnið hvarfast við frekar en að vatninu sjálfu eins og rætt verður síðar.

3. *Concise Chemical and Technical Dictionary*, Bennett, H., Ed., Edward Arnold, USA, 1986, „*Hydrolysis: Reaction of a salt with water to form an acid and base; decomposition of organic compounds by interaction with water, either in the cold or on heating alone or in the presence of acids or alkalis*“. Um þetta má segja: Þessar skilgreiningar lýsa tveimur algengustu tegundum vatnsrofs. Athugasemdirnar í seinni hluta 2 gilda um þetta líka.

4. Stilberberg, M. S, Chemistry, 4th Edn., McGraw Hill, USA, 2006, Glossary, „*Hydrolysis: Cleaving a molecule by reaction with water, in which one part of the molecule bonds to the water OH and the other to the water H*“. Athugasemdirnar í 1 gilda hér líka.

5. Moore, Stanitski and Jurs, *Chemistry - The Molecular Science*, Glossary p. G.5: hydrolysis is „*a reaction in which a bond is broken by a reaction with a water molecule and the H and OH of the water add to the atoms of the broken bond*“. Athugasemdirnar í 1 gilda hér líka.

6. Mortimer, C. E., Chemistry, 6th Edn., Wadsworth, Inc., USA, 1986. Glossary, p. 894, „*A reaction of a cation or an anion with water that affects the pH*“. Um þetta má segja: Þessi skilgreining einskorðar sig við vatnsrof sem jónir valda.

7. Averill, B.; Eldredge, P., Chemistry, Principles, Patterns, and Applications, Pearson/Benjamin Cummings, California, 2007, p. 735. Eftir nokkra umræðu um daufa basa og vötnun málmjóna og vatnsrof sem þetta veldur eins og til dæmis lækkunar pH vegna Al^{3+} jónarinnar, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(aq) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(aq) + \text{H}^+(aq)$, halda höfundar áfram með eftirfarandi texta: „*Reactions such as those discussed in this section, in which a salt reacts with water to give an acidic or basic solution, are often called hydrolysis reactions. The use of a separate name for this type of reaction is unfortunate because it suggests that they are somehow different. In fact, hydrolysis reactions are just acid-base reactions in which the acid is a cation or the base is an anion; they obey the same principles and rules as all other acid-base reactions*“. Um þetta má segja að höfundar takmarka sig við hegðun jóna í lausn fremur

en að beina huganum að grundvallareiginleikum vatnsrofs, sem er *lysis* (eða klofningur) vatns, ekki klofnun annars efnis með vatni, þó það gerist oft í vatnsrofskvörfum.

8. Oxtoby, D. W.; Nachtrieb, N. H., Principles of Modern Chemistry, 2nd Edn., Saunders, 1990, Glossary/Index, p. I-12, „*The reaction of a substance with water; in particular, the reaction of an ion in which the pH of the water changes from 7*“. Hér má segja: Þetta er rétt skýring á því sem gerist við vatnsrof.

9. Moeller, T; Bailer, Jr., J. C.; Kleinberg, J.; Guss, C. O.; Castellion, M. E.; Metz, C., Glossary of Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis, 3rd Edn., Harcourt Brace Javanovich, USA 1984, „*Hydrolysis: a general term for reactions in which the water molecule is split*“. Hér er komin skilgreining sem höfundur þessarar greinar getur sætt sig við, með þeirri viðbót þó, að hér er um misgengan (heterolytic) klofning vetnis-súrefnis tengisins að ræða (sjá síðar).

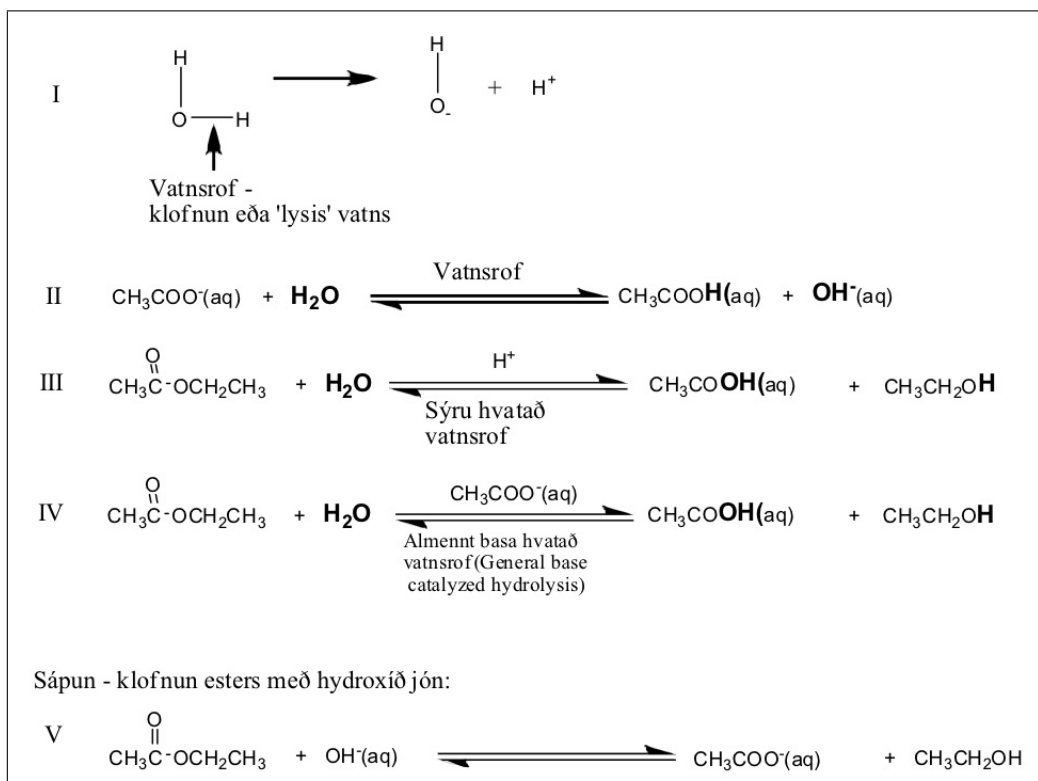
Það hefur þegar komið fram að efnafræðingar þekkja vel orðið vatnsrof eins og það er notað í lífrænni efnafræði um klofnun estera, amíða, asetala og anhydríða vegna hvarfs við vatn. Hér væri þó eðlilegra að ræða um klofnun vatnsins vegna hvarfa við þessi efni. Í ólífrænni efnafræði er auk þess talað um vatnsrof þegar anjónir daufra sýra hvarfast við vatn og valda því að slíkar lausnir eru basískar ($\text{pH} > 7$) og einnig eru sýrueiginleikar vatnslausna margra málmjóna skýrðar vegna vatnsrofs sem þessar jónir valda. Hér er nokkuð ljóst að um klofnun vatnsins er að ræða (*vatnsrof, hydrolysis*). Við hljótum að spyrja: er eitthvað sameiginlegt öllum þessum kvörfum sem réttlætir það að nota sama orðið um þau öll? Svarið er augljóst og hefur þegar komið fram: *öll þessi kvörf fela í sér klofnun (lysis) á vatni*. Niðurstaðan er þess vegna sú, að efnafræðingar ættu að halda sér við það sem höfundur lítur á sem bókstaflega merkingu orðsins vatnsrof (*hydrolysis*). Orðið *lysis* er ef til vill tamarara lífefnafræðingum en efnafræðingum, en þetta orð myndar seinni hluta orðsins *hydrolysis*. Samkvæmt Wikipediu kemur orðið *lysis* úr Gríska orðinu *λυσις, lysis* leitt af *luein*, sem þýðir að skilja að eða kljúfa í sundur. Fyrri hluti orðsins „*hydro*“ vísar til vatns. Efnafræðingar ættu þess vegna að halda sér við bókstaflegu merkinguna á orðinu *hydrolysis*, þ.e. að kljúfa vatn (misgengt); H^+ klofnar frá OH^- ekki H^\bullet frá $\bullet\text{OH}$ eins og sýnt er á breytingu I á mynd 5. Önnur dæmi

um vatnsrof eru sýnd á efnahvörfum II til IV. Í III og IV er ester klofningur í tvo hluta en orðið vatnsrof vísar til klofnunar vatnsins, en það má líta svo á að annar hluti þess, H^+ , lendi á alkóhól hluta estersins á meðan hinn hlutinn, OH^- , tengist asyl hluta estersins. Dæmi V á mynd 5 er ekki vatnsrof þrátt fyrir það að ester sé rofinn í vatnslausn. Það myndi án efa draga úr þeim ruglingi sem er greinilega til staðar í mörgum lífrænum efnafræðibókum ef þetta hvarf væri kallað esterrof frekar en vatnsrof. Notkun gamla orðsins „sápun“ er í góðu lagi fyrir þetta hvarf þó það orð sé upprunnið í niðurbroti fitusýruestera eins og koma fyrir í náttúrulegri fitu.

Sú staðreynd er vel þekkt og margar kennslubækur sýna það, að eftir kjarnasækið hvarf hydroxíðjónarinnar, OH^- , við ester losnar frá mjög basísk og kjarnasækin alkoxíðjón, RO^- , sem gæti fjarlægð prótónu frá vatni og endurmyndað hydroxíðjónina. Slíkt skref væri vatnsrof og hydroxíðjónin hefði þar með endurmyndast. Þetta gerist að sjálfsögðu ekki, vegna þess að karboxylsýran sem var að myndast við klofnun estersins hefur miklu súrari prótónu sem hvarfast við alkoxíðjónina. Þetta gefur karboxylatjón, RCOO^- , sem er miklu daufari basi eins og fyrr er rætt.

Það fer ekki á milli mála að það er verulegur ruglingur á framsetningu þessara tveggja hugtaka, hvötun (*catalysis*) og vatnsrof (*hydrolysis*) í fræðiritum í efnafræði, sérstaklega í kennslubókum í lífrænni efnafræði. Höfundur hefur farið í gegnum margar af þessum bókum og hefur enn ekki fundið bók sem, að hans áliti, fjallar á ásættanlegan hátt um bæði hugtökin og sumar mistúlka þau bæði. Dæmi um þessar bækur eru eftirfarandi:

I. Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 6th edn., bls. 773 [8]. Þessi bók eins og flestar aðrar allar ekki um basa hvatað vatnsrof estera, en hún segir „base promotes the *hydrolysis* of the ester“. Þessi bók er orðin nokkuð gömul núna, en það er eftirtektarvert að þessi, að flestu leyti, ágæta og virta bók leggur sérstaka áherslu á það sem líta má á sem misnotkun orðsins „*hydrolysis*“. Á blaðsíðu 775 þar sem fjallað er um rannsóknir Benders segir að hann hafi fundið að: „the ester was undergoing not only hydrolysis (sem er ekki vatnsrof samkvæmt þeim hugmyndum sem settar eru fram hér) but also exchange of its 18O for ordinary oxygen from the solvent (sem er einmitt vegna vatnsrofs með milliefninu $\text{RC}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)^{-18}\text{O}^-$)“

**Mynd 5.** Vatnsrof og klofnun esters með hydroxíðjón.

[7]. Hvarfgangurinn er sýndur á mynd 6 með leiðrétt-
ingum höfundar þessarar greinar.

II. Í Solomons og Fryhle, *Organic Chemistry*, 8th Edn., blaðsíðu 835, er einnig rætt um „base promoted hydrolysis“ sem getur aðeins þýtt, að basinn valdi hvarfi vatnsins við esterinn. Hvarfgangurinn er síðan sýndur en þar sést greinilega að vatnið kemur ekki beint við sögu í hvarfinu, nema sem leysir [9].

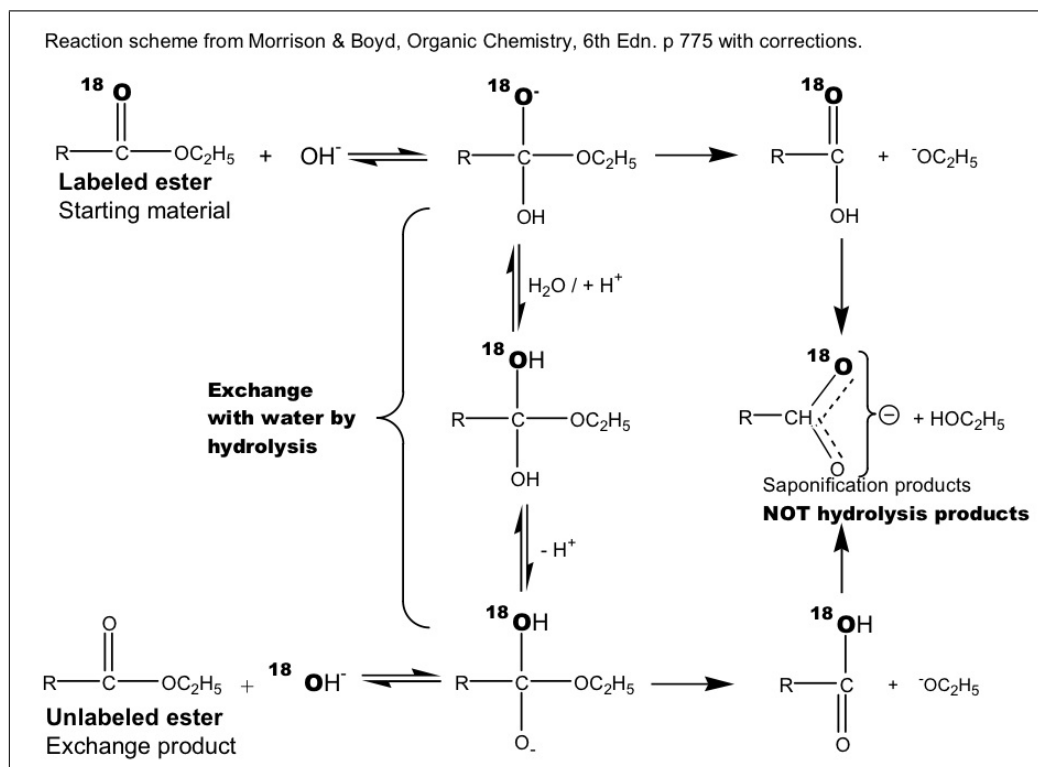
III. Önnur viðurkennd kennslubók er *Organic Chemistry*, 6th Edn. eftir John McMurry. Hún fjallar um klofnun estera á blaðsíðu 791. Bókin bendir réttilega á að hvarf basa við estera sé kallað sápun, en kallar þetta ranglega vatnsrof (*hydrolysis*). Hvarfgangurinn er líka sýndur hér þar sem kemur greinilega fram að vatnsrof kemur ekki við sögu. Síðar eða á blaðsíðu 792 er fjallað um „acidic hydrolysis“ á esterum, þar sem svo virðist sem höfundur forðist notkun orðsins hvötun (*catalysis*), en í texta við skýringarmyndina er talað um „acid-catalyzed ester hydrolysis“ [10].

IV. Í *Organic Chemistry* eftir Beyer and Walter (ensk þýðing eftir Douglas Lloyd) er talað um bæði „acid and *alkali hydrolysis*“ estera á bls. 258. Hvarfgangurinn er líka sýndur hér og það virðist augljóst að ekki er um vatnsrof að ræða [11].

V. *Principles of Organic Synthesis*, 3rd Edn. eftir Norman og Coxon ræðir vatnsrof estera á bls. 114, þar sem það er tekið fram að „... hydrolysis can also be catalyzed by acids ...“ (auk hvötunar með basa, OH⁻!) [12].

VI. Finar er höfundur tveggja binda rits um *Organic Chemistry*, 6th Edn. Á blaðsíðu 248 í fyrra bindinu hefst umfjöllun um efnahvörf estera. Finar sneiðir hjá notkun orðalagsins „base catalysis“ en hann talar um „*alkaline hydrolysis*“ og leggur áherslu á árás hydroxíðjónarinnar á esterinn. Hér er líka greinilegt að ekki er um „*lysis*“ vatns að ræða [13].

VII. March hefur samið mikinn doðrant sem kallast *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edn. Hann hefur umfjöllun sína um „ester hydrolysis“ á bls. 469 [14]. Hann byrjar á því að segja að „Ester hydrolysis



Mynd 6. Leiðrétting á hvarfgangi úr Morrison & Boyd, Organic Chemistry, 6th Edn.

is usually catalyzed by acids or bases“. Á töflu 10.14 á bls. 471 flokkar hann átta mismunandi tegundir vatnsrofs estera samkvæmt Ingold, fjórar tegundir „acid catalysis“ og fjórar tegundir „base catalysis“ [15]. Þessar fjórar tegundir sýru hvötuðu hvarfa byrja allar á próton súrefnis karbónylhóps estersins eða súrefnis alkóhól hluta hans. Í öllum tilfellum losnar prótóna aftur. Hér er greinilega um hvötun að ræða. Hinar fjórar tegundir „base catalyzed“ hvarfganga sýna allar hvarf við hydroxíðjónina en losun OH^- kemur aldrei fyrir. Þetta er ekki hvötun heldur er hydroxíðjónin magnbundið hvarfefni.

Margar nýlegar lífrænar efnafræðibækur leggja áherslu á það að sápun er ekki dæmi um basa hvötun. Það má þess vegna reikna með því að efnafræðingar muni ekki almennt vera ósáttir við þann hluta þessarar greinar. Nokkrar af þessum bókum eru í Töflu 1 fyrir neðan.

Það má vera að sá skilningur sem höfundur þessarar greinar leggur í orðið vatnsrof (*hydrolysis*) sé umdeildari en það sem sagt er um „basahvatað“ vatnsrof. Það er hins vegar trú höfundar að sá losarabrag-

ur sem er á skilgreiningu þessa hugtaks valdi ruglingi og sé óviðunandi. Eftirfarandi skilgreining á orðinu hydrolysis, sem er nálægt því sem sett er fram í riti 9 fyrir ofan, er þess vegna þessi: Vatnsrof er klofningur vatns í misgengu efnahvarfi (*Hydrolysis is the splitting of water by the heterolytic cleavage of one of the O-H bonds*). Samkvæmt þessari skilgreiningu er sápun esters ekki vatnsrof, heldur kjarnasækin árás hydroxíðjónarinnar á asylhóp esters sem leiðir til klofnunar estersins.

1.2. Niðurlag

Það verður að teljast eðlileg krafa, að kennslubækur í efnafræði og greinar í viðurkenndum fræðiritum, sem heilu kynslóðirnar af uppvaxandi efnafræðingum og kennarar þeirra nota, innihaldi ekki óskýra og jafnvel ranga notkun grundvallarhugtaka eins og þeirra sem hér er fjallað um. Höfundur þessarar greinar telur litlar líkur á því að það verði umdeilt að kalla það ekki basa hvötun þegar esterar eru klofnir í hydroxíðvatnslaun (sápun), en eins og rætt er um í greininni

Tafla 1. Nokkrar bækur sem leggja áherslu á að sápun sé ekki dæmi um basa hvötun.

1.	Weiniger, S. J.; Stermitz, F. R., <i>Organic Chemistry</i> , AP, USA, 1984.
2.	Carey, F. A., <i>Organic Chemistry</i> , 6th Edn., McGraw Hill, USA, 2006.
3.	Ouellette, R. J.; Rawn, J. D., <i>Organic Chemistry</i> , Prentice Hall, USA, 1996.
4.	Pine, S. H., <i>Organic Chemistry</i> , 5th Edn., W. W. Norton & Co. Inc., USA, 2005.
5.	Sorrell, T. N., <i>Organic Chemistry</i> , 2nd Edn., University Science Books, California, 2006.
6.	Vollhardt, K. P. C.; Schore, N.E., <i>Organic Chemistry, Structure and Function</i> , 4th Edn., Freeman & Co. NY, 2003.

er hér um magnbundið hvarf að ræða og nákvæmlega sami fjöldi OH⁻ jóna eyðist og estertengin sem rofin eru. Miðað við bókstaflega merkingu orðsins vatnsrof (*hydrolysis*) er líka vafasamt að nota þetta yfir það sem gerist við sápun estera. Það má vissulega benda á að kynslóðir efnafræðinga hafa lagt ákveðinn skilning í orðið vatnsrof (*hydrolysis*), sem ástæðulaust sé að hrófla við, en á móti kemur að slíkt grundvallarhugtak í efnafræði hlýtur að eiga að styðjast við ófrávikjanlega skilgreiningu en það virðist alls ekki vera tilfellið í dag.

Summary: The paper discusses what is considered to be misuse of two familiar chemical words, namely *hydrolysis* and *catalysis* in the chemical literature. The splitting of the acetate ester linkage in acetylsalicylic acid or aspirin which happens with different mechanisms according to the pH of the solution is used as an example. Many examples of unsatisfactory and misleading use of these familiar words in respected handbooks and textbooks in chemistry are given.

Keywords: Esters; catalysis; hydrolysis.

Heimildir

- [1] Marrs, Peter S. J. (2004), *Chem. Educ.* 81, 870-873.
 [2] Edwards, L. J., J. (1950), *Trans. Faraday Soc.*, 46, 723-735.

- [3] Edwards, L. J., J. (1952), *Trans. Faraday Soc.*, 48,696-699.
 [4] Garrett, E. R. (1957), *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3401-3408.
 [5] Moore, J. W., Stanitski, C. L., Jurs, P. C., (2005), *Chemistry - The Molecular Science*, 2nd Edition, p. 548, Thomson Learning, Inc, USA.
 [6] Fersht, A. R. (1985), *Enzyme Structure and Mechanism*, 2nd Edn. P.57, Freeman & Co. NY.
 [7] Fersht, A. R., Kirby, A. J. (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4857-4863.
 [8] Morrison, R.T. and Boyd, R.N. (1992), *Organic Chemistry*, 6th Edn., Prentice Hall, USA.
 [9] Solomons, T.W.G. and Fryhle, C. B. (1976), *Organic Chemistry*, 8th Edn., John Wiley & Sons, Inc., USA.
 [10] McMurry, J. (2003), *Organic Chemistry*, 6th Edn., Brooks/Cole, Publishing Co., USA.
 [11] Beyer, H. and Walter, W. (1997), *Organic Chemistry*, (translation of Lehrbuch der Organischen Chemie, 2nd Edn. by Douglas Lloyd), Albion Publishing Ltd., Chichester, UK.
 [12] Norman, R.O.C. and Coxon, J. M. (1993), *Principles of Organic Synthesis*, 3rd Edn., Chapman and Hall, London.
 [13] Finar, I.L. (1973), *Organic Chemistry*, 6th Edn., Longman, London.
 [14] March, J. (2001), *Advanced Organic Chemistry*, 5th Edn., John Wiley & Sons, Inc., USA.
 [15] Ingold, C. K. (1969), *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd edn., Cornell University Press, NY, p 1129.

Sigþór Pétursson
 Háskólanum á Akureyri
 600 Akureyri
 sigthor@unak.is
 Móttekin: 03.01.2011