

# DETERMINACION ESPECTROSCOPICA DE LA LEY DE VELOCIDAD PARA REACCIONES ORGANICAS Y SU APLICACION MECANISTICA

*Rodrigo Paredes  
Luz Amalia Rios  
Departamento de Química  
Universidad del Valle*

---

## Resumen

Se ilustra, con fines educativos, como puede determinarse espectroscópicamente la ley de velocidad de reacción para la hidrólisis alcalina en agua del acetoacetato de etilo y como la utilización ingeniosa de esta y otra información permite seleccionar a un mecanismo como el verdadero entre varios mecanismos posibles.

## Abstract

This work illustrates, from an educational point of view, the spectroscopic determination of the rate law for the alkaline hydrolysis in water of ethyl acetoacetate and how an ingenious handling of this and other information allows the selection of the real mechanism among various possibilities.

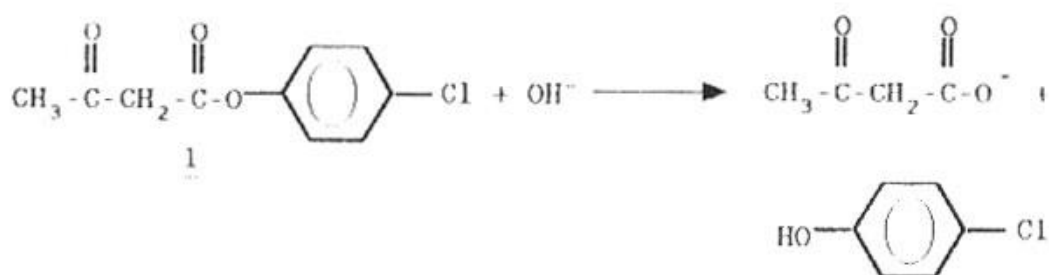
## Introducción

Los datos cinéticos pueden ofrecer información valiosa sobre el mecanismo de una reacción. La velocidad de una reacción se puede determinar con base en la desaparición de un reactivo o en la aparición de un producto

Esto frecuentemente se puede medir espectroscópicamente puesto que las técnicas espectroscópicas permiten el monitoreo rápido y continuo de los cambios de concentración de un cierto reactivo o un producto.

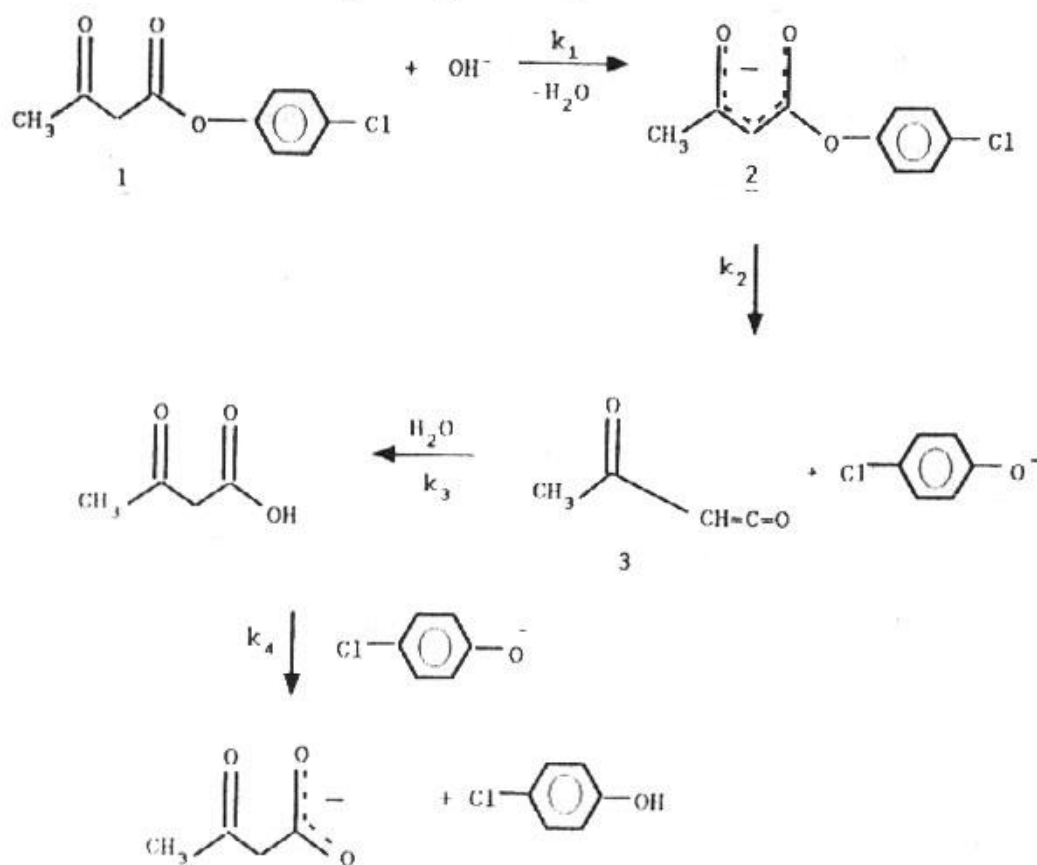
El propósito de un estudio cinético es establecer la relación entre la concentración de los reactivos y la velocidad de la reacción. Matemáticamente esta relación se describe por medio de la llamada ley de velocidad de reacción la cual es una expresión que contiene una o más constantes de velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos involucrados en la etapa lenta y en las etapas anteriores a ella. Cada término de concentración tiene un exponente que corresponde al orden con respecto a ese componente. El orden total de la reacción es igual a la suma de todos los exponentes en la expresión de la ley de velocidad de reacción.

Para una cierta reacción su ley de velocidad da información sobre cual puede ser la etapa determinante de velocidad de reacción (la etapa más lenta). En el estudio del mecanismo de una reacción esta información es muy valiosa. Generalmente esta información, en conjunto con otras evidencias pertinentes, permite elaborar un mecanismo razonable para la reacción en estudio. Demos un ejemplo. Se observó (1, 2) que los  $\beta$ -cetoesteres enolizables con buenos grupos salientes como  $\text{Cl}$ , llevaban a cabo su hidrólisis alcalina (ecuac. 1) a velocidades inusualmente rápidas y que a concentraciones alta de  $\text{OH}^-$  y baja de ester la ley de velocidad correspondió a una cinética de primer orden en ester o sea: velocidad =  $k_{obs}$  [ester]. Esta ley de velocidad es inusual ya que la hidrólisis alcalina de la mayoría de los ester es muestra una cinética de segundo orden (primer orden en ester y primer orden en  $\text{OH}^-$ ) o sea velocidad =  $k_{obs}$  [ester] [ $\text{OH}^-$ ]. También hubo indicios de que en la reacción de dió la presencia de una cetena reactiva como intermediario.



(Ecuación 1)

Con base en los anteriores datos se elaboró el mecanismo detallado en el esquema 1 para la reacción. Este mecanismo se llama *E1cB* con cetena (1,2). La primera etapa (esquema 1) envuelve la conversión total del ester al enolato lo cual es muy razonable dada la facilidad de abstracción por el  $\text{OH}^-$  de un hidrógeno  $\alpha$  a ambos carbonillos para generar el especialmente estable enolato 2. La segunda, que es la etapa determinante de la velocidad de reacción, envuelve la salida del para-clorofenoxido, anión caracterizado por ser un buen grupo saliente, lo cual conlleva a la formación de la cetena intermediaria 3. La tercera etapa envuelve la adición de agua a la cetena 3 para formar ácido acetoacético. Es bien sabido que las cetenas tienen una gran tendencia a adicionar agua para generar ácidos carboxílicos. La cuarta y última etapa es una típica reacción ácido-básica en la cual por una transferencia protónica se genera el anión acetoacetato y el para-clorofenol, productos de la reacción global (ecuac. 1).



Esquema 1. Mecanismo *E1cB* con cetena para la hidrólisis alcalina del acetoacetato de para-clorofenilo.

Veamos como el mecanismo propuesto origina la cinética de primer orden observada. Como la segunda es la etapa lenta se tiene que:

$$\text{Velocidad} = k_2 [\text{enolato}].$$

Como la conversión del ester al enolato es total se tiene que:

$$[\text{enolato}] = [\text{ester}]$$

Reemplazando en la primera ecuación da:

$$\text{Velocidad} = k_2 [\text{ester}]$$

En este caso la constante de velocidad observada experimentalmente  $k_{obs}$  corresponde a  $k_2$  o sea que:

$$\text{Velocidad} = k_2 [\text{ester}] = k_{obs} [\text{ester}]$$

Las cinéticas más sencillas y también las más comunes en muchas reacciones orgánicas son las cinéticas de primero y de segundo orden. Hay un método experimental sencillo para distinguir entre las dos. Ilustremos el método tomando como ejemplo de reacción la hidrólisis alcalina del acetoacetato de para-clorofenilo (ecuac. 1). Si se toman concentraciones iniciales **equimolares** del ester y de  $OH^-$  y se determina de alguna forma la concentración del ester cada ciertos tiempos, se puede construir una tabla de datos en la cual para los tiempos crecientes de reacción aparecen las correspondientes concentraciones disminuyentes de ester. Para cada concentración de ester se determina los valores de  $\ln[\text{ester}]$  y de  $1/[\text{ester}]$  y se completa la tabla de datos con estos valores.

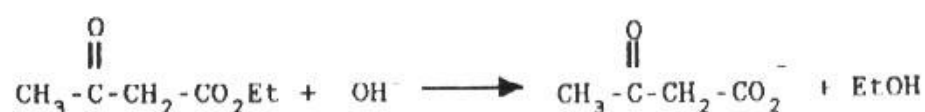
Luego se construyen dos gráficas: la primera de  $\ln[\text{ester}]$  versus tiempo y la segunda de  $1/[\text{ester}]$  versus tiempo. Para una cinética de primer orden la primera gráfica dará una línea recta y la segunda dará una curva mientras que para una cinética de segundo orden la primera gráfica dará una curva y la segunda dará una línea recta (3).

## Objetivos

El primer propósito de este trabajo consiste en ilustrar, con fines educativos, como se puede determinar experimentalmente por técnicas espectroscópicas la ley de velocidad de reacción para una cierta reacción orgánica apropiada. Como un segundo objetivo del trabajo se ilustra como la información cinética, en conjunto con otra información pertinente, permite seleccionar a un mecanismo como el verdadero entre dos o más posibles mecanismos.

### Antecedentes

Como ejemplo de reacción a investigarse se ha escogido la hidrólisis alcalina del acetoacetato de etilo en agua a temperatura ambiente (ecuac. 2). Esta reacción ocurre mucho más rápido que para los esteres comunes por lo que es lógico pensar en un camino mecanístico diferente (4,5). Otro hecho que tiende a corroborar esta sospecha es que la reacción presenta una cinética de primer orden (2,4,5) cuando la hidrólisis alcalina de los esteres comunes en agua presenta una cinética de segundo orden (6).



(ecuación 2)

Se han propuesto dos mecanismos razonables para la hidrólisis alcalina del acetoacetato de etilo en agua:

1. El mecanismo  $B_{AC}2$  con carbanión inerte (2).
2. El mecanismo enólico (4,5)

En los esquemas 2 y 3 se detalla las características de estos mecanismos. Vamos a demostrar como un estudio cinético de la reacción, cuando se utiliza concentraciones equimolares y diluídas del ester y de  $\text{OH}^-$ , permite seleccionar a uno de los dos como el mecanismo verdadero.

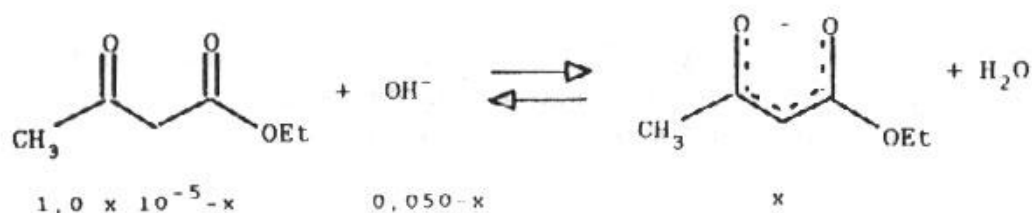
Pratt y Bruice (2) propusieron el primer mecanismo con base en la siguiente evidencia:

[ester]	$[\text{OH}^-]$	$k_{obs}$ (seg <sup>-1</sup> )
$1,0 \times 10^{-5}$	0,050	$6,27 \times 10^{-4}$
$1,0 \times 10^{-5}$	0,250	$6,21 \times 10^{-4}$

Tabla 1 Valores de  $k_{obs}$  medidos a 30°C para la hidrólisis alcalina del acetoacetato de etilo en agua a una fuerza iónica constante de 1,0.

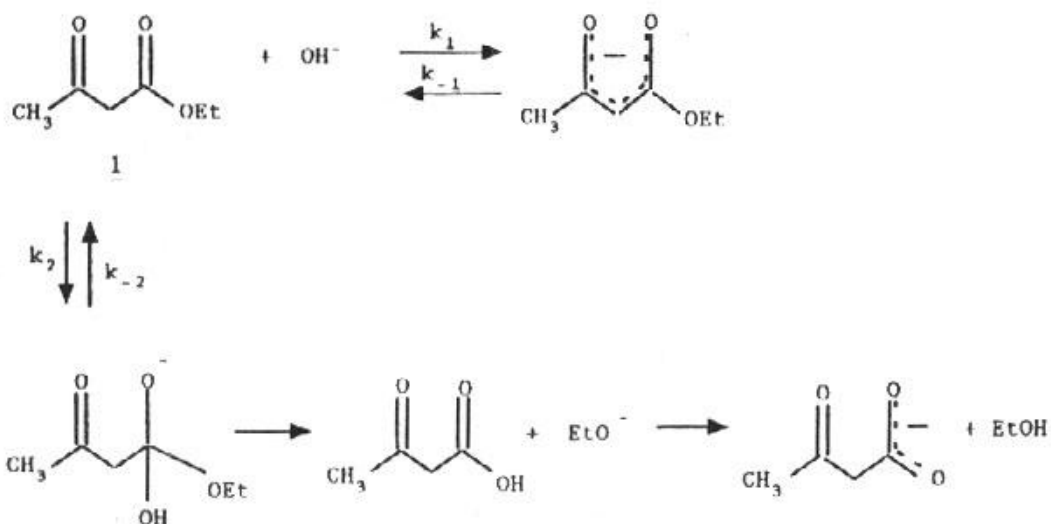
- a. A concentraciones alta de  $\text{OH}^-$  y baja de ester se observó una cinética de primer orden y de cero orden en  $\text{OH}^-$  (primer orden total) como se puede deducir de los datos de la tabla 1. Bajo estas condiciones

de reacción y teniendo en cuenta que el  $pK_a$  del acetoacetato de etilo es 10,7 (7) se logra una disociación prácticamente total del ester al enolato como se demuestra abajo.

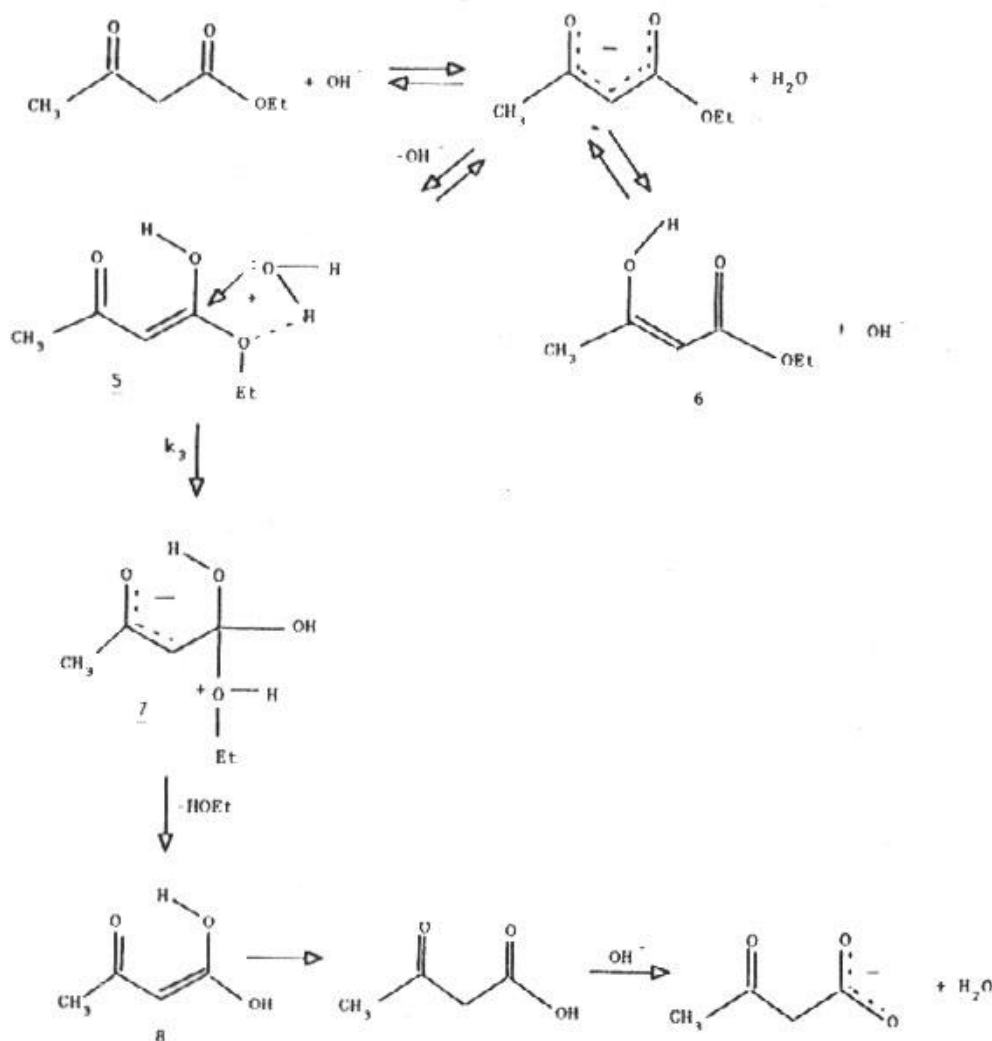


$x$  = concentración inicial de enolato en equilibrio

$$\begin{aligned}
 \frac{[\text{enolato}]}{[\text{eter}][\text{OH}^-]} &= \frac{K_a}{K_{\text{agua}}} = \frac{10^{-10.7}}{10^{-14}} = 2,0 \times 10^3 \\
 \frac{x}{(1,0 \times 10^{-5} - x)(0,050 - x)} &= 2,0 \times 10^3 \\
 x &= 0,000010
 \end{aligned}$$



Esquema 2 Mecanismo  $B_{AC}2$  con carbanión inerte para la hidrólisis alcalina del acetoacetato de etilo



Esquema 3 Mecanismo enólico para la hidrólisis alcalina del acetoacetato de etilo

Cuando la disociación del ester al enolato es total, el mecanismo  $B_{AC2}$  con carbanión inerte origina una cinética de primer orden como se muestra a continuación.

$$\text{Velocidad} = k_2 [\text{ester}] [\text{OH}^-]$$

$$\text{Pero } \frac{[\text{enolato}]}{[\text{ester}][\text{OH}^-]} = K_1$$

Sustituyendo en la primera ecuación:

$$\text{Velocidad} = \frac{k_2}{K_1} [\text{enolato}]$$

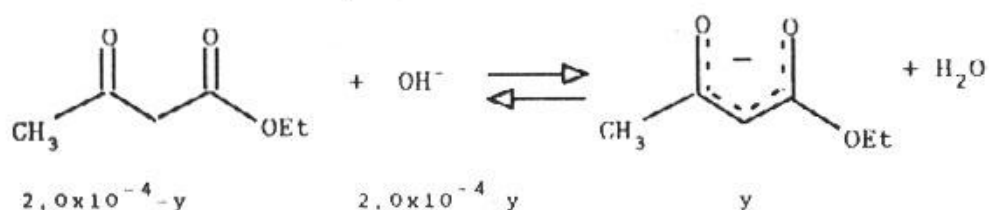
Pero como  $[\text{enolato}] = [\text{ester}]$

$$\text{Velocidad} = \frac{k_2}{K_1} [\text{ester}] \text{ y } k_{obs} = \frac{k_2}{K_1}$$

- b. El efecto isotópico de solvente para la reacción fue  $k_{H_2O}/K_{D_2O} = 1,4$  (2) valor cercano al valor propuesto de 1,54 para reacciones típicas  $B_{AC}2$  con carbanión inerte (8).

Paredes, Rios y Ocampo (5) han propuesto el mecanismo enólico con base en la siguiente evidencia:

- a. A concentraciones equimolares y diluidas del ester y  $OH^-$  ( $2,0 \times 10^{-4} M$ ), la disociación inicial del ester al enolato es de sólo 23 % como se demuestra abajo.



$$\frac{y}{(2,0 \times 10^{-4} - y)^2} = 2,0 \times 10^3$$

$$y = 0,000047$$

$$\% \text{ disociación} = \frac{0,000047}{2,0 \times 10^{-4}} \times 100 = 23\%$$

Bajo estas condiciones el mecanismo  $B_{AC}2$  con carbanión inerte debe mostrar una cinética de segundo orden ya que velocidad =  $k_2$  [ester]  $[OH^-]$ . Por el contrario, bajo estas mismas condiciones el mecanismo enólico debe mostrar una cinética de primer orden como se muestra a continuación:

$$\text{Velocidad} = k_3[5] [H_2O]$$

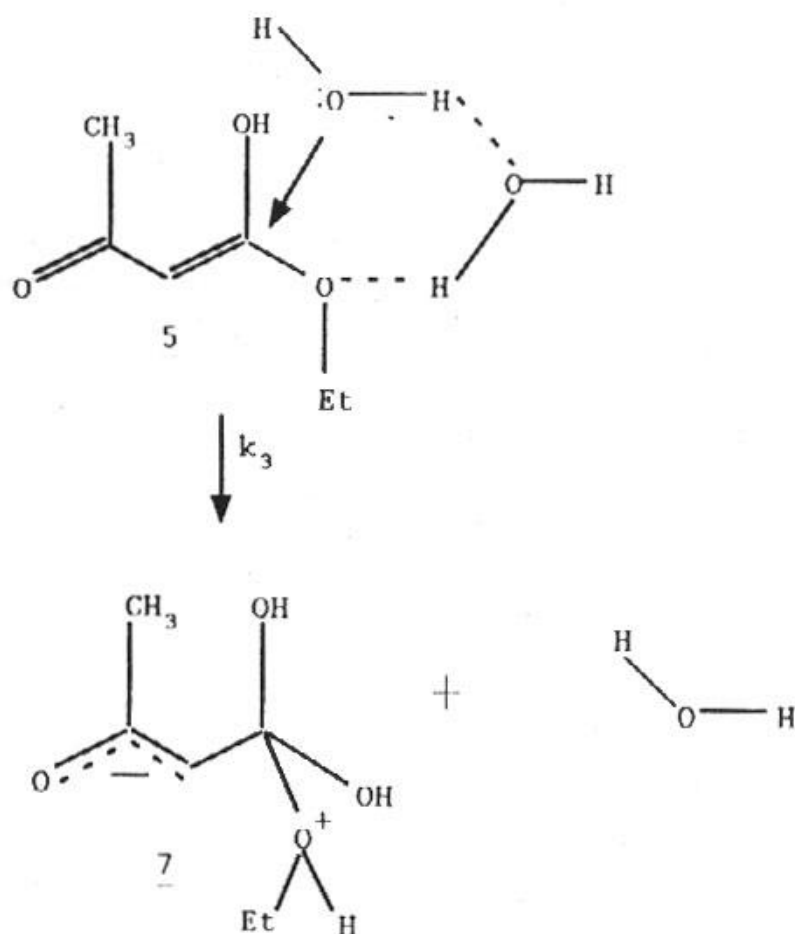
$$\text{Pero } \frac{[5]}{[\text{ester}]} = K'_{enol}$$

$$\text{Como } [H_2O] = \text{constante } k'_3 = k_3[H_2O]$$

$$\text{Velocidad} = k'_3 K'_{enol} [\text{ester}] = k_{obs} [\text{ester}]$$

Experimentalmente se encontró que la cinética para la hidrólisis alcalina de  $2,0 \times 10^{-4} M \text{ CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  con  $2,0 \times 10^{-4} M \text{ KOH}$  en agua fue de primer orden o sea que velocidad =  $k_{obs}$  [ester] (5).





Esquema 4 Mecanismo para la adición de agua al enol reactivo para generar el ión dipolar

Este hecho permite descartar el mecanismo  $B_{AC}2$  con carbanión inerte. Esto, en conjunto con otras evidencias, da credibilidad al mecanismo enólico propuesto (5).

- b. El efecto isotópico de solvente observando  $k_{H_2O}/k_{D_2O} = 1,4$  en la reacción se puede explicar muy razonablemente por el mecanismo enólico al visualizarse la etapa lenta (formación del ión dipolar 7) como se describe en el esquema 4(5). En esta etapa ocurre rompimiento de enlaces oxígeno-hidrógeno en el agua lo cual ocasiona el efecto isotópico de solvente observado.

### Instrucciones para la parte experimental

#### 1. Determinación de $\epsilon_{\max}$ para el enolato del acetoacetato de etilo.

Los iones enolato de compuestos 1,3 dicarbonilos enolizables absorben fuertemente en el U.V. en la región comprendida entre 270 y 300 nm (9). Una solución acuosa  $0,250M$   $KOH$  y  $2,00 \times 10^{-5}M$   $CH_3COCH_2CO_2Et$  muestra máxima absorción a  $273nm$  debido a la conversión total del ester al enolato como se puede calcular del  $pK_a = 10,7$  del ester (7).

Para determinar  $\epsilon_{\max}$  del enolato se mezcla volúmenes iguales de soluciones  $0,500 M$   $KOH$  y  $4,00 \times 10^{-5} M$   $CH_3COCH_2CO_2Et$  y luego a ciertos intervalos de tiempo (aproximadamente cada 10 minutos) se mide la absorción  $A$  a  $273nm$  para la solución reaccionante durante unos 100 minutos.

Una gráfica de  $\ln A$  versus tiempo da una línea recta cuyo intercepto corresponde a  $A_0$  (absorbancia a tiempo cero). De la ecuación  $A_0 = \epsilon_{\max} [\text{enolato}]_0$  se puede determinar  $\epsilon_{\max}$  ya que  $[\text{enolato}]_0 = 2,00 \times 10^{-5}$ .

#### 2. Estudio Cinético.

Se mezcla volúmenes iguales de soluciones  $4,00 \times 10^{-4}M$   $KOH$  y  $4,00 \times 10^{-4}M$   $CH_3COCH_2CO_2Et$  y se mide la absorbancia a  $273nm$  para la solución reaccionante a ciertos intervalos de tiempo (aproximadamente cada 20 minutos) durante unos 220 minutos.

Dado que:

$$\frac{[\text{enolato}]}{[\text{ester}][OH^-]} = 2,0 \times 10^3$$

Y como  $[\text{ester}] = [OH^-]$  y  $A = \epsilon_{\max} [\text{enolato}]$  se deduce que:

$$[\text{ester}] = \sqrt{\frac{A}{2,0 \times 10^3 \epsilon_{\max}}}$$

Esta última ecuación permite la determinación de las concentraciones de ester a los intervalos de tiempo a los cuales se midió la absorbancia. Para cada concentración de ester se determina  $\ln[\text{ester}]$  y  $1/[\text{ester}]$ . La construcción de gráficas de  $\ln[\text{ester}]$  versus tiempo y de  $1/[\text{ester}]$  versus tiempo permite determinar si en la reacción de  $2,00 \times 10^{-4}M$   $CH_3COCH_2CO_2Et$  con  $2,00 \times 10^{-4}M$   $OH^-$  se da una cinética de

primer orden o de segundo orden (3). Para esta solución reaccionante sólo se dá una disociación inicial del ester al enolato de 23 % como se calculó anteriormente.

### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de Colciencias a la investigación de la cual de derivó este trabajo.

### Referencias

1. Holmquist, B.; Bruice, T.C. *J Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 2993, 3003.
2. Pratt, R.F.; Bruice, T.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 5956.
3. Barrow, G. M. *Physical Chemistry*, 2nd ed.; Mc Graw-Hill: New York, 1966; pp. 465-476.
4. Paredes, R.; Rios, L.A.; Ocampo, R. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 1991, 36, 195.
5. Carey, F.A.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed; Part A; Plenum Press: New York, 1990; pp. 465-467.
6. Cram, D.J. *Fundamentals of Carbanion Chemistry*; Academic Press: New York, 1965, pp. 8-20.
7. Tobias, P.S.; Kézdy, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 5171.
8. Silverstein, R.M.; Bassler, C.; Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed.; Wiley: New York, 1981; p. 316.