

BUTAN-1-OLAREN ETA AZIDO BROMHIDRIKOA- REN ARTEKO ESTERIFI- KAZIOAREN ANALISI ETA MODELATZEA

MARIA JESUS LARRAÑAGA, ANGEL IRABIEN GULIAS eta INMA ORTIZ

Kimika Teknikoko Departamentua. Zientzi Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea.
P.K.644. Bilbo

Summary

In this work a quantitative evaluation of the Hammet acidity function for the system water-hydrobromic acid in the range of $4M < [HBr] < 6,5 M$ by spectrophotometry with 4-Chloro-2 nitroaniline as indicator has been carried out.

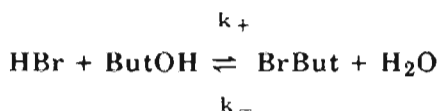
A simple linear correlation has been able to fit experimental Hammet acidity function data with the hydrobromic acid concentration.

These results are useful for the evaluation of the acid catalytic activity in the esterification of 1-butyl alcohol with hydrobromic acid.

1) AZIDOTASUNAREN ERAGIN KATALITIKOA

1.- SARRERA

Esterifikazio-erreakzio honen eskema honela idatz daiteke:



ButOH, butan-1-ola eta BrBut, 1-bromobutanoa izanez. Erreakzioan bi fase likido agertzen dira, baina erreakzio kimikoa fase urtsuan bakarrik gertatzen da zeren eta fase organikoa ia osorik 1-bromobutanoz osatzen da.

Lan honetan, erreakzio honetarako erabiltzen diren eredu zinetikoak aztertuko dira.

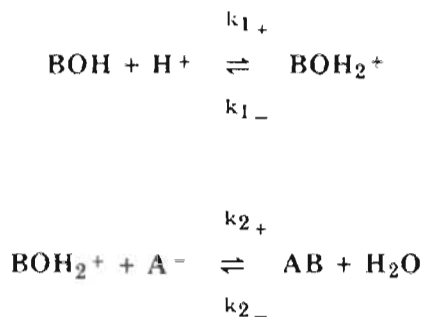
Ascetako bolumenak erreakzioaren zehar aldatu egiten direnez, erreakzioaren estentsioarekiko bolumen-aldaketak adierazten dituzten espresioak erabiliko dira.

Bestaldetik, erreakzio-nahasteak jokaera ez ideala edukitzeagatik, problematika berezi bat sortzen da. Ez-idealitatearen eraginak bereizteko, aktibitatearen espresioak azidotasun-funtzioaren neurketekin erlazionatuko dira.

2.- ESTERIFIKAZIOAREN ERE-DU MEKANISTIKOAK

Esterifikazio-erreakzioetan hurrengo mekanismoak eztabaidatu dira: (1)

– I Mekanismoa:



Agertzen diren etapak oinarritzko erreakzioak bezala hartuz:

$$R_{\text{AB}} = - \frac{d C_{\text{BOH}}}{dt} =$$

$$= \left(k_{1+} \cdot a_{\text{BOH}} \cdot h \right) - \left(k_{1-} \cdot a_{\text{BOH}_2^+} \right)$$

h -k, protoien aktibitatea adierazten du.

$$\frac{d C_{\text{BOH}_2^+}}{dt} = \left(k_{1+} \cdot a_{\text{BOH}} \cdot h \right) -$$

$$-\left(k_{1+} \cdot a_{\text{BOH}_2^+}\right) - \left(k_{2+} \cdot a_{\text{BOH}_2^+} \cdot a_{\text{A}^-}\right) - \left(k_{2-} \cdot a_{\text{AB}} \cdot a_{\text{W}}\right)$$

erreakzioen bidez osatzen direla suposatuz eta "B+", bitarteko osagaiarentzat egoera geldikorraren hipotesia aplikatuz, honelako espresioa lortzen da:

BOH₂⁺ bitartekoarentzat egoera geldikorraren hipotesia aplikatuz:

$$\frac{dC_{\text{BOH}_2^+}}{dt} = 0; \text{ orduan:}$$

$$R_{\text{AB}} = \frac{\left(k_{1+} \cdot k_{2+} \cdot h \cdot a_{\text{BOH}} \cdot a_{\text{A}^-}\right) - \left(k_{1-} \cdot k_{2-} \cdot a_{\text{AB}} \cdot a_{\text{W}}\right)}{\left(k_{1-} \cdot a_{\text{W}}\right) - \left(k_{2+} \cdot a_{\text{A}^-}\right)}$$

$$a_{\text{BOH}_2^+} = \frac{\left(k_{1+} \cdot a_{\text{BOH}} \cdot h\right) + \left(k_{2-} \cdot a_{\text{AB}} \cdot a_{\text{W}}\right)}{k_{1-} + \left(k_{2+} \cdot a_{\text{A}^-}\right)}$$

eta:

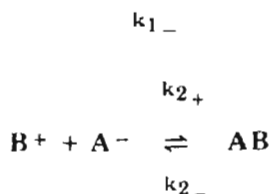
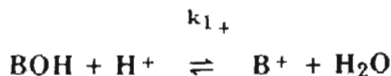
$$= \frac{\left(k_{1+} \cdot k_{2+} \cdot h \cdot a_{\text{BOH}} \cdot a_{\text{A}^-}\right) - \left(k_{1-} \cdot k_{2-} \cdot a_{\text{AB}} \cdot a_{\text{W}}\right)}{k_{1-} - \left(k_{2+} \cdot a_{\text{A}^-}\right)}$$

Mekanismo bietatik ateratako espresioek bi oztopo desberdin adierazten dituzte. Bata, jokaera hiperbolikoarena, lau parametro erabiliz; eta bestea, kontzentrazioen ordeztatik erabiltzea, datu esperimentalen eta proposatutako espresioen arteko adospena erabakitzeke.

3.-AZIDOTASUN-FUNTZIOA

Ingurunea diluitua ez den kasuetan, azidotasan-funtzioak, base neutro bati, protoi bat emateko disoluzio batek duen jarrera, adierazten du. Azidotasan-funtzioa honela definitzen da:

- II Mekanismoa:



Etapa hauek oinarritzko

$$\text{H}_0 = -\log h_0 =$$

$$= -\log\left(a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{B}^+}}\right)$$

f_B/f_B⁺, basearen forma askatua eta protonatuen kontzentrazioak neuritzeko, tarte horretan biratzen duen adierazle bat erabili behar da; eta beraien arteko erlazioa absortziozko

espektrofotometriaren neurketaz lortzen da. Neurri hauen aukeratzea **PYE-UNICAM PU-8600** espektrofotometroaren bidez egin ziren, zentimetro bateko upeltxoak erabiliz.

Azidotasun-funtzioaren balioak espresio honetaz lortzen dira:

$$H_o = p k_a + \log \frac{(B)}{(BH^+)}$$

(B) eta (BH⁺), adierazlearen forma askea eta protonatuaren kontzentrazioak izanez hurrenez hurren. Adierazlea hautatu zenean (4-kloro-2-nitroanilina), **p**k_a-ren balioa bibliografian lortu zen (2). (B)/(BH⁺) zatikia, base neutro bat erabiliz kalkulatu da. Basearen forma azidoak eta neutroak argiaren absorzioa, oso desberdina izan beharko dute, adierazle gutxi erabiliz, ingurunea asko desberdin ez dadin.

Lambert-Beer-en legea honako hau da:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot X$$

A absorbantzia da, ϵ iraungipen-koefizientea, l argiak zeharkatutako laginaren lodiera eta X adierazlearen koloredun formaren kontzentrazioa.

(B)/(BH⁺) zatikia neurtzeko, patroia disoluzio bat erabili behar da. Disoluzio hau, azidotasuna sortzen duen osagaia kenduz, problemak disoluzioak duen osagai guztien

nahaste bati adierazlea gehituz lortzen da.

Adierazlearen kontzentrazio osoa C bada, patroia disoluzioaren absorbantzia problema disoluzioarenarekin konparatuz **A_t** da; patroia disoluzioaren absorbantzia beste problema disoluzioarenarekin (bi disoluzio hauek, adierazle-kontzentrazio berdina dute) konparatuz **A_{tx}** da, eta patroia disoluzioaren absorbantzia aurreko disoluzio diluitua eta adierazle-kontzentrazio berdina duen disoluzio problemarekin konparatuz **A_{tx'}** da:

$$A_t = \epsilon_o \cdot l \cdot X$$

$$A_{tx} = \epsilon_o \cdot l \cdot X - \epsilon_x \cdot l \cdot X$$

$$A_{tx'} = \epsilon_o \cdot l \cdot X_o - \epsilon_x \cdot l \cdot X'$$

$$= \epsilon_o \cdot l \cdot X_o - \epsilon_x \cdot l \cdot C$$

$$\frac{A_t - A_{tx'}}{A_t} = \frac{A_t - A_{tx}}{A_t} =$$

$$\frac{A_t - A_{tx}}{A_t} =$$

$$= \frac{\frac{\epsilon_x \cdot l \cdot C}{\epsilon_o \cdot l \cdot X_o} - \frac{\epsilon_x \cdot l \cdot X}{\epsilon_o \cdot l \cdot X_o}}{\frac{\epsilon_x \cdot l \cdot X}{\epsilon_o \cdot l \cdot X_o}} =$$

$$= \frac{C-X}{X} = \frac{(BH^+)}{(B)}$$

Butan-1-ol-HBr-H₂O sistemaren patroï disoluzioa egiterakoan, oztopo bat sortzen da: giro-tenperaturan, sistema horren patroï disoluzioa (ura, butan-1-ola eta adierazlearen nahaste bat) nahastezina da. Horregatik, HBr-H₂O sistemaren azidotasan-funtzioa ikertu zen, butan-1-olaren eragina baztertuz.

Problema disoluzioaren disoluzio diluituak, 20:1, 40:1 eta 100:1 erlazioetan ura gehituz prestatu dira eta A_{1x} bezala, hauen arteko balio handiena hartu zen.

Disoluzioen absorbantzien neurketak absortzio haundien uhin-luzeran egin ziren, eta horretarako, lehenik, uhin-luzera hori bilatu zen, 425 nm-etan gutxi gora-behera izanez.

Neurri hauetan erabili zen adierazlearen kontzentrazioa, absorbantziaren balioak nahiko fidagarriak eman zituenak izan zen, inguruneá asko aldatzeke. Kontzentrazioa 1.10⁻⁵ eta 5.10⁻⁵ M tartean ibili zen.

4.-ONDORIOAK

Esterifikazio-erreakzioetan, ingurunearen azidotasa oso garrantzi handikoa izan daitekeenez, aldagai hau neurtzeko metodo egoki bat erabiltzea garrantzizkoa da. Inguru urtsu/diluituak ez direnez

gero, ingurunearen azidotasan-funtzioen kontzeptuak erabili behar dira.

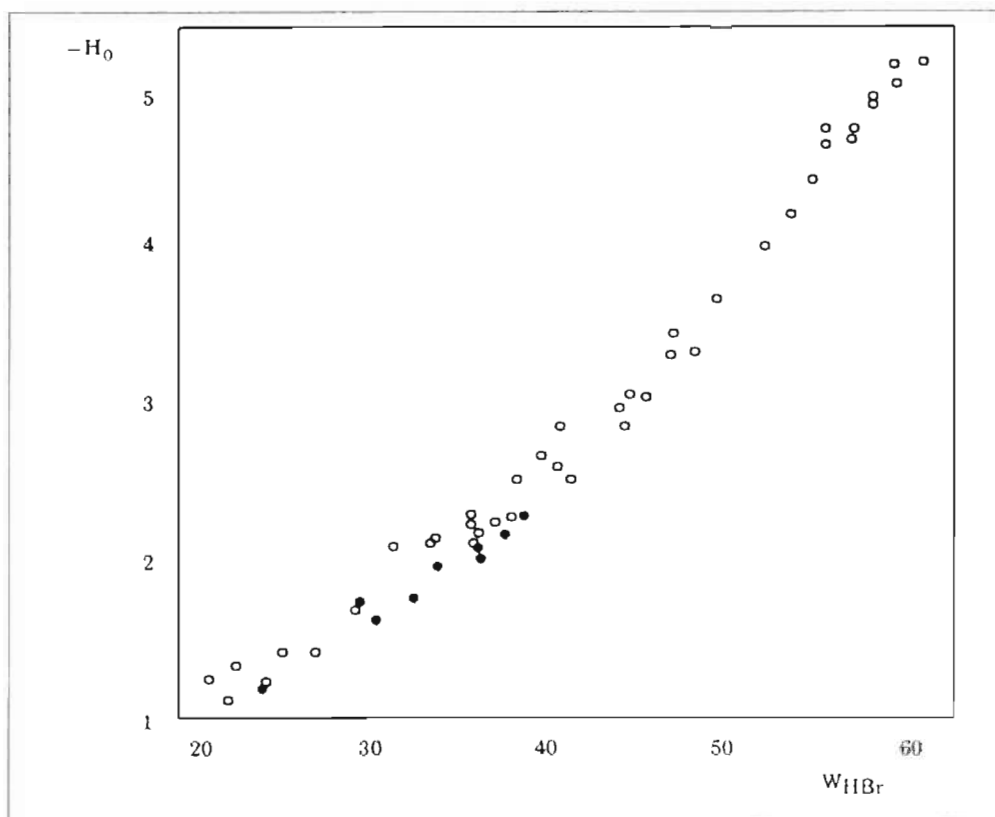
Azido merkatalariaz egindako saiakuntzetan, bibliografiaren datuetatik ±%10-ko desberdintasuna lortu zen. Desberdintasun hau, azido horrek duen bromo askeari atribuitu zitzaion, zeren eta, alde batetik, adierazlea eraso egiten bait du eta, bestetik, disoluzioak koloratzen bait ditu. Horregatik ioi-trukaketaz garbitutako azidoa erabili zen. Lan horretarako, **Lewattit MP 600** anioi-erretxina erabili da. Erretxina hau, bureta batean prestatu zen, altuera/diametro=8/1 erlazioaz eta bromuro anioiaz bandatuta. Hortarako, hidratatuz gero, 100 ml-ko disoluzio hauek pasatu ziren: sodio hidroxidoa 2 M, potasio bromuroa 2 M eta potasio bromuroa 0,1 M. Disoluzio hauek, beraien gatz kristalduak uretan disolbaturik lortu ziren.

Azido bromhidriko garbia erabiliz lortutako ondorioak, 1 irudian erakusten dira. Irudi berean, *Marcus* eta laguntzaileek (3) bildutako ondorio bibliografikoak sartzen dira ere. Autore hauek, azidotasan-funtzioaren azido bromhidrikoaren kontzentrazioaren arteko funtzio lineal bat proposatzen dute:

$$H_0 = u + v.C$$

25°C-tan: u=0,158, v=-0,442 eta r=-0,9930 emanez.

Geroztik, *Cox* eta *Yates*-ek (2) analisi estatistiko bat egin zuten;



1. irudia.

Marcus eta laguntzaileek eta Vinnik eta laguntzaileek (4) azido garbituaz lortutako ondorioei buruz. Analisi horretan, azidotasan-funtzioa bi faktoretan zatitzen dute.

$$-H_0 = \log C_{H^+} + X_0$$

Lan honetako ondorioek, %5-ko baino okerkuntza txikiagoak dituzte Cox eta Yates-ek eman dituzten balioekin, 2. irudian erakusten den bezala. Irudi berean, Marcus eta laguntzaileek proposatutako funtzio linealaren besteritziak ikusten dira. Irudi honetan ikusten denez,

azidotasan-funtzioren aldaketak azido bromhidrikoaren kontzentrazioaren funtzio lineal baten bidez ezin dira ondo adostu. Hortarako, Cox eta Yates-ek proposatutako funtzio ez-lineala egokiagoa da; X_0 espresio potentzial batez lortuz:

$$X_0 = a_1 \cdot W + a_2 \cdot W^2 + a_3 \cdot W^3$$

$a_1 = 1,59 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 3,23 \cdot 10^{-4}$ eta $a_3 = 9,90 \cdot 10^{-6}$ izanez.

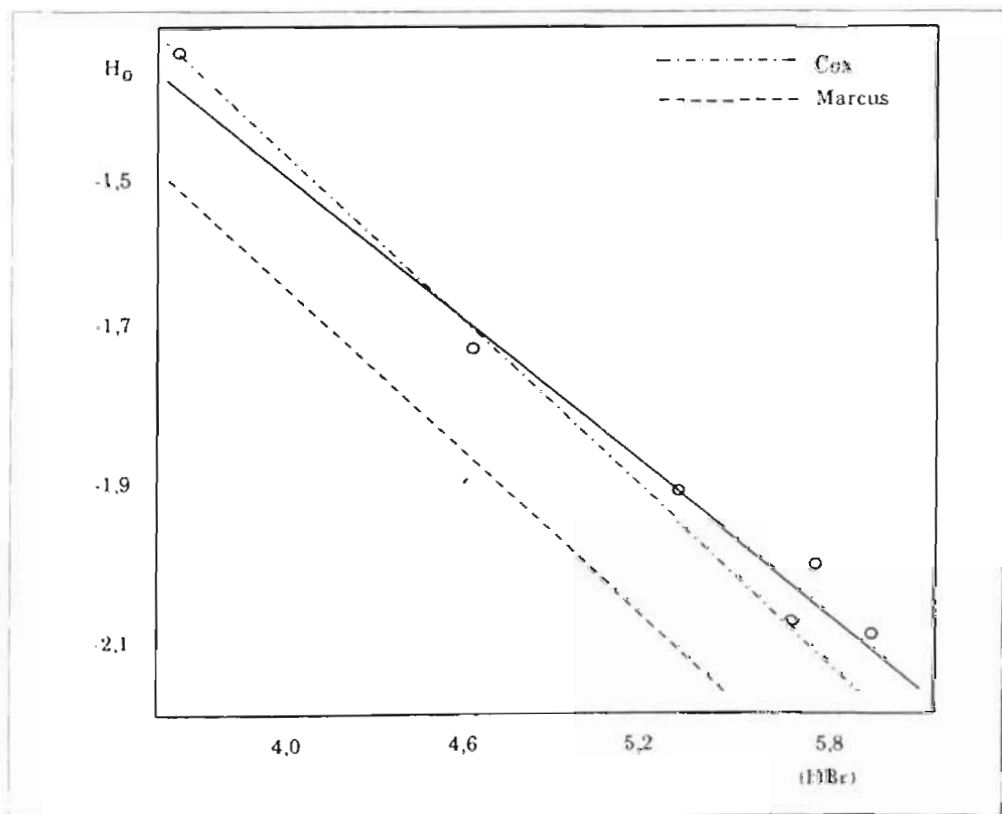
Dena dela, lan honetan ikeritutako azidoaren kontzentrazioaren bitartean, hau da $4 < (HBr) < 6,5 \text{ M}$

artean, saiakuntzazko datuen adospen nahiko onak lor daitezke espresio lineal honen bidez:

$$H_0 = u + v.C$$

$u = 0,0065$, $v = -0,3676$ eta $r = 0,9911$ izanez.

Azido bromhidrikoaren kontzentrazioaren bitartea handitzen bada, parametro hauen aldaketa kontutan hartu behar da. Kasu horietarako, lehen azaldutako koerlazioa gomentatzen da.



BIBLIOGRAFIA

- (1) L.HAMMET, "Physical Organic Chemistry". Mc. Graw - Hill Kogakusha, Ltd. Tokyo (1970).
- (2) A.COX eta K.YATES. *Can. J. Chem.* **59**, 2116, (1981).
- (3) Y.MARCUS, E.PROSS eta N.SOFFER. *J. Phys. Chem.* **84**, 1725 (1980).
- (4) M.I.VINNIK, R.N.,KRUGLOV eta N.M.CHIRKOV. *Zh. Fiz. Khim.* **30**, 827, (1956).