

LA CINÉTICA DE LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ES DE SEGUNDO ORDEN CON RESPECTO AL ALCOHOL

Maynor Arias-Carrillo^{1}, Isaac Céspedes-Camacho, Daniel Fatjó-Rojas*

1. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 2060 Costa Rica

Recibido: 28 de febrero, 2006; aceptado: 1 de diciembre, 2006

Abstract

Esterification of carboxylic acids with alcohols is considered as $A_{AC}2$ type reaction. The specific rate of esterification of acetic acid with methanol, in mixtures of acetonitrile-methanol showed a quadratic dependence on the alcohol concentration. This second order dependence suggests a general base catalyzed mechanism analogous to the $[H_2O]^2$ kinetic dependence observed in the acid-catalyzed hydrolysis of carboxylic esters, in highly aqueous media.

Keywords: esterification, kinetic order.

Palabras claves: esterificación, orden cinético.

I. Introducción

La esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes (síntesis de Fischer) ocurre con un grado moderado de espontaneidad intrínseca, en un amplio ámbito de temperaturas (valores de K_{eq} entre 1 y 5) [1]:

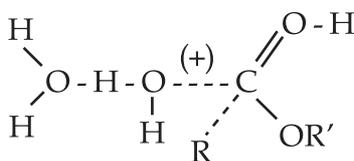


Esta reacción requiere catálisis ácida específica y se considera que ocurre por medio de un mecanismo $A_{AC}2$ [2].

La reacción inversa (hidrólisis de ésteres) muestra una cinética de primer orden respecto al éster y al ácido catalizador, respectivamente. La ecuación de velocidad incluye dependencia cuadrática con respecto al agua [2]. La interpretación molecular señala la formación de un complejo de transición (TS) en el cual una molécula de agua se une al éster protonado, con la asistencia catalítica de una segunda molécula de agua que actúa como base general:

*email: maynorarias@gmail.com

1. Dirección actual: Florex Productos de Limpieza S. A. Apdo. 377, San Ramón, 4250 Costa Rica.



La posibilidad de considerar la descomposición del intermediario tetraédrico como paso determinante de la velocidad de reacción se desecha, pues los ortoésteres experimentan hidrólisis ácida con velocidades más altas que las observadas para ésteres carboxílicos. La constante de velocidad de segundo orden para la hidrólisis de acetato de etilo a 25 °C es del orden de $10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, mientras que la hidrólisis ácida de ortoacetato de etilo es del orden de $10^4 \text{ s}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [2]. Este tipo de catálisis básica general del agua se considera también válida en la hidrólisis neutra de ésteres carboxílicos [3].

El mismo tipo de mecanismo general ha sido también propuesto para la saponificación [4]. En este caso, el ión hidróxido parece actuar no como nucleófilo sino como base general.

Debido a que la hidrólisis de ésteres es la reacción inversa de la esterificación de los ácidos carboxílicos, se ha supuesto que ambos mecanismos son similares ya que opera el mismo mecanismo de catálisis básica general en el paso determinante de la reacción [2, 5]. Sin embargo, hasta el momento no hay evidencia directa [2]. De esta forma, creemos como hipótesis que la esterificación de ácidos carboxílicos involucra la acción de dos moléculas de alcohol, de manera análoga al proceso de hidrólisis ácida indicado anteriormente.

En este artículo se muestran los resultados obtenidos en la determinación del orden cinético con respecto al alcohol, para la esterificación de ácido acético con metanol catalizada por H_2SO_4 a 30,0 °C, en mezclas de metanol y acetonitrilo.

II. Sección experimental

Las corridas cinéticas se llevaron a cabo usando mezclas de metanol (Anachemia) y acetonitrilo (Merck), con concentraciones del alcohol $7,18 \text{ mol dm}^{-3}$, $9,16 \text{ mol dm}^{-3}$, $11,98 \text{ mol dm}^{-3}$, $13,98 \text{ mol dm}^{-3}$, $18,64 \text{ mol dm}^{-3}$ y metanol puro ($23,95 \text{ mol dm}^{-3}$).

Las mezclas de reacción se prepararon *in situ* en frascos de Erlenmeyer con tapón esmerilado. Las mezclas contenían también ácido sulfúrico previamente disuelto en metanol, de manera que la concentración total fue de $0,0753 \text{ mol dm}^{-3}$.

Cada corrida se hizo mezclando $3,00 \text{ cm}^3$ de ácido acético glacial con $50,00 \text{ cm}^3$ de la correspondiente mezcla a 30,0°C. La determinación del ácido acético residual a diferentes tiempos se realizó por valoración con NaOH decimolar y fenolftaleína, en porciones alícuotas de $3,00 \text{ cm}^3$. Cada corrida se hizo por triplicado.

La determinación del orden cinético se hizo correlacionando los valores de logaritmo de la velocidad inicial de reacción (v_0), con los correspondientes valores de logaritmo de la concentración de metanol [6].

Los valores de v_0 se obtuvieron por medio de un ajuste cuadrático de la concentración de éster formado, en función del tiempo de reacción durante los primeros 75 minutos de reacción:

$$v_0 = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d[\text{Éster}]}{dt} \quad (1)$$

III. Discusión y resultados

La Figura 1 muestra el avance de reacción, para una concentración inicial de metanol de $7,18 \text{ mol dm}^{-3}$. La línea corresponde al ajuste cuadrático en función del tiempo de reacción.

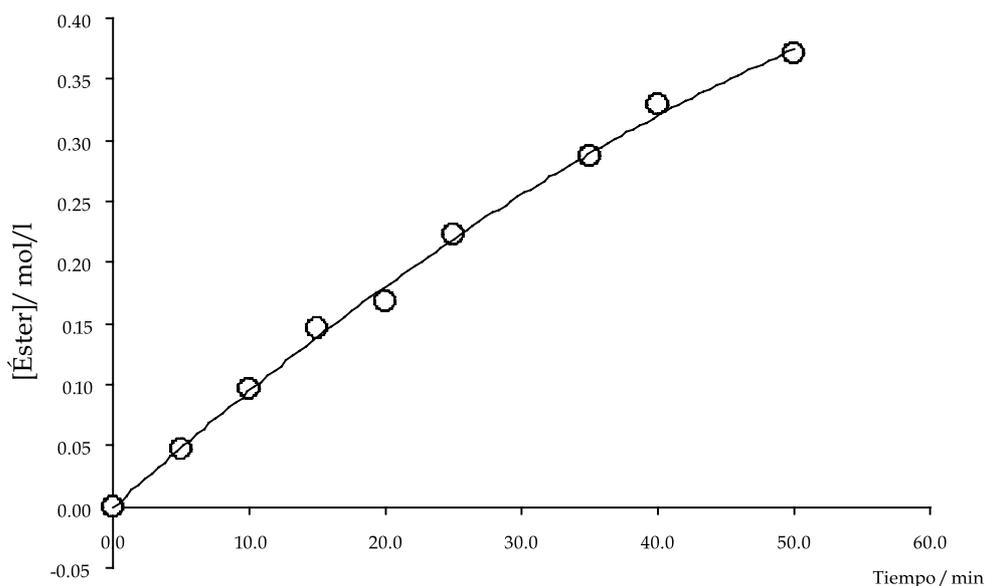


Figura 1. Concentración de éster formado en la esterificación de ácido acético con metanol $7,18 \text{ M}$ en acetonitrilo a $30,0^\circ\text{C}$

Primero se aseguró la calidad de los datos, puesto que las concentraciones de metanol son limitadas y el aumento significativo de la concentración de agua favorece la reacción inversa. Para el caso mostrado en la Figura 1, en los primeros 75 minutos y con un 51 por ciento de conversión se obtiene un $r^2 = 0,998$ (t de Student=547, $p < 0,001$) y $v_0 = 0,0120 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

En el análisis numérico realizado con los datos hasta 35 minutos y 32 por ciento de conversión, se obtiene un $r^2 = 0,997$ (t de Student = 446, $p < 0,001$) y $v_0 = 0,0122$ mol dm⁻³ min⁻¹. La diferencia entre estos dos valores de v_0 de 1,7 por ciento es menor a la incertidumbre promedio de 8 por ciento en las velocidades iniciales de reacción. (Ver Cuadro 1).

Este resultado indica que para conversiones de alrededor de 40 por ciento, no se espera contribución significativa de la reacción inversa a la cinética de reacción.

En el Cuadro 1 se muestran las velocidades iniciales medidas en las diferentes mezclas de reacción.

CUADRO 1.
VELOCIDADES INICIALES DE LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL
A 30,0 °C, EN MEZCLAS METANOL-ACETONITRILO. [H₂SO₄] = 0,0376 mol dm⁻³.

[MeOH] ₀ / mol dm ⁻³	10 ⁴ v ₀ / mol dm ⁻³ s ⁻¹
7,18	1,4 ± 0,2
9,58	1,9 ± 0,1
11,98	3,5 ± 0,8
13,98	3,9 ± 0,1
18,64	11,3 ± 0,1
23,95	12,2 ± 0,2

El aumento en la concentración inicial de metanol ($[MeOH]_0$) tiene como respuesta el incremento en la velocidad inicial de la reacción, lo cual es lógico puesto que uno de los reactivos es el alcohol mismo. La Figura 2 muestra la correlación doblemente logarítmica entre v_0 y $[MeOH]_0$:

$$\ln(v_0) = (1,8 \pm 0,2) \ln[MeOH]_0 - (12,5 \pm 0,6) \quad (2)$$

Para estos resultados $r^2 = 0,992$ (t de Student = 222, $p < 0,001$) y la pendiente 1,8 indica que la cinética de la reacción es de segundo orden con respecto al alcohol, lo cual confirma la hipótesis planteada.

Una nota de advertencia necesaria debe hacerse con respecto a la polaridad de las diferentes mezclas de reacción. Las constantes dieléctricas de mezclas acetonitrilo-metanol fueron medidas por Cunningham *et al* a 25 °C [7]. Para metanol se tiene

$D = 32,62$ y para acetonitrilo se tiene $D = 35,95$. El valor de la constante dieléctrica varía suavemente entre los valores extremos, cuya variación de polaridad es menor al 10 por ciento. Por esta razón, se ignora la poca influencia del cambio de polaridad de estos medios en la cinética de esta reacción.

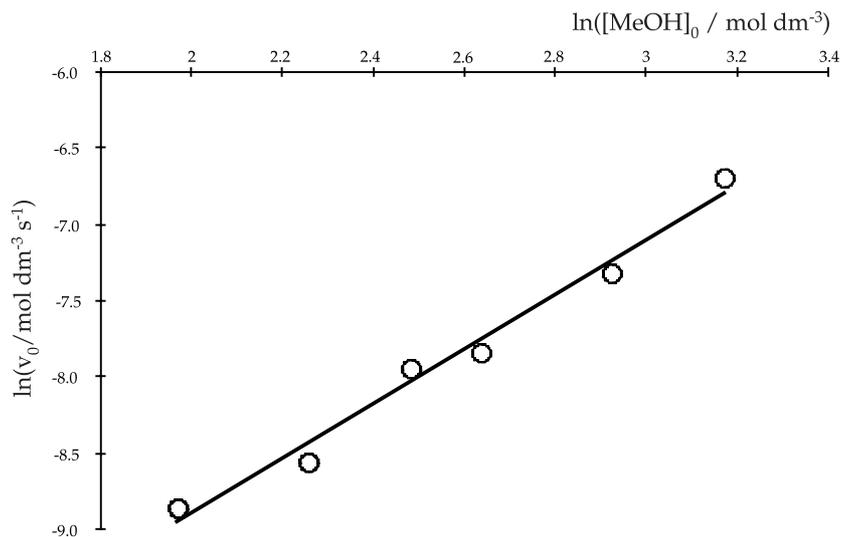


Figura 2. Relación entre la velocidad inicial de reacción y la concentración de metanol en la mezcla metanol-acetonitrilo

Esto indica que al igual que en la hidrólisis ácida de los ésteres, la esterificación de Fischer ocurre por medio del mecanismo general de catálisis básica general, en el cual la molécula de alcohol que se une al carbono carbonílico es asistida por una segunda molécula de alcohol.

IV. Referencias

1. Sarlo, E; Svoronos, P.; Kulas, P. J. *Chem. Ed.* **1990**, *67*, 796.
2. Kirby, A. J. En: Bamford, C. H.; Tripper, C. F. H. (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier: Amsterdam, 1972, pp 101-131.
3. Mata-Segreda, J. F. *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 67-71.
4. Mata-Segreda, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2259-2262 y referencias citadas en este artículo.

5. March, J.; Smith, B. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 5ª edición, Wiley-Interscience Publication: Nueva York, 2001, pp 470-485.
6. Livingstone, R. En: Weissberger, A. (Ed.), *Techniques of Organic Chemistry*, Interscience: Nueva York, 1961, 122-125
7. Cunningham G. P.; Vidulich, G. A.; Kay, R. L. *J. Chem. Eng. Data*, **1967**, *12*, 336-337

Agradecimiento. En este trabajo se agradece a los profesores Erick Castellón Elizondo y Julio F. Mata Segreda por su interés en el desarrollo de este estudio.