

## ANALISIS DE LA SIGNIFICACION QUIMICA DE ALGUNAS CORRELACIONES QUE IMPLICAN DATOS CINETICOS

POR

S. BERNAL, R. GARCIA y J. M. RODRIGUEZ-IZQUIERDO

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
Universidad de Cádiz

*Recibido el 4 de noviembre de 1981*

*En versión definitiva el 10 de febrero de 1982*

**RESUMEN.**—En el presente trabajo se analiza la aplicabilidad de la formulación convencional de las correlaciones del tipo de la de Taft,  $\log(k/k_0) = \rho \cdot \Delta\sigma$ , al establecimiento de Relaciones Lineales de Energía Libre (RLEL). Según se discute, como consecuencia del efecto que ejerce la temperatura sobre la constante de velocidad, y de la exigencia experimental de que dichas constantes se determinen en un intervalo limitado de temperaturas, el empleo de la citada formulación ofrece serias limitaciones. Los datos aquí analizados demuestran, en efecto, que la verificación de la referida ecuación en un intervalo limitado de temperaturas no puede considerarse evidencia inequívoca en favor de la existencia de una RLEL químicamente significativa. Con objeto de soslayar la citada dificultad, se propone una formulación alternativa, la cual, por otra parte, permitiría discutir sobre bases más firmes los aspectos mecanicistas asociados a la existencia de RLEL.

El estudio se extiende a la discusión de la utilidad de diversas formulaciones encaminadas a establecer la existencia de un Efecto de Compensación.

**SUMMARY.**—The validity of usual formulation of Taft-like correlations,  $\log(k/k_0) = \rho \cdot \Delta\sigma$ , in order to establish the existence of Linear Free Energy Relationships (LFER) is discussed. Because the effect of the temperature on the rate constants and the necessarily restricted range at which kinetic measurements are carried out, it is shown that the use of the above equation has strong limitations. According to the data here analysed, the fulfillment of the former equation at a restricted range of temperatures does not demonstrate unequivocally the existence of a LFER. In this paper an alternative test is suggested, which, besides removing the difficulties above mentioned, gives further insights into mechanistic discussions, often associated to the existence of a LFER. The study is extended to the discussion of several formulations proposed in order to establish chemically significant Compensation Effects.

### INTRODUCCION

El establecimiento de correlaciones de carácter general entre estructura y reactividad químicas muestra un interés creciente en la bibliografía. Dichas correlaciones, que pueden englobarse bajo la denominación de «Modelos Cuantitativos de Analogía» (1), encuentran en las formulaciones de Taft y Hammett una de sus expresiones más sencillas y de uso más generalizado.

Cuando se consideran exclusivamente los efectos electrónicos, las citadas correlaciones de Taft y Hammett responden a una ecuación genérica del tipo:

$$\log(k/k_0) = \rho \cdot (\sigma - \sigma_0) \quad [1]$$

donde  $\rho$  es un parámetro característico de la reacción estudiada, siéndolo  $\sigma$  de cada especie reactiva de la serie de trabajo. Acerca de este último parámetro existen actualmente datos para un elevado número de sustancias (2).

Como es sabido, la ecuación [1] se utiliza con frecuencia en discusiones de carácter mecanicista, tanto en reacciones homogéneas (3) como heterogéneas (4). Se considera de ordinario que un conjunto de reacciones para las que se satisface la citada ecuación tienen lugar a través de un mecanismo análogo, cuyas características pueden deducirse del valor de  $\rho$  (5). Del mismo modo, la influencia de la temperatura sobre el mecanismo se discute a menudo sobre la base de las variaciones que experimenta  $\rho$  (6). Por otra parte, el estudio comparativo de los valores de  $\rho$  para una misma serie de reacciones sobre distintos catalizadores ha servido para obtener conclusiones acerca de las propiedades de los sólidos activos (7).

A pesar de su empleo generalizado, el establecimiento y utilización de las citadas correlaciones plantea una serie de dificultades, no consideradas en la bibliografía, las cuales pueden, incluso, invalidar algunas conclusiones obtenidas a partir de ellas. En el presente trabajo se pretende analizar algunas

de tales limitaciones, sugiriéndose formulaciones alternativas a la ecuación [1] que permiten obviarlas.

El análisis se extiende a un segundo tipo de correlación que implica datos cinéticos, el Efecto de Compensación, cuyo establecimiento a través de la expresión convencional

$$\log A = B + e \cdot E_a \quad [2]$$

y otras formulaciones debe considerarse, asimismo, sometido a restricciones.

#### ANÁLISIS DE LA SIGNIFICACION QUIMICA DE LAS CORRELACIONES LINEALES $\log k - \sigma$

Kibby y Hall (8) han estudiado la deshidratación sobre hidroxiapatito no estequiométrico de diversos alcoholes alifáticos. A partir de las medidas de actividad, efectuadas en un intervalo de temperaturas variable —dependiendo de la naturaleza del alcohol—, los citados autores han calculado, mediante aplicación de la ecuación de Arrhenius, los valores correspondientes de la energía de activación,  $E_a$ , y factor preexponencial,  $A$ , tabla I.

Empleando los valores de  $E_a$  y  $A$ , en (8) se han calculado las constantes de velocidad para la deshidratación de los diferentes alcoholes a tres temperaturas, 503, 555 y 626 K, ajustando a continuación los mencionados datos a la ecuación [1]. Los resultados a 555 K aparecen recogidos en la tabla I y figura 1 del presente trabajo. A las tres temperaturas estudiadas, Kibby et al. (8) encuentran buena linealidad, razón por la cual señalan la existencia de una Relación Lineal de Energía Libre (RLEL) de tipo Taft.

Del mismo modo, Strasak et al. (6), al estudiar la oxidación en fase homogénea de diversos alquenos a 298, 303, 308 y 313 K, han deducido, mediante

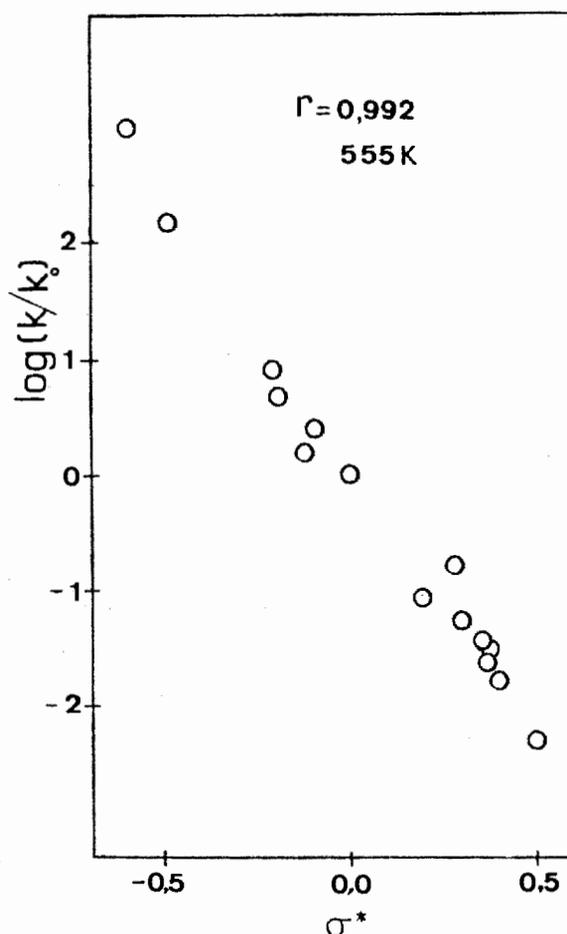


Figura 1

Representación de la correlación de Taft en su formulación convencional aplicada a los datos de Kibby et al. (8) a la temperatura de 555 K. Se indica el coeficiente de correlación.

TABLA I

Datos correspondientes a la deshidratación de diversos alcoholes sobre hidroxiapatito no estequiométrico (8)

Alcohol	$(\sigma^* - \sigma_0^*)$	$\log \frac{k}{k_0}$ (*)	$E_a$ (**)	$\log A$ (***)	$\frac{E_a}{2,303 \cdot R \cdot T_{ma}}$
Etanol	0,49	-2,35	174	5,9	16,4
1-Propanol	0,39	-1,79	168	5,8	15,8
n-Butanol	0,37	-1,51	163	5,7	15,3
3-Metil butanol	0,36	-1,63	165	6,1	15,5
n-Pentanol	0,36	-1,47	163	5,7	15,4
2-Metil propanol	0,30	-1,28	165	5,7	15,5
2-Metil-1-butanol	0,28	-0,86	161	6,1	15,2
2,2-Dimetil propanol	0,19	-1,07	158	5,6	14,9
2-Propanol	0,00	0,00	130	4,0	12,2
2-Butanol	-0,10	0,39	121	3,6	11,4
2-Pentanol	-0,11	0,19	134	4,6	12,6
3-Metil-2-butanol	-0,19	0,76	115	3,4	10,8
3-Pentanol	-0,20	0,92	130	5,0	12,3
t-Butanol	-0,49	2,21	115	4,9	10,8
1,1-Dimetil propanol	-0,59	3,00	115	5,6	10,8

(\*) Datos correspondientes a 555 K.

(\*\*)  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(\*\*\*)  $A$  en  $\text{moles} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

aplicación de la ecuación [1], la existencia de una correlación de Taft.

No obstante, según se discutirá a lo largo del presente trabajo, las correlaciones encontradas en (8) y (6) poseen un significado químico muy dudoso. En efecto, derivando la ecuación [1] con respecto a  $\sigma$ , para cualquier temperatura,  $T$ , se tiene:

$$\begin{aligned} (\delta \log k / \delta \sigma) &= (\delta \log A / \delta \sigma) - (1/2,303 RT) \cdot \\ &\cdot (\delta E_a / \delta \sigma) = \rho_T = \text{cte} \end{aligned} \quad [3]$$

de donde resulta:

$$(\delta \log A / \delta \sigma) = \text{cte} \quad \text{y} \quad (\delta E_a / \delta \sigma) = \text{cte}$$

Es decir, una verdadera RLEL implica la existencia de correlaciones lineales  $\log A - \sigma$  y  $E_a - \sigma$  y, por consiguiente, un efecto de compensación, ecuación [2]. Si se deriva esta última ecuación, [2], respecto a  $\sigma$ :

$$(\delta \log A / \delta \sigma) = e (\delta E_a / \delta \sigma) \quad [4]$$

donde  $e$ , pendiente de la recta de compensación, está relacionada con la temperatura isocinética,  $\beta$ , a través de la expresión (9):

$$e = (1/2,303 R \beta) \quad [5]$$

Sustituyendo [4] en [3], y teniendo en cuenta [5], se obtiene:

$$(\delta \log k / \delta \sigma) = \rho_T = (\delta \log A / \delta \sigma) \cdot [1 - (\beta/T)] \quad [6]$$

ecuación que a  $T = \infty$  se convierte en:

$$\rho_\infty = (\delta \log A / \delta \sigma) \quad [7]$$

o lo que es igual:

$$\log A = \log A_0 + \rho_\infty (\sigma - \sigma_0) \quad [8]$$

Del mismo modo, para la correlación lineal  $E_a - \sigma$  se obtiene:

$$E_a = \rho_\infty \cdot \beta \cdot R (\sigma - \sigma_0) + E_{a_0} \quad [9]$$

En definitiva, la verificación de la ecuación [1] a cualquier temperatura, condición necesaria para que pueda hablarse de la existencia de una RLEL químicamente significativa, implica el cumplimiento simultáneo de las expresiones [8] y [9].

Cuando las citadas ecuaciones [8] y [9] se aplican a los datos obtenidos por Kibby (8), tabla I, puede comprobarse en las figuras 2 y 3 que los coeficientes de correlación son muy inferiores a los reseñados en (8). Cabe deducir, por tanto, que la verificación de la ecuación [1] en un intervalo limi-

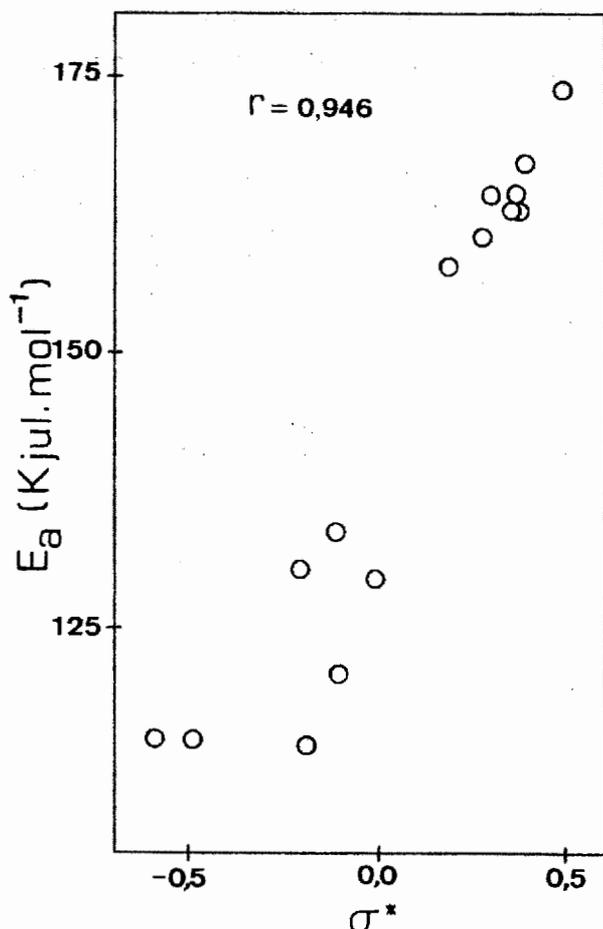


Figura 2

Representación de la energía de activación en  $\text{K} \cdot \text{Jul} \cdot \text{mol}^{-1}$  frente al parámetro  $\sigma^*$  de Taft aplicada a los datos de (8). Se indica el coeficiente de correlación.

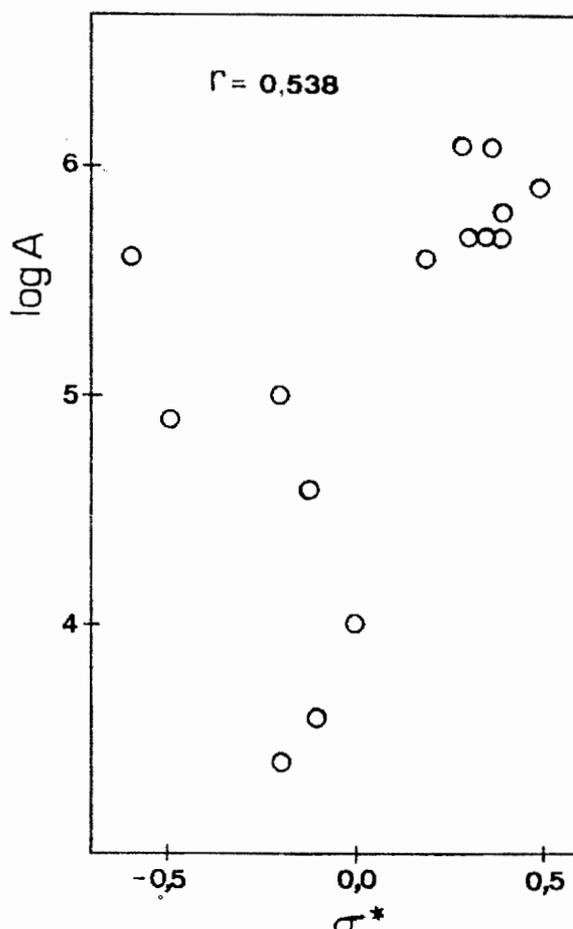


Figura 3

Representación del logaritmo del factor preexponencial frente a  $\sigma^*$  para los datos de (8). La  $A$  se ha medido en  $\text{moles} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Se indica el coeficiente de correlación.

tado de temperaturas, aun en el caso de que éste sea relativamente amplio, como ocurre en (8), no constituye por sí sola evidencia suficiente para el establecimiento de una verdadera RLEL.

Habida cuenta de la dependencia de la constante de velocidad respecto de la temperatura y del intervalo, necesariamente limitado, en que se llevan a cabo las medidas experimentales, resultan evidentes las dificultades que implica la aplicación de la ecuación [1]. Por otra parte, como es obvio, a medida que se restringe el intervalo experimental de temperaturas, la aplicabilidad de la citada ecuación [1] al establecimiento de RLEL se hace cada vez más dudosa.

La utilización de formulaciones que permiten obviar la anterior dificultad parece, por consiguiente, de interés. A este respecto, el empleo simultáneo de las ecuaciones [8] y [9] podría constituir una alternativa ventajosa. En primer lugar, admitiendo la operatividad de la ecuación de Arrhenius, como es usual en las discusiones concernientes a este tipo de correlaciones lineales (10), la verificación de las citadas ecuaciones implica —salvo que existan cambio de mecanismo— el cumplimiento de la ecuación [1] a cualquier temperatura. Asimismo, como se discutirá más adelante en relación con el efecto de compensación, el «test» propuesto carece de las limitaciones de carácter estadístico inherentes al empleo de la ecuación [2], cuya verificación, caso de cumplirse simultáneamente la ecuación [1], podría considerarse una evidencia adicional en favor de la existencia de una RLEL.

Por otra parte, las ecuaciones [8] y [9] ofrecen la posibilidad de analizar por separado la influencia sobre la energía de activación y el factor preexponencial de los efectos electrónicos ligados al parámetro  $\sigma$ . Asimismo, dichas ecuaciones permiten determinar parámetros como  $\beta$  y  $\rho_\infty$ , de gran interés práctico. Particularmente, con relación a  $\rho_\infty$  cabe recordar que el estudio de la influencia de la temperatura sobre el mecanismo de reacción (5, 6) o la comparación entre catalizadores (7) suele llevarse a cabo a través de  $\rho_T$ . Ello, sin embargo, como ha discutido Criado (11), supone desconocer que, con independencia o no de que se produzcan cambios mecanicistas,  $\rho_T$  es en sí mismo función de la temperatura. En efecto, de las ecuaciones [6] y [7] puede deducirse:

$$\rho_T = \rho_\infty [1 - (\beta/T)] \quad [10]$$

con lo que, si se desconoce el valor de la temperatura isocinética,  $\beta$  —como ocurre en (5) y (6)—, las variaciones de  $\rho_T$  con la temperatura no pueden ser automáticamente adscritas a modificaciones del mecanismo. Igualmente, por lo que respecta a la comparación entre catalizadores, cabe deducir de [10] que, según la temperatura seleccionada para efectuar dicha comparación, pueden seguirse conclusiones muy diferentes, puesto que, dependiendo del valor de  $\beta$  en cada caso, la influencia de la temperatura sobre  $\rho_T$  puede ser distinta para los diferentes catalizadores. Al contrario que  $\rho_T$ ,  $\rho_\infty$  posee una significación química más precisa, de tal modo que sus variaciones al modificarse la temperatura o cambiar el

catalizador sólo lo pueden adscribirse a cambios en el mecanismo del proceso. En suma, la formulación aquí propuesta ofrece, además, bases más firmes para la discusión de los aspectos mecanicistas ligados a la existencia de una RLEL.

## RELACIONES LINEALES DE ENERGIA LIBRE Y EFECTO DE COMPENSACION. DIVERSAS FORMULACIONES DEL EFECTO DE COMPENSACION

La Relación Isocinética (RIC) o Efecto de Compensación (EC) es un tipo de correlación entre datos cinéticos con frecuencia descrito en la bibliografía (9, 12). Dicha correlación se formula generalmente según la ecuación [2]. No obstante, como consecuencia de la interdependencia existente en el cálculo de los parámetros  $E_a$  y  $A$ , la citada ecuación puede conducir a un EC aparente, debido a la simple propagación de errores estadísticos (13). Como consecuencia, Krug et al. (14) han propuesto una formulación alternativa con objeto de establecer la existencia de efectos de compensación químicamente significativos. Según los autores citados (14), la anterior dificultad se eliminaría mediante aplicación de la representación  $\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger_{T_{ma}}$ , donde  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta G^\ddagger_{T_{ma}}$  representan, respectivamente, la entalpia de activación y la entalpia libre de activación a la temperatura de la media armónica,  $T_{ma} = \frac{1}{\langle 1/T_i \rangle}$ , siendo  $\langle 1/T_i \rangle$  el valor promedio del inverso de las temperaturas experimentales estudiadas,  $T_i$ .

En este trabajo se discuten las dificultades que pueden surgir en la aplicación del segundo criterio, empleando para ello datos correspondientes a reacciones que tienen lugar tanto en fase homogénea como heterogénea. Como base de dicha discusión se emplearán los resultados incluidos en la tabla II.

TABLA II

*Coefficientes de correlación obtenidos para diferentes formulaciones del EC. Estudio efectuado a partir de los datos incluidos en las referencias que se indican*

	Ref. (8)	Refs. (3, 15)	Ref. (16)
$E_a - \sigma$	0,946	0,273	0,997
$\log A - \sigma$	0,538	0,086	0,993
$\log k_{T_{ma}} - \sigma$	0,992	0,469	0,995
$E_a - \log A$	0,770	0,906	0,998
$E_a - \log k_{T_{ma}}$	0,927	0,463	0,979
$\log A - \log k_{T_{ma}}$	0,482	0,047	0,979

Strasak et al. (3, 6, 15), sobre la base de los datos obtenidos en su estudio acerca de la oxidación en medio acuoso de diversos alquenos, han señalado la existencia tanto de una RLEL como de un EC. Sin embargo, cuando a estos mismos datos se aplica una formulación análoga a la propuesta por Krug (14):  $E_a - \log k_{T_{ma}}$ , el coeficiente de correlación encontrado es muy inferior al que corresponde

a la representación  $E_a - \log A$ , empleada por Strask, tabla II. De acuerdo con (14), podría afirmarse, por tanto, que el EC sugerido por Strask es de origen estadístico, indicando por otra parte los resultados expuestos que la significación química de la RLEL propuesta por Strask mediante aplicación de la ecuación [1] es, asimismo, muy dudosa.

Cuando la formulación de Krug se aplica a los datos aportados por Kibby (8) se encuentra un coeficiente de correlación relativamente alto,  $r=0,927$ . Sin embargo, como puede comprobarse en la tabla II, dicho coeficiente es muy inferior cuando se utiliza la formulación convencional del EC, ecuación [2]. Este resultado, en principio sorprendente, parece indicar que el criterio establecido en (14) está sometido, igualmente, a determinadas restricciones que pueden invalidar su aplicación con carácter general.

Dado que un EC químicamente significativo debe implicar la existencia simultánea de correlaciones lineales del tipo  $\log A - \log k_{Tma}$  y  $E_a - \log k_{Tma}$ , se ha estudiado el ajuste a la primera de ellas de los datos de Kibby (8), obteniéndose un coeficiente de correlación muy bajo,  $r=0,482$ . Ello, aparte de confirmar las limitaciones del «test» propuesto por Krug et al., permite comprender el origen de dichas limitaciones. En efecto, la linealidad de la correlación  $E_a - \log k_{Tma}$ , referida a los datos de Kibby, puede relacionarse con el hecho, deducible del análisis de las dos últimas columnas de la tabla I, de que a la temperatura  $T_{ma}$  las variaciones relativas que experimentan los dos sumandos que determinan el valor de  $\log k_{Tma}$ ,  $\log A$  y  $E_a/2,303 RT_{ma}$ , son para la serie de alcoholes estudiados muy diferentes. Así lo demuestra la varianza correspondiente a cada uno de los sumandos citados, 0,75 para los datos de  $\log A$  y 4,21 para los de  $E_a/2,303 RT_{ma}$ . Parece ocurrir, por tanto, que para los datos aquí discutidos, la correlación  $E_a - \log k_{Tma}$  se aproxima a la trivial  $E_a - K E_a$ , siendo  $K$  una constante. Como es obvio, dependiendo de los valores de  $E_a$ ,  $\log A$  y  $T_{ma}$ , una dificultad análoga podría plantearse al utilizar como «test» la representación  $\log A - \log k_{Tma}$ . No obstante, las dos correlaciones antes citadas no pueden ser simultáneamente triviales, por lo que si ambas son satisfechas, puede afirmarse la existencia de un EC de origen no estadístico. Este criterio, que puede considerarse una modificación del de Krug, se ha aplicado a los datos de Salakhov et al. (16). Como puede comprobarse en la tabla II, la linealidad observada en este caso para ésta y todas las

restantes formulaciones es buena, lo que permite afirmar la validez de la RIC encontrada en (16).

Teniendo en cuenta que, con frecuencia, el EC procede de la existencia de una RLEL, la aplicación de las ecuaciones [8] y [9] podría, igualmente, servir de base al establecimiento de efectos de compensación químicamente significativos. Este procedimiento, que estaría libre de las restricciones estadísticas anteriormente mencionadas, se ha aplicado a los datos de Salakhov (16) con los resultados que recoge la tabla II. De acuerdo con ellos, el EC reseñado en (16) tendría su origen en los efectos electrónicos ejercidos por los sustituyentes en la serie de reactivos empleados por Salakhov. Evidentemente, un resultado negativo en el análisis de las ecuaciones [8] y [9] no permite excluir la existencia de una RIC originada por causas distintas de aquellas específicamente consideradas a través del parámetro  $\sigma$ . No obstante, caso de resultar positivo, de acuerdo con la discusión efectuada en el apartado anterior, se obtendría simultáneamente una valiosa información de tipo mecanicista.

#### BIBLIOGRAFIA

1. WÖLD, S.; *Chem. Scr.*, **5**, 97 (1974).
2. HANSCH, C. y LEO, A. J.; «Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology», Wiley, Nueva York (1979).
3. STRASAK, M. y HRUSOVSKY, M.; *J. Org. Chem.*, **42**, 685 (1977).
4. KNÖZINGER, H., BÜHL, H. y KOCHLOEFL, K.; *J. Catal.*, **24**, 57 (1972).
5. ANDRÉU, P., LINERO, M. A. y NOLLER, H.; *J. Catal.*, **21**, 349 (1971).
6. STRASAK, M.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **7**, 387 (1977).
7. KOCHLOEFL, K., KRAUS, M. y BAZANT, V.; «Fourth International Congress on Catalysis (Moscú, 1968)», vol. 2, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971, p. 490. Reprints compiled for the Catalysis Society by Hightower, J. W., Rice University, Houston, 1969, vol. 4, p. 1545.
8. KIBBY, C. L. y HALL, W.; *J. Catal.*, **24**, 144 (1973).
9. GALWEY, A. K.; *Adv. Catal.*, **27**, 247 (1977).
10. EXNER, O.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 515 (1974).
11. CRIADO, J. M.; «Proc. IV Congreso Iberoamericano de Catálisis (México, 1974)».
12. CREMER, E.; *Adv. Catal.*, **7**, 75 (1955).
13. KRUG, R. R., HUNTER, W. G. y GRIEGER, R. A.; *J. Phys. Chem.*, **80**, 2335 (1976).
14. KRUG, R. R., HUNTER, W. G. y GRIEGER, R. A.; *J. Phys. Chem.*, **80**, 2341 (1976).
15. STRASAK, M. y HRUSOVSKY, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 3278 (1977).
16. SALAKHOV, M. S. y MUSAEVA, N. F.; *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**, 281 (1979).