

# Lineare Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten bei der Esterifizierung

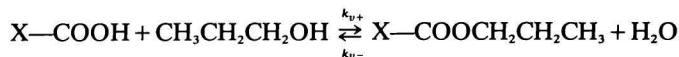
J. VOJTKO

*Lehrstuhl für Organische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule,  
CS-812 37 Bratislava*

Eingegangen am 27. Oktober 1982

*Professor RNDr. J. Gašperík, dem Gründer des Lehrstuhls für Organische Technologie und des Lehrstuhls für Chemische Technologie der Kunststoffe und Fasern der Slowakischen Technischen Hochschule, aus Anlaß des 40. Jahrestages der Gründung der Lehrstühle gewidmet*

Es wurde die Esterifizierung niederer aliphatischer Carboxylsäuren mit Propanol untersucht, um lineare Korrelationen des Typs nach Taft zu ermitteln. Als Modellalkohol wurde zur Esterifizierung 1-Propanol verwendet. Es konnte festgestellt werden, daß man die Esterifizierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom sterischen Einfluß der Substituenten der verwendeten organischen Säuren korrelieren kann. Für die Geschwindigkeitskonstante der Esterifizierung nach dem Schema

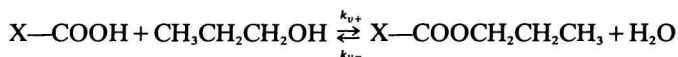


wurde die Abhängigkeit

$$\log \{k_{v+}(\text{X}-\text{COOH})\} = \log \{k_{v+}(\text{CH}_3\text{COOH})\} + 0,98 E_s$$

gefunden.

The esterification of lower aliphatic carboxyl acids with propanol was studied with the aim to determine the Taft-type linear correlation. 1-Propanol was used as a model alcohol. It was found that it is possible to correlate the esterification rate constant in dependence of the steric influence of the substituents of organic acids used. For the rate constant of esterification

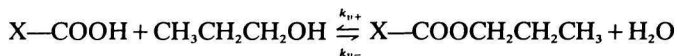


the relation was found

$$\log \{k_{v+}(\text{X}-\text{COOH})\} = \log \{k_{v+}(\text{CH}_3\text{COOH})\} + 0.98 E_s$$

Изучалась этерификация простых алифатических карбоксильных кислот с пропиловым спиртом с целью определения линейных корреляций Тафта.

Как модельный спирт для этерификации был использован пропанол-1. Было найдено, что скорость этерификации можно изменять в зависимости от влияния заместителя в использованных карбоксильных кислотах. Для константы скорости этерификации



была найдена следующая зависимость

$$\log \{k_{v+}(X-\text{COOH})\} = \log \{k_{v+}(\text{CH}_3\text{COOH})\} + 0,98 E_s$$

Der Zweck dieser Arbeit war, eine korrelative Abhängigkeit zwischen den Esterifizierungsgeschwindigkeiten der einzelnen Säuren mit dem Modellalkohol zu finden. Als Modellalkohol wurde 1-Propanol gewählt, und zwar deshalb, weil dieser leicht in wasserfreiem Zustand herstellbar ist und sein Siedepunkt für die gewählte Methodik genügend hoch ist. Auf Grund der Korrelationsbeziehungen wäre es dann möglich, die Geschwindigkeit der Herstellung eines beliebigen Esters einer aliphatischen Säure mit einem bestimmten Alkohol zu ermitteln.

Den Einfluß der Struktur der reagierenden Stoffe auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von aliphatischen Verbindungen bringt quantitativ die Gleichung von Taft [1] zum Ausdruck

$$\log k_{v+} = \log k_{v+}^0 + \rho^* \sigma^* \quad (1)$$

Diese Gleichung stellt quantitativ die induktive Auswirkung der Substituenten in aliphatischen Verbindungen dar, was in der Konstante  $\sigma^*$  zum Ausdruck kommt, und die Empfindlichkeit der Reaktion diesen Einflüssen gegenüber (Konstante  $\rho^*$ ). Unter Berücksichtigung des sterischen Einflusses wurde Tafts Gleichung um das Glied  $E_s$  [1] erweitert

$$\log k_{v+} = \log k_{v+}^0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s \quad (2)$$

wo  $E_s$  eine Konstante, welche die sterischen Eigenschaften des Substituenten charakterisiert, und  $\delta$  eine Konstante für die vorliegende Reaktion bedeutet, die ihre Empfindlichkeit sterischen Einflüssen gegenüber zum Ausdruck bringt.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der sauer katalysierten Hydrolyse der Ester (und daher also auch deren Esterifizierung) gemäß [2] nur vom Konjugationseffekt (den man bei aliphatischen Substanzen praktisch vernachlässigen kann) und vom sterischen Effekt abhängig sind, geht dann die Gleichung (2) in die Form

$$\log k_{v+} = \log k_{v+}^0 + \delta E_s \quad (3)$$

über, welche für die Esterifizierung aliphatischer Alkohole mit aliphatischen Säuren unter dem katalytischen Einfluß von Wasserstoffionen gelten sollte.

### Experimenteller Teil

Verwendete Chemikalien: 1,4-Dioxan, Essigsäure, NaOH p.a., Propionsäure, Buttersäure, i-Buttersäure, i-Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Propanol (chem. rein), wasserfreies CuSO<sub>4</sub> und Phenolphthalein. Alle Produkte wurden vor der Anwendung mittels wasserfreien CuSO<sub>4</sub> gründlich getrocknet.

### Analytische Methoden

Bei den kinetischen Messungen kam die alkalimetrische Titration zur Bestimmung des Gehalts an freien Carboxylsäuren unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zur Anwendung.

Die Reinheit der Rohstoffe und des Lösungsmittels wurde mittels Gaschromatographie mit dem Gerät Fractovap 2300 der Firma Carlo Erba kontrolliert. Die chromatographisch bestimmte Reinheit der einzelnen organischen Stoffe bewegte sich von 97,6 Masse % (Caprinsäure) bis mehr als 99,9 % (1,4-Dioxan, Essigsäure).

### Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  wurden aus den Analysen der Proben ermittelt, die Propanol und die entsprechende Säure mit einem Zusatz von 0,1 Mol. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auf die Menge der organischen Säure berechnet, enthielten. Als Lösungsmittel wurde 1,4-Dioxan gewählt, da es unter den vorliegenden Bedingungen chemisch inert ist und sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte zu lösen vermag. Die Konzentration sowohl des Propanols als auch der entsprechenden Säure war 1 mol dm<sup>-3</sup>. Die Proben wurden in Glasampullen eingeschmolzen und (nach ca. 1 Monat Stehen) 1 Woche lang auf 60 °C temperiert. Daraufhin wurde nach der Analyse und der Bestimmung des Gleichgewichtsumsetzungsgrades  $X_\infty$

$$X_\infty = \frac{c_0 - c_\infty}{c_0} \quad (4)$$

die Gleichgewichtskonstante berechnet. Es wurde dazu die für eine umkehrbare, sich im Gleichgewicht befindende Reaktion gültige Beziehung verwendet, wobei die Reaktion sowohl von links nach rechts, als auch von rechts nach links zweiter Ordnung ist

$$K_c = \frac{X_\infty^2}{(1 - X_\infty)^2} \quad (5)$$

### Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden in einem isothermischen, diskontinuierlichen Reaktor in der Form eines Erlenmeyer-Kolbens von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt bestimmt. Der Reaktor war mit einem magnetischen Rührer versehen und befand sich in einem Bad, das die vorbestimmte Temperatur von 60 °C auf  $\pm 0,1$  °C konstant hielt. Die Proben zur Analyse wurden über einen Verschuß aus Polyäthylen mittels einer Injektionsnadel in bestimmten Zeitintervallen entnommen. Sowohl die Konzentration des Propanols, als auch der organischen Säuren war 1 mol dm<sup>-3</sup>, diejenige des Katalysators 0,0104 mol dm<sup>-3</sup>, als Lösungsmittel wurde wiederum 1,4-Dioxan verwendet.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{v+}$  der Esterifizierung, bei der beide Reaktionen zweiter Ordnung sind, kam nach [3] die Gleichung

$$\vartheta_0 = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \ln \frac{2c - (b - \sqrt{\Delta}) X_A}{2c - (b + \sqrt{\Delta}) X_A} \quad (6)$$

zur Anwendung, wobei die Symbole im allgemeinen Fall folgende Bedeutung haben:

$$\vartheta_0 = k_{v+} c_{B,0} t$$

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$a = \frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} \left( 1 - \frac{1}{K_c} \right)$$

$$b = \frac{c_{A,0} + c_{B,0}}{c_{B,0}} + \frac{c_{R,0} + c_{S,0}}{K_c c_{B,0}}$$

$$c = 1 - \frac{c_{R,0} c_{S,0}}{K_c c_{A,0} c_{B,0}}$$

$k_{v+}$  = die Geschwindigkeitskonstante der Esterifizierung in (dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>),

$t$  = Reaktionsdauer in (s),

$c_{A,0}$  = Anfangskonzentration der organischen Säure in (mol dm<sup>-3</sup>),

$c_{B,0}$  = Anfangskonzentration des Alkohols in (mol dm<sup>-3</sup>),

$c_{R,0}$  = Anfangskonzentration des Esters in (mol dm<sup>-3</sup>),

$c_{S,0}$  = Anfangskonzentration des Wassers in (mol dm<sup>-3</sup>),

$K_c$  = Esterifizierungsgleichgewichtskonstante.

## Ergebnisse

Die ermittelten Gleichgewichtsstufen der Umsetzung  $X_\infty$  bei 60 °C und die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_c$ , sowie die gefundenen Esterifizierungsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{v+}$  bei 60 °C, die auf Grund der Beziehung (6) unter Anwendung der durch Messung ermittelten Gleichgewichtskonstanten berechnet wurden, sind in Tabelle 1 angeführt.

Auf Grund der gefundenen Werte der Gleichgewichtskonstanten für die Esterifizierung von Propanol mit aliphatischen Säuren und von Literaturangaben, die zur Korrelation notwendig sind, wurde die Tabelle 2 zusammengestellt. Sie enthält die grundlegenden Daten für die Korrelation des Taftschen Typs.

Tabelle 1

Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{v+}$  der Esterifizierung des Propanols mit aliphatischen Säuren bei 60 °C

Säure	$X_\infty$	$K_c$	$\frac{k_{v+} \cdot 10^5}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$
Essigsäure	0,646	$3,33 \pm 0,07$	$3,93 \pm 0,04$
Propionsäure	0,645	$3,30 \pm 0,07$	$3,00 \pm 0,20$
Buttersäure	0,653	$3,54 \pm 0,06$	$1,46 \pm 0,08$
i-Buttersäure	0,599	$2,23 \pm 0,06$	$1,31 \pm 0,02$
i-Valeriansäure	0,534	$1,31 \mp 0,05$	$0,45 \pm 0,08$
Capronsäure	0,637	$3,08 \pm 0,07$	$1,64 \pm 0,08$
Caprylsäure	0,653	$3,54 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,20$
Caprinsäure	0,650	$3,45 \pm 0,07$	$1,77 \pm 0,07$

Tabelle 2

Die fundamentalen Korrelationsdaten der Esterifizierung des Propanols mit aliphatischen Säuren bei 60 °C

Säure	$\log \frac{k_{v+}}{k_{v+}^0}$	$E_s$ nach [1]	$\sigma^*$ nach [4]
Essigsäure	0,0000	0,00	0,000
Propionsäure	-0,1113	-0,07	-0,100
Buttersäure	-0,4295	-0,36	-0,115
i-Buttersäure	-0,4738	-0,47	-0,135
i-Valeriansäure	-0,9393	-0,93	-0,135
Capronsäure	-0,3799	-0,40	-0,14
Caprylsäure	-0,3665	-0,40	-0,14
Caprinsäure	-0,3468	-0,40	-0,14

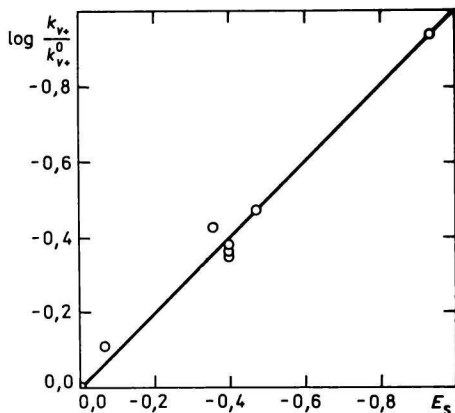


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Esterifizierungsgeschwindigkeitskonstanten von den sterischen Koeffizienten nach Taft.

Aus den Angaben der Tabelle 2 wurde das Diagramm der Taftschen Beziehung für die Esterifizierung des Propanols mit den aliphatischen Säuren unter Anwendung der Beziehung (3) aufgezichnet (Abb. 1).

### Diskussion

In dieser Arbeit wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Esterifizierung des Propanols mit aliphatischen organischen Monocarboxylsäuren ermittelt. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten hat sich relativ recht schwierig gestaltet. Obzwar methodisch einfach, war die Bestimmung mit Rücksicht auf die notwendige Genauigkeit und Richtigkeit der Ergebnisse anspruchsvoll, da schon ein geringer Fehler in der Bestimmung des Gleichgewichtsumsetzungsgrades  $X_\infty$  eine relativ große Änderung des Wertes der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  bedeutet. Das Gleichgewicht im System stellte sich verhältnismäßig langsam ein, da der Genauigkeit halber eine relativ kleine Menge des Katalysators verwendet wurde. Deshalb darf man die in Tabelle 1 angeführten  $K_c$ -Werte nicht für vollkommen genau halten. Sie sind jedoch für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Esterifizierung  $k_{v+}$  durchaus geeignet, besonders bei Umsetzungsgraden, die vom Gleichgewichtszustand genügend entfernt sind.

Aus den im diskontinuierlichen Reaktor unter isothermisch-isobarischen Bedingungen in homogener Phase gemessenen Werten der Esterifizierungsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{v+}$  wurde durch lineare Regression und durch Testen der Bedeutsamkeit die Korrelationsbeziehung in der Form

$$\log \{k_{v+}(X-\text{COOH})\} = \log \{k_{v+}(\text{CH}_3\text{COOH})\} + 0,98 E_s \quad (7)$$

bestimmt, wo  $X$  die Alkylgruppe bedeutet.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß gewisse Abweichungen von der Linearität vorkommen, besonders bei den Esterifizierungsgeschwindigkeitskonstanten des Propanols mit höheren, linearen aliphatischen Säuren von der Buttersäure bis zur Caprinsäure (von den experimentell untersuchten Säuren). In den Tabellen der Taftschen Konstanten ist angeführt, daß bei Säuren, die in der homologischen Reihe mit ihrer Anzahl der C-Atome oberhalb der Valeriansäure stehen, die sterische Hinderung durch die Alkylgruppe gleich bleibt, mit dem Koeffizienten  $E_s = -0,4$ . In der angeführten Arbeit wurden jedoch für jede höhere Säure (d. h. C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>) jeweils andere Werte der Geschwindigkeitskonstante gefunden. Diese Abweichungen können aber auch mit Rücksicht auf die geringen Differenzen der Zahlenwerte durch einen experimentellen Fehler der Messung verursacht sein.

Aus dem Absolutwert der Empfindlichkeit der Reaktion auf den sterischen Effekt ( $\delta = 0,98$ ) geht hervor, daß die Empfindlichkeit praktisch gleich 1 ist. Dieses Erkenntnis stimmt mit der Theorie gut überein, da die  $E_s$ -Werte aus den Geschwindigkeitskonstanten der Esterhydrolyse ermittelt wurden. Da die Esterifizierung in der umgekehrten Richtung zur Reaktion der Hydrolyse verläuft, sollte die Empfindlichkeit der sauer katalysierten Esterifizierung numerisch annähernd der Empfindlichkeit der sauer katalysierten Hydrolyse gleichen, was sich durch die experimentellen Daten bestätigt erwies.

Sowohl aus Gleichung (7), als auch aus Abb. 1 geht hervor, daß die Geschwindigkeit der sauer katalysierten Esterifizierung des Propanols (und offensichtlich auch anderer primärer aliphatischer Alkohole) mit aliphatischen organischen Säuren nur von der sterischen Hinderung durch die Alkylgruppe in dem Säuremolekül abhängig ist und sie kann mit genügender Genauigkeit auf Grund der Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit der Standardreaktion unter den gegebenen Bedingungen und bei Kenntnis der Taftschen sterischen Koeffizienten  $E_s$  vorausgesagt werden, was für die Herstellung von Riech- und Geschmackstoffen vom Estertypus eine beachtliche praktische Bedeutung hat.

## Literatur

1. Exner, O., *Korelační vzťahy v organickej chemii*. (Korrelationsbeziehungen in der organischen Chemie.) Nakladateľství technické literatury. (Verlag der Technischen Literatur.) Prag 1981.
2. Sykes, P., *Skúmanie mechanizmov organických reakcií*. (Untersuchung der Mechanismen organischer Reaktionen.) Verlag Alfa, Bratislava 1978.
3. Ilavský, J., Valtýni, J. und Brunovská, A., *Technická kinetika a teória reaktorov*. (Technische Kinetik und die Theorie der Reaktoren.) Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1981.
4. Wells, P. R., *Chem. Rev.* 63, 198 (1963).

Übersetzt von M. Čiha