



REACCIONES EN DISOLUCIÓN

Las reacciones químicas a menudo se llevan a cabo en fase líquida y la mayoría de los estudios de mecanismos de reacción tanto en sistemas orgánicos como inorgánicos están relacionados con reacciones en disolución.

Esto es cierto a pesar de potencialmente los estudios teóricos para sistemas en fase gaseosa presentan mayor profundidad.



La naturaleza de las reacciones en un disolvente.

Es posible estudiar relativamente pocas reacciones tanto en fase gaseosa como en una variedad de disolventes, entre ellas se puede mencionar la reacción de descomposición del pentóxido de nitrógeno:





La formación del ioduro de tetrametil amonio se puede llevar a cabo en varios disolventes polares:



A continuación se presentan dos tablas en que se resumen datos cinéticos para estas reacciones.



La velocidad de descomposición del pentóxido de nitrógeno es la misma en fase gaseosa que en disolución en diversos disolventes.

Por otra parte la reacción (2) es muy sensible a cambios de disolvente, es más rápida en disolventes más polares.

Sería factible que esta última reacción tuviera un estado de transición polar, si se considera su naturaleza. Los datos sirven para mostrar que no se puede hacer una sola generalización simple:

en algunos casos puede haber reacciones que procedan al parecer en forma independiente del disolvente, pero en general no es éste el caso.

Tabla 1. Efectos del disolvente en las velocidades de reacción:



Disolvente	$10^5 k(298 \text{ K}), \text{ s}^{-1}$	log A	$E_a, \text{ kJ/mol}$
Fase gas	3.4	13.6	103
CCl_4	4.1	13.8	107
$CHCl_3$	3.7	13.6	103
$C_2H_2Cl_2$	4.8	13.6	105
C_2HCl_5	4.3	14.0	105
CH_3NO_2	3.1	13.5	102
Br_2	4.3	13.3	103
$N_2O_4(l)$	7.1	14.2	105
$HNO_3(l)$	0.15	14.8	118



Disolvente	Constante dieléctrica	$10^5 k(373 \text{ K}), \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	log A	$E_a, \text{ kJ/mol}$
n-Hexano	1.9	0.5	4.0	67
Tolueno	2.40	25.3	4.0	77
Benceno	2.23	39.8	3.3	48
p-diclorobenceno	2.86	70	4.5	53
m-diclorobenceno	4.9	111	-	-
Fluorobenceno	5.4	116	3.9	48.9
Bromobenceno	-	166	4.6	52.3
o-diclorobenceno	9.9	250	5.1	54.4
Acetona	21.4	265	4.4	49.8
Benzonitrilo	25.2	1120	5.0	49.8
Nitrobenceno	36.1	1380	4.9	48.5



Los solutos tienden a presentar colisiones múltiples dentro de una jaula del disolvente, este evento se conoce como “encuentro”, en contraste con las colisiones que se llevan a cabo entre especies que no interaccionan en la fase gaseosa.



LAS VELOCIDADES DE LAS REACCIONES CONTROLADAS POR DIFUSION.

La velocidad máxima a la que dos solutos pueden reaccionar está controlada por la velocidad relativa de difusión, o en forma más precisa:

la velocidad de encuentro de los solutos.



Se puede calcular mediante diversos modelos, la constante de velocidad controlada por difusión, que tiene un valor:

$$k = 6 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

por lo que a menudo este valor se toma como aproximadamente $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y se conoce como la constante de velocidad controlada por difusión.



APLICACIONES DE LA TEORIA DEL COMPLEJO ACTIVADO.

La formulación básica para reacciones en fase gaseosa se escribe:

$$k_{gas} = \frac{RT}{Nh} K^{\neq}$$

Los efectos, debidos a cambios en el disolvente, o su composición, o la fuerza iónica, provienen de cambios en los coeficientes de actividad, esta situación no es importante en la fase gaseosa.



El valor de K^\ddagger se puede escribir en términos de las actividades a y se relaciona con la constante expresada en función de concentraciones mediante los coeficientes de actividad apropiados.

$$K^\ddagger_{real} = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{[(AB)^\ddagger]}{[A][B]} \times \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$$



Esta situación no es importante en la fase gaseosa.

El valor de K^\neq se puede escribir en términos de las actividades a y se relaciona con la constante expresada en función de concentraciones mediante los coeficientes de actividad apropiados.

$$K^\neq_{real} = \frac{a^\neq}{a_A a_B} = \frac{[(AB)^\neq]}{[A][B]} \times \frac{\gamma^\neq}{\gamma_A \gamma_B}$$

De donde tenemos que:


$$k_{real} = k_{ref} \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A \gamma_B}$$

Esta relación, la ecuación de Brønsted-Bjerrum, es la base para considerar los efectos salinos y del disolvente.

La suposición clave en su derivación es que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del complejo activado, $[(AB)^{\neq}]$, y no a su actividad.



EFECTOS DEL DISOLVENTE EN REACCIONES POLARES E IÓNICAS.

Podemos considerar tres casos para una reacción de segundo orden: dos moléculas polares, dos iones o una de cada uno.

Kirkwood nos proporciona expresiones para la energía libre involucrada en la transferencia de **una molécula polar** (momento dipolar μ y radio r) de un medio de constante dieléctrica unitaria da uno que tiene un valor ϵ :


$$\Delta G = -\frac{N\mu^2}{r^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1}$$

El valor de la constante de velocidad nos da:

$$k_{real} = k_{ref} \exp\left(\frac{N}{RT}\right) \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1} \left(\frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3}\right)$$

donde k_{ref} se refiere al estado en que $\varepsilon = 1$ (como en la fase gaseosa).

$$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1}$$



Al una graficar los datos que se presentan en la tabla 1 de $\log k$ vs $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1}$

se obtiene una línea recta.

La pendiente positiva es consistente con el desarrollo de la carga iónica en el complejo activado, para el que se podría predecir un gran valor para μ_{\neq} y un valor pequeño para r_{\neq} .



En forma semejante, la expresión para la energía libre de transferencia de **dos iones** de carga z_A y z_B de una separación infinita a su distancia de reacción es:

$$\Delta G^{\neq}_{el} = \frac{Nz_A z_B e^2}{\epsilon r_{\neq}}$$

que produce la expresión:

$$k_{real} = k_{ref} \exp\left(\frac{-Nz_A z_B e^2}{\epsilon R T r_{\neq}}\right)$$



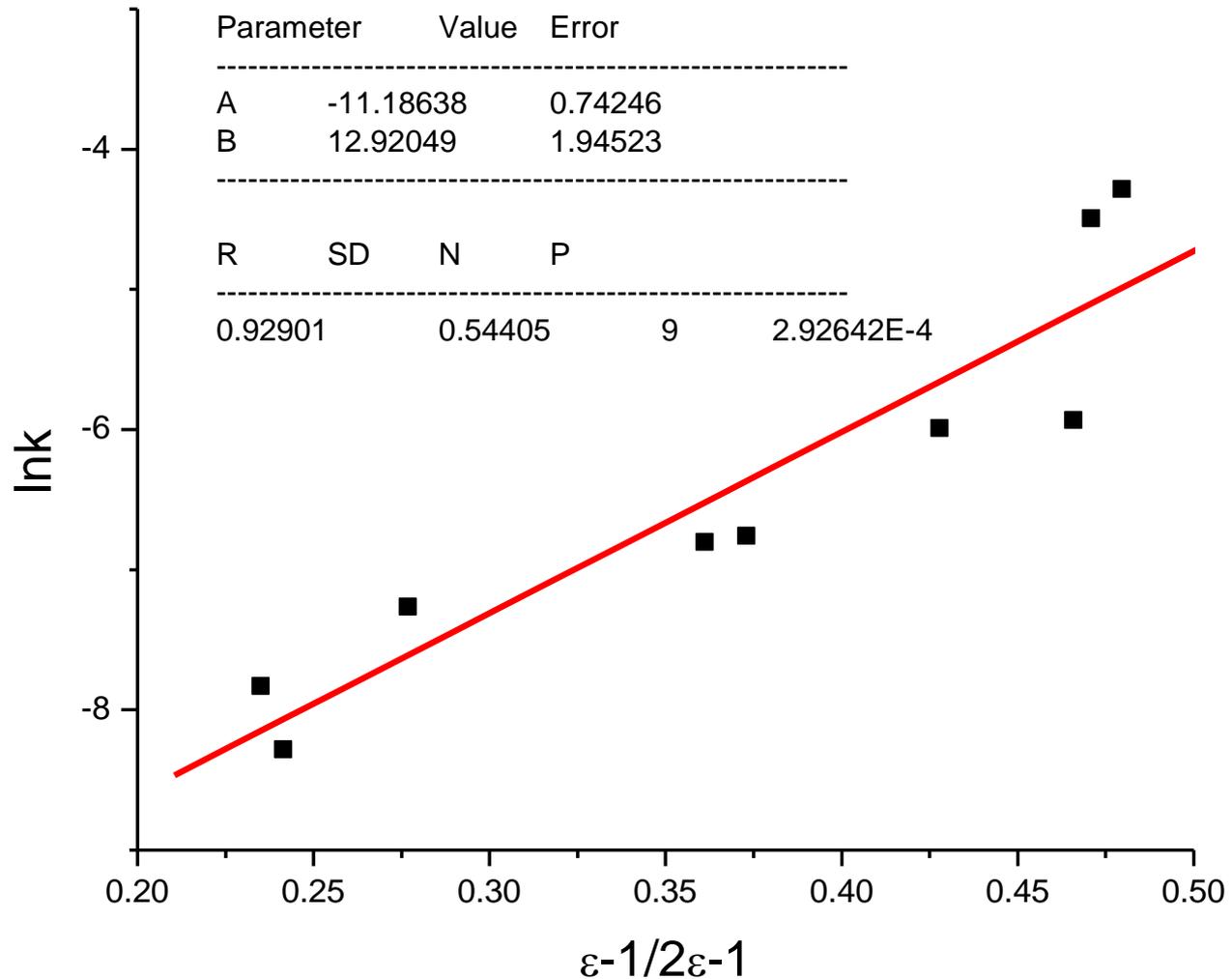
Un tratamiento semejante para **un ion y una molécula polar** da:

$$k_{real} = k_{ref} \exp\left(\frac{-Nz^2e^2}{2\varepsilon RT}\right) \left(\frac{1}{r_{ion}} - \frac{1}{r_{\neq}}\right)$$

En todos los casos examinados, la variación de la constante de velocidad con la constante dieléctrica está dada por una gráfica lineal de $\ln k$ vs $1/\varepsilon$.

Efecto del disolvente

$$Y = A + B * X$$





EFECTOS SALINOS EN REACCIONES IÓNICAS DE SEGUNDO ORDEN.

La ecuación de Debye-Hückel para el coeficiente de actividad de un ion de carga z_i es:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

donde I es la fuerza iónica de la solución ($I = 1/2 \sum [i] z_i^2$, la suma de todos los iones presentes) y A es una colección de constantes físicas, cuyo valor es 0.509 para agua a 298 K.



Si se considera que $z_{\neq} = z_A + z_B$, entonces:

$$\log k = \log k_{ref} + \frac{A(z_A + z_B)^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - \frac{Az_A^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - \frac{Az_B^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$


$$\log k = \log k_{ref} + 2z_A z_B \frac{AI^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

El estado de referencia es agua pura, fuerza iónica cero.

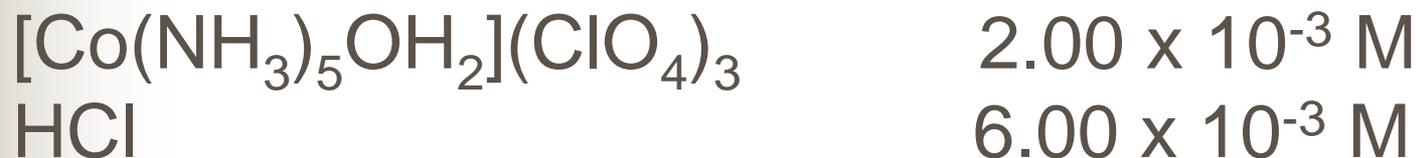
La validez de la ecuación anterior se ha probado numerosas ocasiones, pero no podemos esperar que sea más precisa que la ecuación de Debye-Hückel.

Por lo tanto, no puede aplicarse para fuerzas iónicas altas, especialmente si los reactivos tienen altas cargas iónicas.



Al estudiar la cinética de una reacción en que los reactivos son iones deben tenerse precauciones con los efectos salinos.

Imagine, por ejemplo, que la siguiente reacción se estudió con las siguientes concentraciones iniciales:

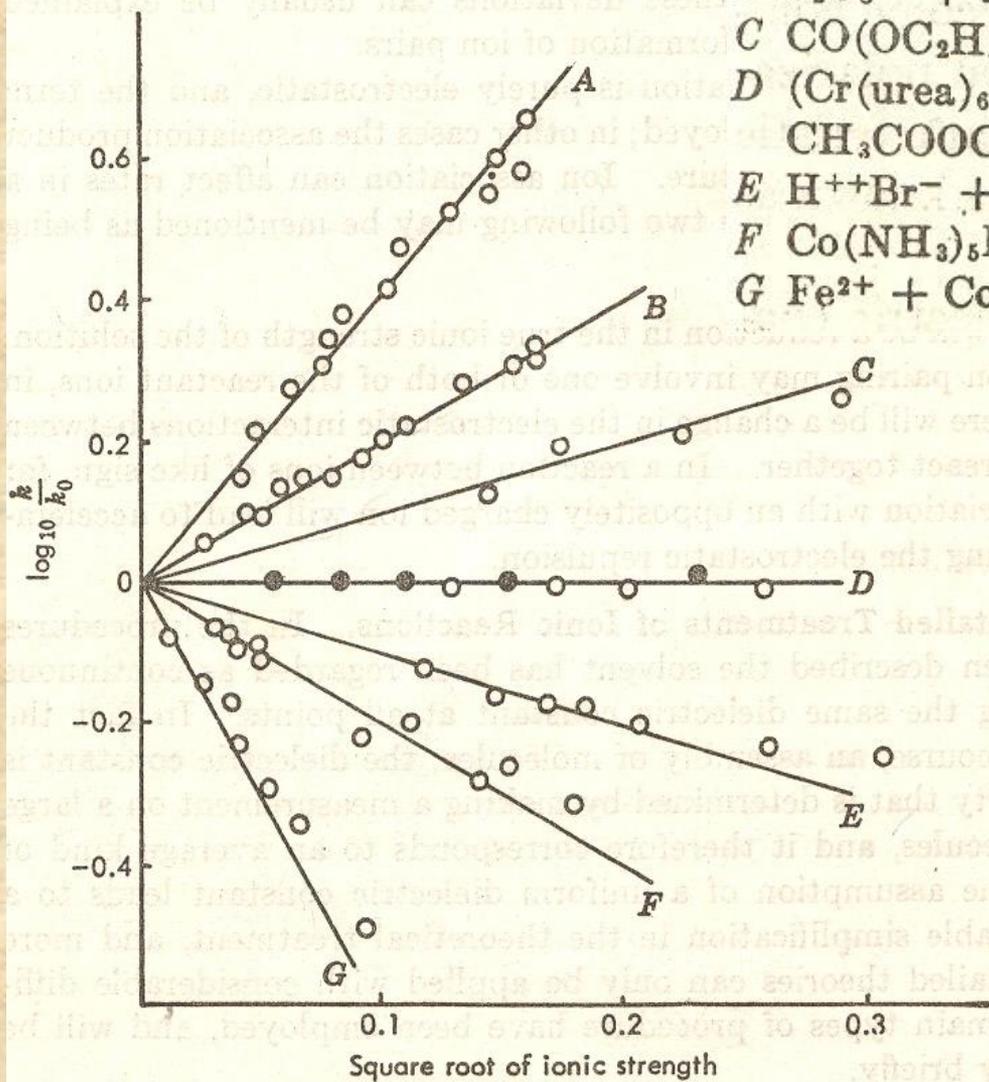




La fuerza iónica de la solución al inicio de la reacción sería 0.018 M, y al final, suponiendo que la reacción llega a terminación sería 0.010 M.

La constante de velocidad de segundo orden para la reacción aumentaría regularmente durante la corrida debido a cambios en la fuerza iónica.

Este aumento sería de aproximadamente 12%, es decir al término de la reacción la constante de velocidad sería 1.12 veces el valor de la constante inicial. Y peor aún, habría mayores



- A $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$ ($z_A z_B = 4$)
- B $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$ ($z_A z_B = 2$)
- C $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}:\text{NO}_2^- + \text{OH}^-$ ($z_A z_B = 1$)
- D $(\text{Cr}(\text{urea})_6)^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ (open circles) ($z_A z_B = 0$)
- CH₃COOC₂H₅ + OH⁻ (closed circles) ($z_A z_B = 0$)
- E $\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ ($z_A z_B = -1$)
- F $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$ ($z_A z_B = -2$)
- G $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ($z_A z_B = -6$)

Efecto de la Fuerza Iónica



discrepancias para concentraciones iniciales diferentes de los reactivos.

En general, se resuelve este problema adicionando electrolitos inertes para mantener la fuerza iónica constante entre corridas.

En el caso del ejemplo anterior, puede utilizarse por ejemplo ácido perclórico para llevar a una fuerza iónica de 0.500 M, lo que sería válido si la velocidad es independiente de $[H^+]$.

INFLUENCIA DE LA PRESION EN LAS REACCIONES EN SOLUCION

Cuando se aplica la relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial P} \right)_T = \Delta V^0$$

a ΔG^\ddagger , para $k = (RT/Nh)\exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial \left(-\Delta G^\ddagger / RT \right)}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$



proporciona un medio para medir volúmenes de activación. Su integración nos da:

$$\ln k = \ln k^0 - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} P$$

Esta relación indica que la constante de velocidad de reacción aumenta con la presión si ΔV^\ddagger es negativo (es decir, si el complejo activado tiene un volumen molar menor que los reactivos juntos).



En la práctica se requieren presiones del orden de 0.5 a 5 kbar si se requieren valores significativos.

Una gráfica de $\ln k$ vs P debe ser lineal y su pendiente igual a $\Delta V^\ddagger/RT$.



Si consideramos por ejemplo $\Delta V^\ddagger = +5.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 298 K, un valor típico, la presión requerida para el cambio de velocidad en un factor de 2 de su valor a presión atmosférica (1 bar = $10^5 \text{ N m}^{-2} = 10^5 \text{ Pa} = 0.1 \text{ MPa}$), da un valor de $3.4 \times 10^8 \text{ Pa}$.

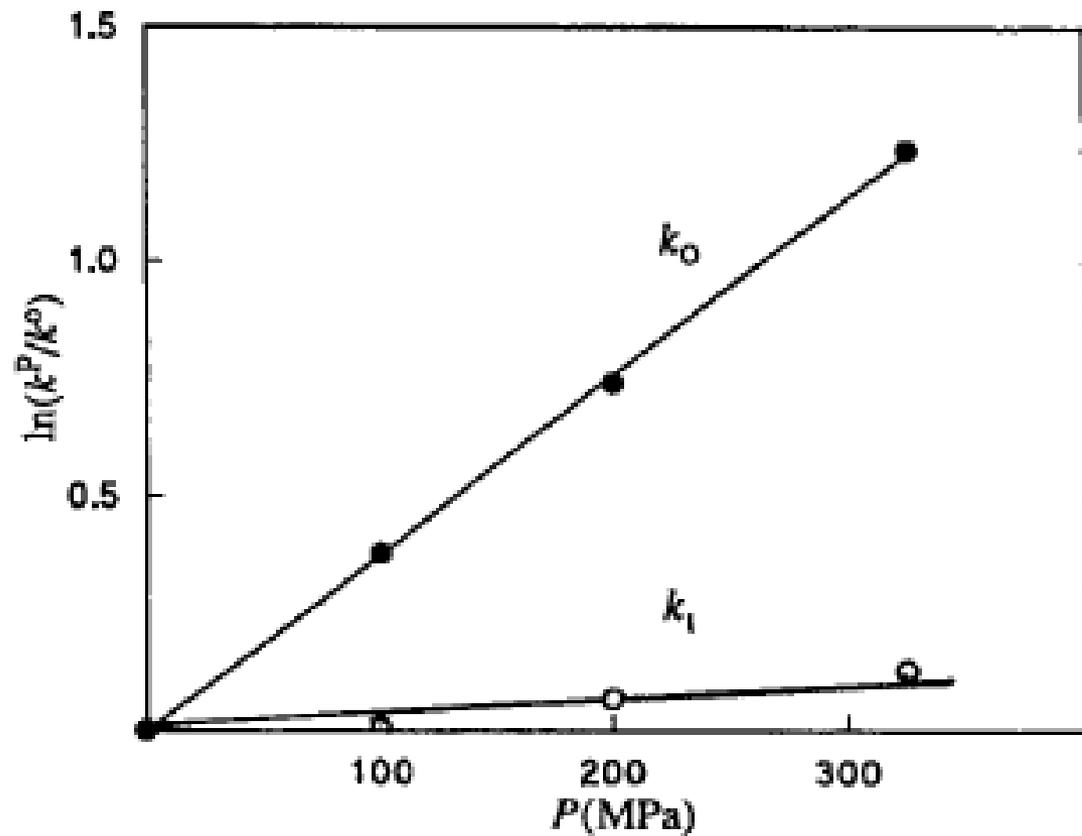
$$1 \text{ MPa} (10^6 \text{ Pa}) = 10 \text{ bar} = 9.87 \text{ atm} = 1 \text{ J cm}^{-3}$$

$$\text{A } 298.3 \text{ K}; \quad RT = 2.48 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Efecto de la presión en la reacción:



$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_1[\text{H}^+]$$



Efecto de la presión en k_0 y k_1 para la reacción anterior.

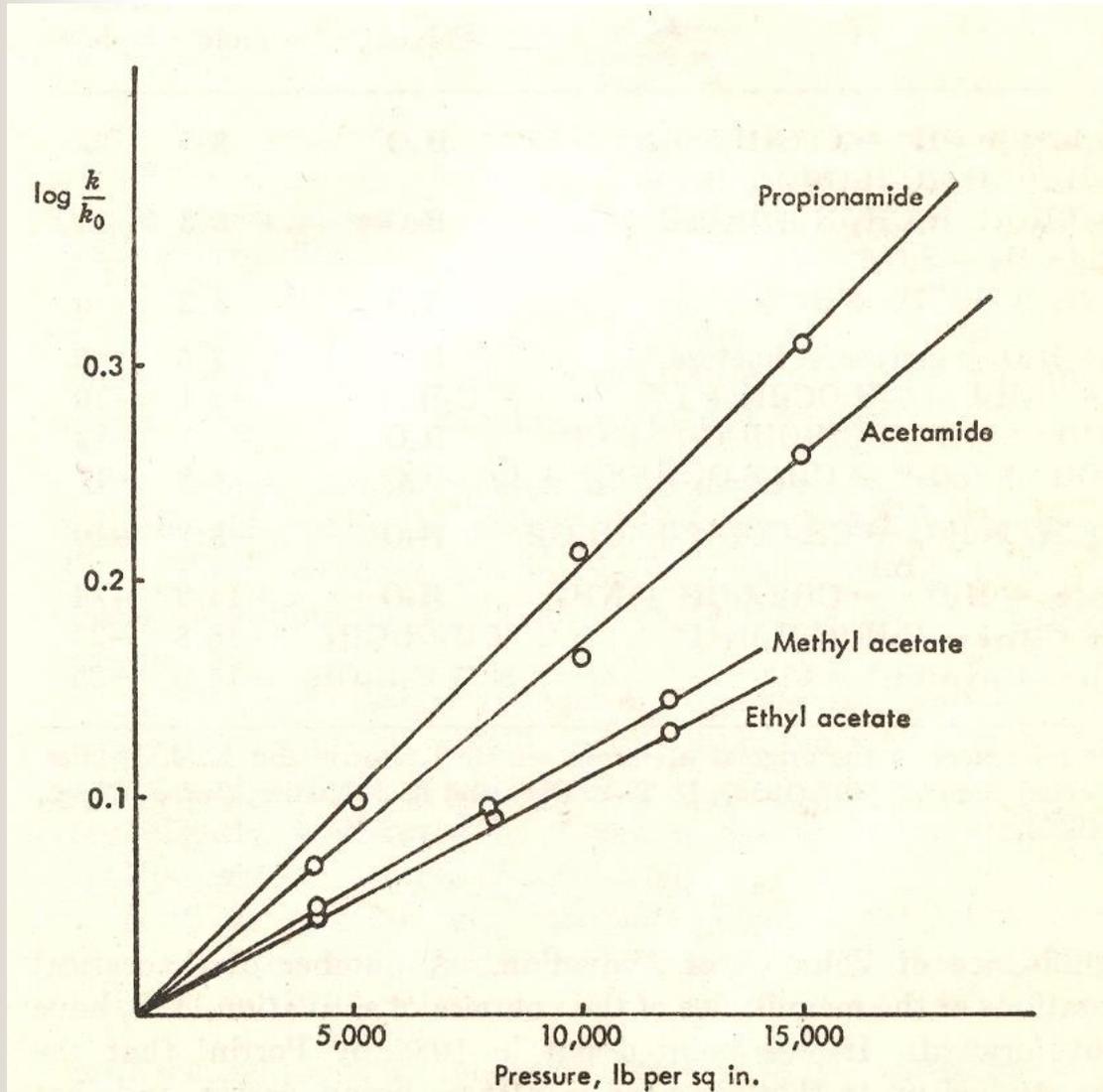
$$\Delta V_0^\ddagger = -10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V_1^\ddagger = -0.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

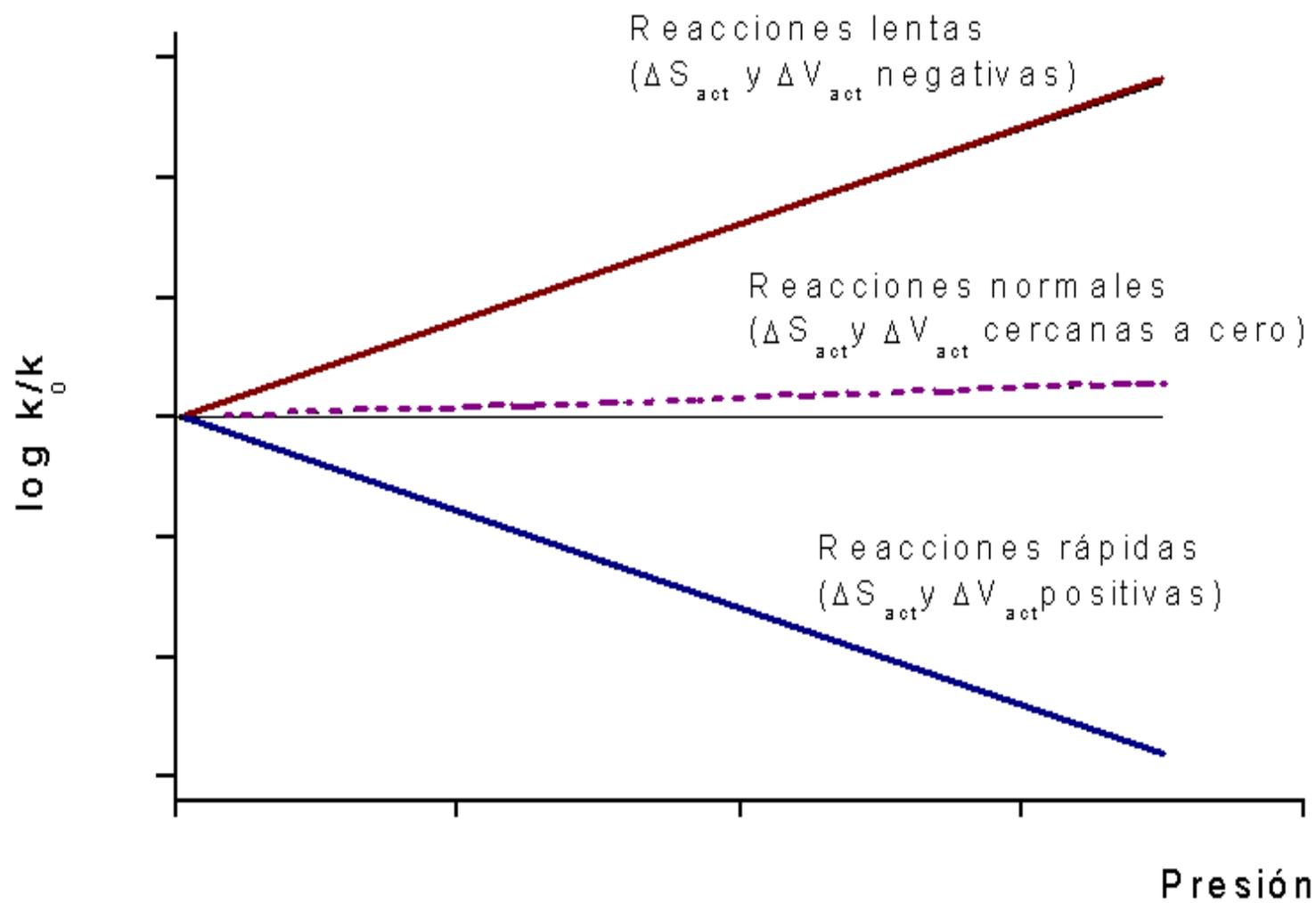
$$\Delta V_0^\ddagger = 2.48 \times 10^3 \times \text{pendiente} = 2.48 \times 10^3 \times 3.8 \times 10^{-3} = -10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V_1^\ddagger = 2.48 \times 10^3 \times \text{pendiente} = 2.48 \times 10^3 \times 3.3 \times 10^{-4} = -0.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Efecto de la Presión Hidrostática



Gráfica de $\log k/k_0$ en función de la presión hidrostática para la hidrólisis alcalina de ésteres y amidas.



Influencia de la constante dieléctrica y fuerza iónica en las velocidades de diferentes reacciones.

Tipo de reacción	Efecto al Aumentar		Ejemplos
	Constante Dieléctrica	Fuerza Iónica	
Dos moléculas que forman un compuesto polar	Aumento	Efecto pequeño	$R_3N + RX$ $H_2O + RX$
Dos iones del mismo signo	Aumento	Aumento	$BrAc^- + S_2O_3^{2-}$ $OH^- + \text{Azul de bromofenol-}$
Dos iones de signo opuesto	Disminución	Disminución	$OH^- + Me_3S^+$
Ion y molécula neutra	Efecto pequeño	Efecto pequeño	$OH^- + RX$ $OR^- + RX$ $X^- + RX$ $Me_2BuS^+ + H_2O$

Resumen de los efectos de la Presión en las velocidades de reacción

Clasificación	Carácter Iónico	Ejemplos	Volumen de activación	Entropía de activación
“Lenta”	Formación de cargas opuestas Aproximación de especies de la misma carga	<ul style="list-style-type: none"> •Reacciones entre iones del mismo signo, •Hidrólisis de ésteres •Esterificaciones •Solvólisis unimolecular 	Grande Negativo	Grande Negativo
“Normal”	Efectos electrostáticos no importantes	Reemplazo de iones negativos	Pequeña negativa	Pequeña negativa
“Rápida”	Aproximación de especies de carga opuesta	Reacciones entre iones de signo opuesto	Positiva	Positiva

Mecanismos de Reacción

Forma detallada en que procede una reacción, con énfasis en el número y naturaleza de los pasos involucrados.

Por lo menos una dimensión más complicada que la determinación de estructuras ya que requiere una descripción detallada de la forma en que la estructura y el enlace de los reactivos cambia con el tiempo en un acto individual de cambio químico.

Una descripción completa del mecanismo requeriría: la subdivisión de la reacción en sus pasos individuales y equilibrios



la caracterización de los intermediarios de reacción y un estimado de sus tiempos de vida media

una descripción del llamado “estado de transición” para cada paso de reacción en términos de (a) su composición, (b) geometría, (c) solvatación y (d) energética,

una descripción completa del proceso que lleva a cada estado de transición y fuera de él en términos de los niveles de energía (esto es vibracional, rotacional, electrónico, etc.) tanto del estado basal como de los estados excitados.



Métodos para determinar mecanismos de reacción

1.-Cinético:

Ley de velocidad

Dependencia de la velocidad en la naturaleza de los reactivos

Dependencia de la velocidad en los ligantes que no se sustituyen

2.- Detección de intermediarios de reacción

Directa

Indirecta



3.-Examen de los productos: estereoquímica

4.-Determinación de la ruptura del enlace

5.- Parámetros de activación

Entalpía de activación

Entropía de activación

Volúmenes de activación

6.- Relaciones lineales de energía libre



RELACIONES LINEALES DE ENERGÍA LIBRE

La experiencia ha mostrado durante los últimos años que hay un número grande de correlaciones lineales empíricas entre los logaritmos de constantes de equilibrio o de velocidad de una serie de reacciones con logaritmos de una segunda serie de reacciones, relacionadas con la primera.

En primer lugar podemos cuestionar el hecho de que *a priori* haya una razón para dichas correlaciones, y en segundo lugar, una vez que se encuentran las relaciones nos preguntamos si son de algún valor.



En la práctica dichas correlaciones han demostrado ser una medida empírica útil de la relación que hay entre diferentes series de reacciones, y más importante, a menudo nos permiten predecir tendencias en reactividad para una serie de reacciones.

En el caso más sencillo tales correlaciones lineales toman la siguiente forma general:

$$\log k_i^I = m \log k_i^{II} + c$$



donde las k 's representan constantes de equilibrio o de velocidad de reacción de los i miembros correspondientes de dos series de reacciones I y II y m y c son constantes empíricas determinadas a partir de la gráfica del $\log k_i^I$ en función de $\log k_i^{II}$, y dependen de las condiciones de reacción y de la naturaleza de las series de reacciones que se comparan. Es posible tener relaciones velocidad-velocidad, equilibrio-equilibrio o velocidad-equilibrio.



En este último caso se puede tener una correlación entre una constante de equilibrio y una de velocidad de la misma reacción, o entre la constante de equilibrio y la de velocidad de los miembros correspondientes de dos series diferentes de reacciones.

Algunas otras formas en que se puede expresar la ecuación anterior son:

$$\log K_{eq} = -\Delta G / 2.303RT$$

$$\log k_{vel} = \log(RT / N_o h) - \Delta G^\ddagger / 2.303RT$$



Sustituyendo:

$$\Delta G_i^I = m' \Delta G_i^{II} + c'$$

donde ΔG representa ya sea a ΔG^0 o a ΔG^\ddagger y la relación entre m y m' y c y c' depende de si la relación contiene constantes de equilibrio, de velocidad o ambas.

La primera ecuación es equivalente a una relación lineal entre los cambios de energía libre para la serie de reacciones que se compara. Este tipo de correlaciones se conoce como relaciones lineales de energía libre: RLEL (LFER por sus siglas en inglés).



Una serie de reacciones puede corresponder a:

1. Las reacciones de un solo reactivo con un sustrato, cuya estructura se varía a través de introducir diferentes sustituyentes.
2. A una sola reacción bajo una diversidad de condiciones experimentales (p. ej. cambios en el disolvente).
- 3.- A reacciones de un solo sustrato con una serie de reactivos.



En el primer caso se obtiene una correlación entre estructura y reactividad. Dos ejemplos son la ecuación de Hammett y la de Taft.

En el segundo caso tendremos una correlación disolvente-reactividad. Como ejemplos están la ecuación de Grunwald-Winstein y la de Swain-Mosely-Bowen.

En el último caso tenemos una correlación entre reactivo y reactividad.

En el caso de escalas de fuerza básica (o ácida) hay una correspondencia entre el sustrato y el ácido (o base) de referencia.



Cuando se establece una RLEL, por ejemplo para fuerza básica (o ácida), entre dos series de reacciones significa que los dos ácidos (bases) de referencia deben dar el mismo orden de fuerza básica (ácida) relativa.

Así, los valores de pK_a de Brønsted, que miden la fuerza básica respecto a $H^+_{(ac)}$, se usan en una serie. El establecer una RLEL entre ésta y otra escala que mide la fuerza básica relativa a otro ácido de Lewis A, por ejemplo para fuerza básica (o ácida), entre dos series de reacciones.


$$\log K_{AB} = mpK_a + c$$

De esta forma las K_{eq} para un aducto AB dado pueden calcularse conociendo los tres parámetros:

- pK_a de la base B
- m
- c

Estas dos últimas constantes son parámetros empíricos característicos del ácido A y de las condiciones de reacción.

Algunas RLEL

Origen	Tipo de reacción	Parámetro usado para correlacionar k
Brønsted-Pedersen	Reac. catalizadas por ácidos/bases	Constante de ionización del catalizador
Grunwald-Weinstein	Reac. de solvólisis en mezclas de disolventes	Parámetro Y derivado de la reac. de referencia, solvólisis de cloruro de <i>t</i> -butilo
Hammett	Reac. para probar efectos electrónicos de sustituyentes en anillos aromáticos	Parámetro σ derivado de valores de K_a de ácidos benzóicos sustituidos
Langford	Formación/disociación de complejos metálicos	Constante de equilibrio para la formación del complejo
Marcus	Transferencia de electrones (reac bimoleculares), esfera externa	Las velocidades de autointercambio de cada participante y las constantes de equilibrio globales
Swain-Scott	Sustitución nucleofílica	La velocidad de una reacción de referencia, $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^-$
Taft	Efectos de los sustituyentes en sistemas alifáticos	Parámetro σ^* basado en las velocidades de hidrólisis de los ésteres alquílicos.



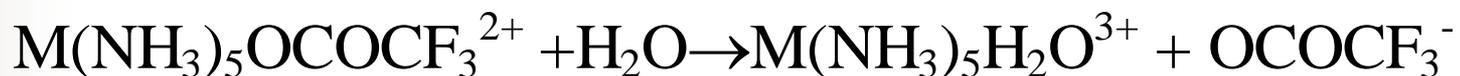
ENERGÍA LIBRE DE ACTIVACIÓN Y MECANISMO

El valor de una constante de velocidad para una reacción muy rara vez ayuda a explicar el mecanismo de reacción. Obtener valores dentro de una serie de reacciones puede ser más informativo, pero las comparaciones de valores de energías libres de activación con las energías libres de la reacción, que llevan a RLEL pueden ser muy útiles para diagnosticar el mecanismo de reacción.



Constantes de velocidad semejantes para una serie de reacciones en las que solamente se cambia en uno de los reactivos ya sea el ion metálico central o el ligante, por ejemplo, sugiere que opera un mecanismo común para la serie completa de reacciones.

Las constantes de velocidad para la reacción de acuación de una serie de complejos:



son similares para $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{e Ir}$. Esta situación poco usual sugiere que se rompe un enlace C-O y no un enlace M-O.



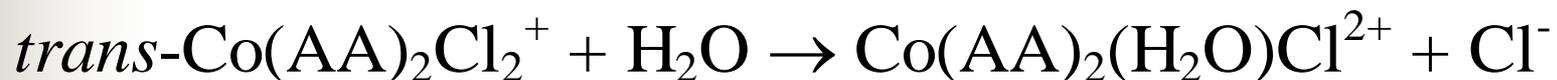
Debe tenerse cuidado al hacer generalizaciones de este tipo.

Se ha señalado también que los valores de ΔG^\ddagger y ΔH^\ddagger son semejantes para algunas reacciones de sustitución de Co(III) y Rh(III) en las que definitivamente se rompe el enlace metal-ligante.

En una serie de reacciones, en las que aumenta el impedimento estérico de una de las moléculas reaccionantes es posible observar un efecto de ésto directamente en el estado de transición.

El efecto será disminuido si se trata de un mecanismo disociativo, pero agravado en el caso de un proceso asociativo.

Por ejemplo en una serie de reacciones de acuación de complejos octaédricos con diaminas, AA:



se observa una marcada aceleración estérica, lo que apoya su carácter disociativo.

AA	$10^5 k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	3.2
$\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	1.7
<i>dl</i> - $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	15
<i>meso</i> - $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	410
$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	210
$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	rápida



Otro ejemplo que vale la pena mencionar es el hecho de que en reacciones de hidrólisis de complejos amino de cobalto(III) el cociente de las constantes de velocidad para la trayectoria catalizada por base y aquélla no catalizada, es decir $k_{\text{OH}^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ varía normalmente en el intervalo de 10^5 a 10^8 ; sin embargo para la reacción de hidrólisis del complejo $\text{Coen}_2\text{CO}_3^+$, este cociente tiene un valor de 6.5.

Esto que sugiere un cambio drástico en el mecanismo de reacción para este compuesto con respecto al generalmente observado.



La explicación puede estar en función de que en medio básico se presente una ruptura del enlace Co-O, mientras que en medio ácido se rompa un enlace C-O.

Usos de las RLEL:

- 1.- Demostrar que la reactividad se correlaciona con un parámetro independiente pero relacionado.
- 2.- Establecer que reacciones relacionadas tienen mecanismos comunes, en que es exitosa una correlación.



3.- Separar y cuantificar los efectos de diferentes variables que afectan una reacción.

4.- Establecer una escala en que se base el determinar la importancia de efectos similares en otras series de reacciones, inclusive reacciones no estudiadas o desconocidas.

Se menciona una aplicación de las RLEL para el diagnóstico del mecanismo de reacción determinando el grado de ruptura o formación de enlace en el estado de transición.


$$-\Delta G^\ddagger = 2.3RT \log \frac{kh}{k_B T}$$

$$-\Delta G = 2.3RT \log K$$

La linealidad entre energías libres de activación y reacción debería expresarse en la forma más sencilla:

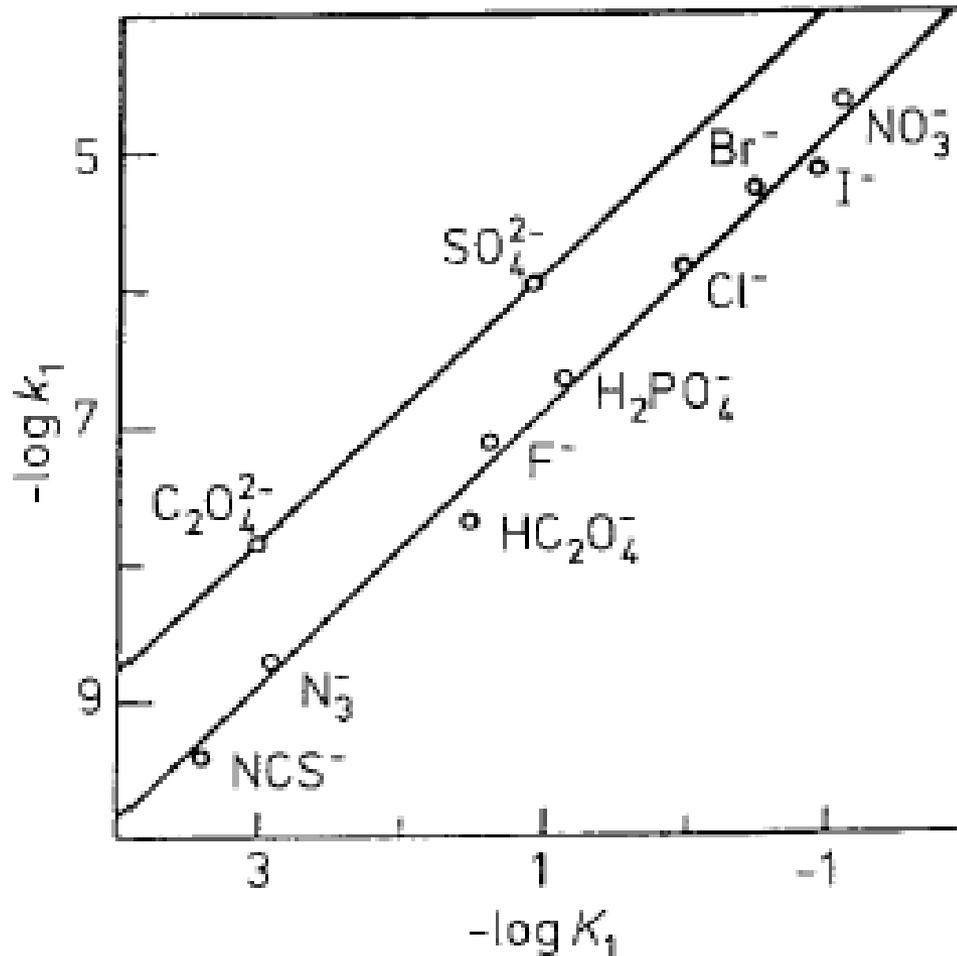
$$\log k = A \log K + B$$

Se puede probar esta idea examinando los datos para la reacción de acuación de una serie de iones, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$, donde X es un ligante unidentado

Ejemplo de RLEL:



$$\log k_1 = \log K_1 + \log k_{-1}$$



Gráfica logarítmica de k_1 vs K_1 para la reacción antes mencionada a 298 K.



La gráfica de $\log k_1$ vs $\log K_1$ es lineal dentro de un amplio intervalo de constantes de velocidad. Obviamente entre más rápida es la acuación, la reacción llega más a término.

La pendiente de A es 1.0 y esto indica que el complejo activado y los productos son muy semejantes, es decir, que X^- está prácticamente separado del cobalto y el mecanismo es disociativo.


$$\log k_1 = \log K_1 + \log k_{-1}$$

$A=1.0$ y $B=\log k_{-1}$ este último prácticamente constante, si la reacción de anación sigue un proceso disociativo.

Esto es indicativo de un proceso en el que se rompe el enlace.



RELACIÓN DE MARCUS PARA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

La forma de abordar este problema consiste en calcular la velocidad de una reacción de transferencia de esfera externa a partir de primeros principios; es necesario estimar la contribución a ΔG^\ddagger hecha por los varios pasos a través de los cuales se piensa que ocurre la reacción.



Esos incluyen a la energía requerida para acercar los reactivos a la distancia requerida por la reacción y la energía necesaria para reorganizar las distancias de enlace en cada reactivo de forma que se encuentren en un estado común anterior a la transferencia electrónica y finalmente el cambio en energía libre para la reacción neta, ΔG° .

La popularidad de esta teoría proviene de su uso para correlacionar constantes de velocidad de reacción con otros parámetros de interés.


$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{1/2}$$

donde k_{12} y K_{12} son las constantes de velocidad y equilibrio para la “reacción cruzada”, k_{11} y k_{22} son las constantes de velocidad para el auto-intercambio y f_{12} es un factor, generalmente cercano a la unidad, que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4\log(k_{11}k_{22} / Z^2)}$$



Esta expresión incluye a Z , la velocidad de colisiones controlada por difusión entre partículas no cargadas, que a menudo se toma como $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



• Usos

1.- Cuando se conocen k_{11} , k_{22} y K_{12} se utiliza para mostrar que los valores experimental y calculado para k_{12} concuerdan.

• 2.- Comparar diferentes oxidantes con la misma serie de reductores

3.- Verificar las desviaciones de la teoría que podrían indicar un cambio de mecanismo

4.- Estimar las constantes de auto-intercambio para un reactivo cuando se desconoce su valor, basado en la medición de los valores de una o mas “reacciones cruzadas”.



Relación de Taft

$$\log \frac{k}{k^o} = \sigma^* \rho^*$$

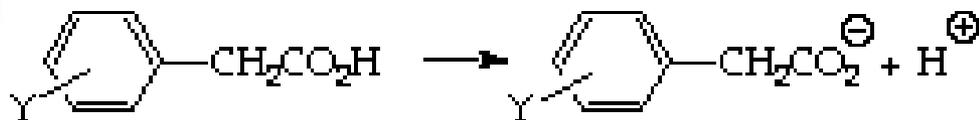
donde σ^* es la constante del sustituyente polar y ρ^* es la constante de una reacción.

Relación de Brønsted

$$\log k_B = \log G_B - \beta \log K_A$$

Relaciones lineales de energía libre

Ionización de ácidos fenilacéticos



Ecuación de Hammett

$$\sigma\rho = \log K / K_H = pK_{aH} - pK_a$$

σ es una medida de la capacidad electrodonadora del sustituyente o del efecto electroatractor. $\sigma > 0$ proviene de grupos electroattractores, valores < 0 de grupos electrodonadores. σ depende de los efectos inductivos y de resonancia.

Los valores de ρ , la constante de la reacción, miden en qué forma afectan la reacción los efectos electroattractores o electrodonadores.

$\rho > 0$ para reacciones favorecidas por grupos electroactores y no por grupos donadores. Lo contrario para valores $<$ de ρ .

Ejercicio: Prediga si $\rho > 0$ o < 0

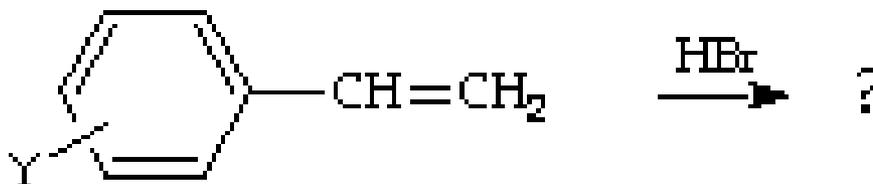


Tabla 1. Ionización de ácidos fenilacéticos (tomado de Streitwieser y Heathcock, 1985)

R	pK_{am}	σ_m	pK_{ap}	σ_p
H	4.31	0	4.31	0
CH ₃		-0.069	4.37	-0.170
CH ₃ O		0.115	4.36	-0.268
F		0.337	4.25	0.062
Cl	4.14	0.373	4.19	0.227
Br		0.391	4.19	0.232
I	4.16	0.352	4.18	0.18
NO ₂	3.97	0.710	3.85	0.778



Uso de ρ para entender mecanismos



Rutas posibles:

Para cada ruta posible, prediga el signo y la magnitud (i.e., grande o pequeño) de ρ . Use su conocimiento respecto al producto de la reacción para decidir qué mecanismos se pueden eliminar. ¿Hay algunos otros datos que puedan apoyar para decidir el mecanismo?

A. Transferencia de protón al carbón 1



B. Transferencia de protón al carbón 2



C. Transferencia de bromuro al carbón 1



D. Transferencia de bromuro al carbón 2



E. Adiciones concertadas





CATÁLISIS ÁCIDO BASE

Muchas reacciones son aceleradas por H^+ y/o OH^- .

En el caso en que estas dos especies catalicen, la constante de velocidad aparente se puede expresar como se muestra a continuación:

$$k = k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$



Por lo general los ácidos o las bases débiles son catalizadores menos efectivos que H^+ y/o OH^- .

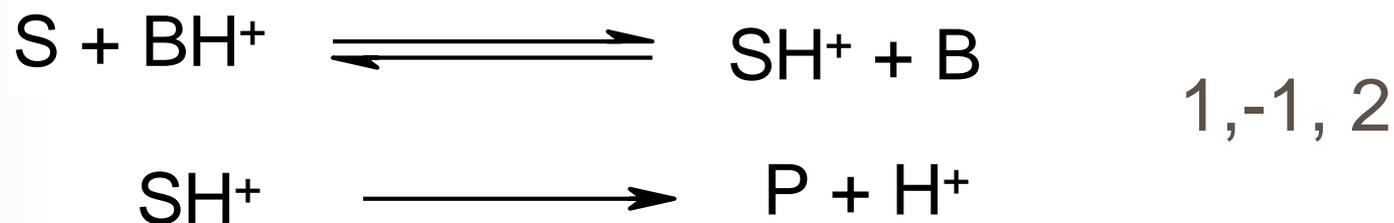
Es posible saber si los componentes de las sustancias amortiguadoras del pH son catalizadores activos aumentando la concentración de sus componentes HB^+ y/o la base B , manteniendo la relación de éstos constante.



Si se observa algún efecto, es decir, el ácido HB^+ y/o la base actúan como catalizadores, la reacción se considera como una en la que hay catálisis ácido-base general.

La correlación de la efectividad catalítica con la fuerza ácida (o básica) se logra mediante la ecuación de Brønsted-Pedersen.

Un esquema de reacción relacionado con un proceso de catálisis ácido-base es:



Si se aplica la aproximación del estado estacionario para $[\text{SH}^+]$, se llega a la aproximación:


$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1[S][BH^+]}{1 + k_{-1}[B]/k_2}$$

Dependiendo de los valores relativos de $k_{-1}[B]$ y k_2 se pueden tener dos formas limitantes:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1[S][BH^+]}{1}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_2[S][BH^+]}{k_{-1}[B]}$$



Esta última expresión es equivalente a:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [S][H^+]}{k_{-1} K_a}$$

donde K_a es la constante de ionización del ácido BH^+ .

Este ejemplo ilustra el problema para distinguir entre catálisis ácida general y específica.



HIDRÓLISIS BÁSICA

Este tipo de reacciones son especiales debido a que contradicen aparentemente la afirmación de que la velocidad de sustitución de un complejo octaédrico es poco sensible a la naturaleza de los grupos entrantes.

Básicamente está limitada a un grupo de complejos amínicos de Co(III) y sus análogos de Ru(III); a veces complejos semejantes con Cr(III), Rh(III) e Ir(III) muestran esta reacción pero el efecto es menos marcado.



La ley de velocidad es de la forma:

$$\frac{-d[\text{complejo}]}{dt} = k[\text{complejo}][OH^-]$$

y la velocidad de reacción puede ser mucho mayor que la asociada con la conducta del complejo en ausencia de base. Se pueden obtener aceleraciones hasta o mayores que un factor de 10^8 , siempre que la concentración de álcali sea suficiente.



La ley de velocidad de segundo orden y el gran aumento en la velocidad llevó a mucha gente a postular un mecanismo bimolecular simple (A ó I_a).

Sin embargo esto se repensó en base a la gran cantidad de datos con que se cuenta y a la falta de otros mecanismos bimoleculares, por lo que se propuso un mecanismo alternativo.

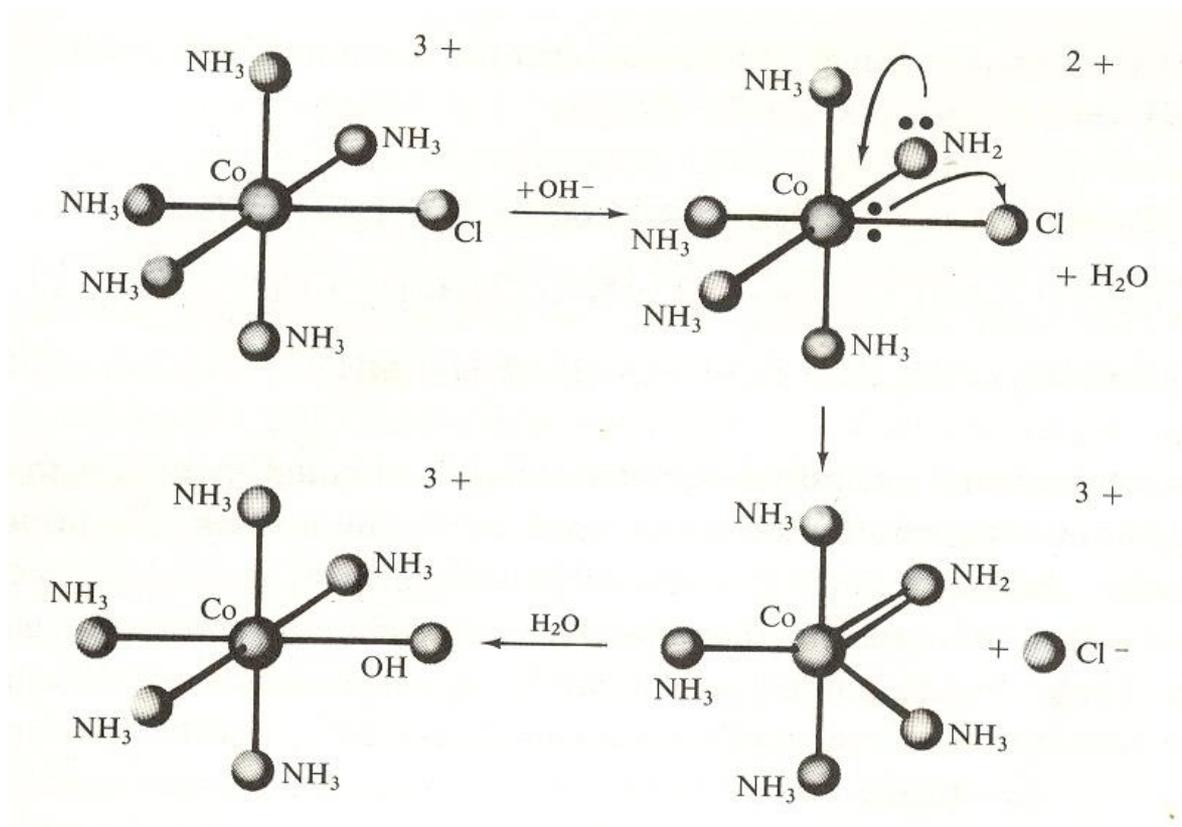
Este mecanismo alternativo explica la enorme aceleración, adicionalmente se trata de un mecanismo esencialmente disociativo.



En este mecanismo el ion hidróxido actúa como una base y sirve para extraer un protón de un ligante amínico.

Esta parte del mecanismo está apoyado fuertemente por el hecho de que cualquier complejo que no tenga dicho protón no es sensible a hidrólisis básica.

La especie desprotonada, se llama base conjugada, es lábil disociativamente y el proceso se puede representar de la siguiente manera:





Este mecanismo generalmente se designa como S_N1_{cb} , aunque en la nomenclatura de Langford y Gray se designa como D_{cb} .

La reacción de transferencia de protón es reversible y generalmente, pero de ninguna manera, **siempre rápida comparada con la disociación de la base conjugada** (k_2). Bajo estas circunstancias se puede representar como una constante de equilibrio K .



De cualquier manera se puede medir k_1 ya que está relacionada estadísticamente con la constante de velocidad para el intercambio de protones.

En el complejo cloropentamincobalto(III) la constante de velocidad para el intercambio de protones puede ser hasta 10^5 veces mayor que aquélla asociada a la salida del cloro.



Un pre-equilibrio para la transferencia de protones llevaría a catálisis básica específica en solución acuosa (esto es, el hidróxido es la única base que actúa como un catalizador efectivo) y esto está de acuerdo con las observaciones en la mayoría de los casos.

Para dicho pre-equilibrio la expresión de velocidad es:

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = \frac{k_2 K [\text{complejo}] [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]}$$



y se reduciría a la observada experimentalmente si $K[\text{OH}^-] \ll 1$.

Esto es válido para casi todos los compuestos amínicos de Co(III), para los que $K < 0.1$ o aún $K < 0.001$.

Sin embargo, cuando se tiene el complejo con anilina coordinada, resulta que esta amina es más ácida, el valor de K es aproximadamente 10^4 M^{-1} y consecuentemente no aplica la aproximación para el caso en que $K[\text{OH}^-] \ll 1$, aún en soluciones débilmente básicas.



En pocos casos en que la transferencia de protones es de una velocidad comparable con aquélla de la hidrólisis básica, se ha mostrado que este último proceso lleva al intercambio de un protón y que la reacción está sujeta a catálisis básica general.

Si consideramos que la constante de velocidad de segundo orden corresponde al producto k_2K en el cual la constante de equilibrio es muy pequeña, entonces debemos darnos cuenta de que k_2 es muy grande.



Para poder explicar este gran valor de la constante debemos explicar por qué el grupo amido tiene esa capacidad labilizadora tan fuerte.

La explicación aceptada a la fecha se basa en que el par libre de electrones del grupo amido funciona como un donador p y estabiliza de esta manera el intermediario pentacoordinado. Esto es lo mismo que la acción labilizadora, pero menos efectiva, de OH^- y Cl^- .



El curso estérico de la hidrólisis básica involucra un cambio estereoquímico considerable en el cobalto(III), por lo que se pensaría en un intermediario con geometría de bipirámide trigonal.

Por otra parte, los compuestos de Ru(III) análogos, igualmente lábiles, reaccionan con completa retención de configuración.



Se ha demostrado el carácter D para este tipo de reacciones, mediante experimentos clásicos de competencia.

Se han hecho reacciones de hidrólisis básica de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) en presencia de gran exceso de un ligante $\text{Y}^- = \text{NO}_3, \text{N}_3, \text{NO}_2, \text{NCS}$ en los que hasta el 25% del producto es $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Y}]^{2+}$ y la velocidad de reacción no se ve afectada por la cantidad de Y^- adicionada.



De la misma manera, la cantidad de compuesto ácido obtenida es independiente de la concentración del ligante en competencia, pero es dependiente de su naturaleza.

Se muestra fácilmente que Y^- no pudo entrar a la esfera de coordinación antes o después del acto de hidrólisis básica y por lo tanto debe haber sido atrapado por un intermediario reactivo, supuestamente pentacoordinado.

Efecto del disolvente

