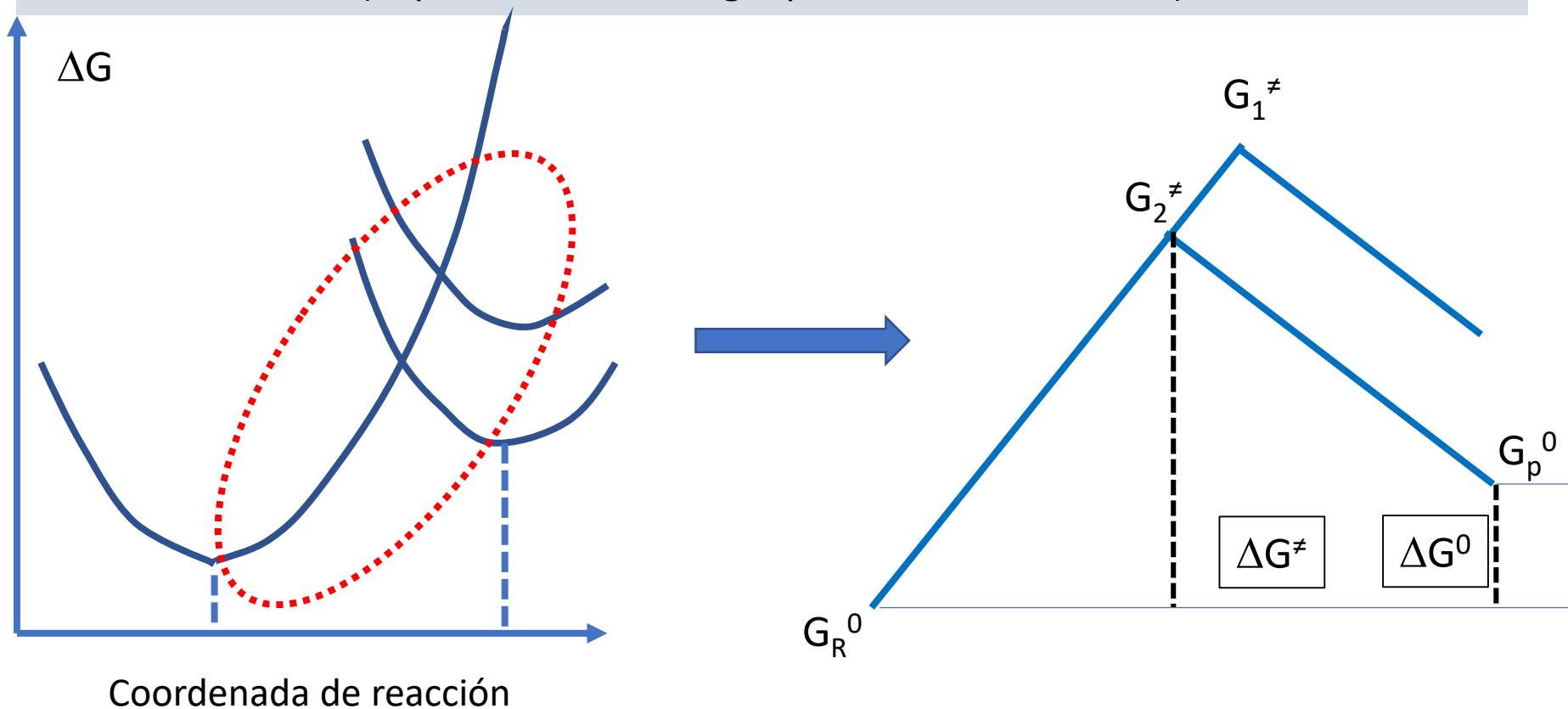


Postulado de Hammond

Dos especies relacionadas por una transformación química tienen = energía
→ tienen estructuras similares
(superficies de energía potencial adiabáticas)



Permite “dibujar” estructura de TST

Relaciones lineales de G

- Observaciones empíricas. Pueden ser derivadas de SEP de “familias” de reacciones (p.ej. Sustitución de ligando, reacciones electroquímicas)
- Pendientes de la relación lineal están relacionadas con la estructura de transición (parecido a reactivo/producto)
- Permite predecir cambio en la RLG a partir de cambios de SEP

Relación lineal de G

$$\delta G^\ddagger = \alpha \delta G_p^0 + (1-\alpha) \delta G_R^0$$

Estado activado es un “mix”

$$d\Delta G^\ddagger = \alpha d\Delta G^0$$

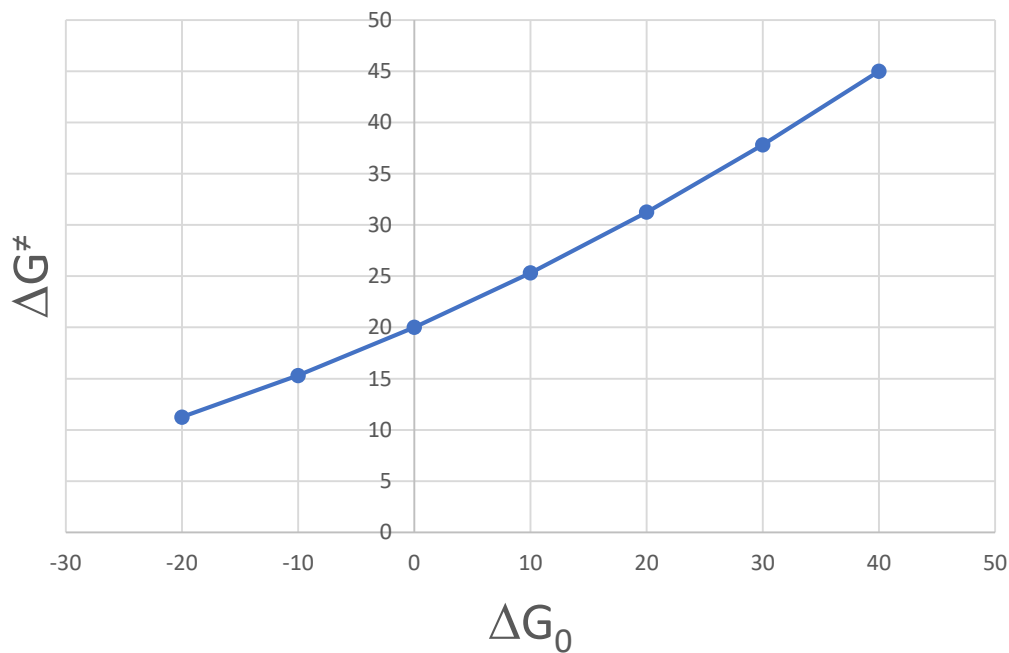
α : sensibilidad de cambios de ΔG^\ddagger a ΔG^0
dice cuánto se parece \ddagger a P

Es posible expresar α como una relación lineal

$$\alpha = m\Delta G^0 + b$$

$$\Delta G^0 = 0; \alpha = \frac{1}{2}, b = \frac{1}{2}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \left(1 + \frac{\Delta G^0}{4 \Delta G_0^\ddagger} \right)$$



$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \left(1 + \frac{\Delta G^0}{4 \Delta G_0^\ddagger} \right)$$

Barrera intrínseca

Marcus (intercambio de electrones)

Relaciones lineales de energía libre

Teoría estado de transición



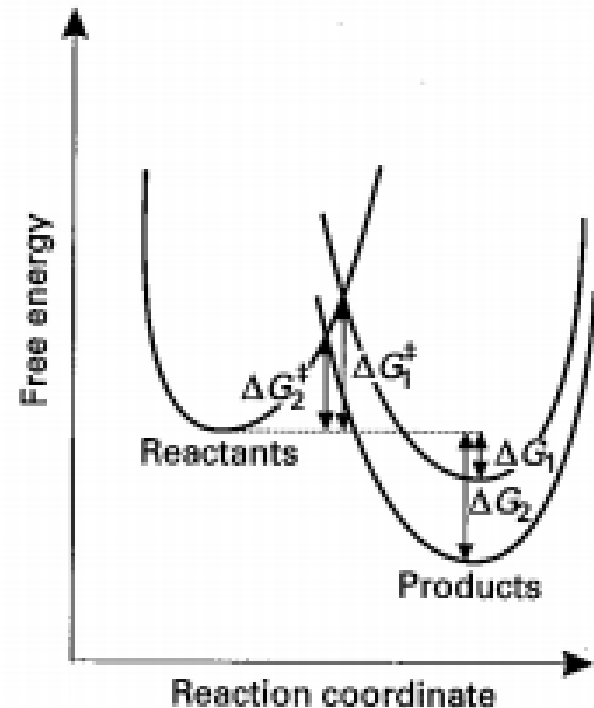
$k_{rx} / \Delta G^\ddagger$

$$k_{rx} = \frac{k_B T}{h} \cdot (c^0)^{1-n} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger = \alpha(\Delta G_1 - \Delta G_2)$$

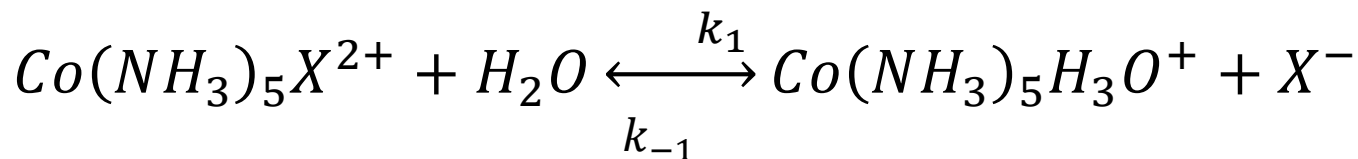
Para reacciones *similares* puedo observar una tendencia

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \alpha(\ln K_2 - \ln K_1)$$

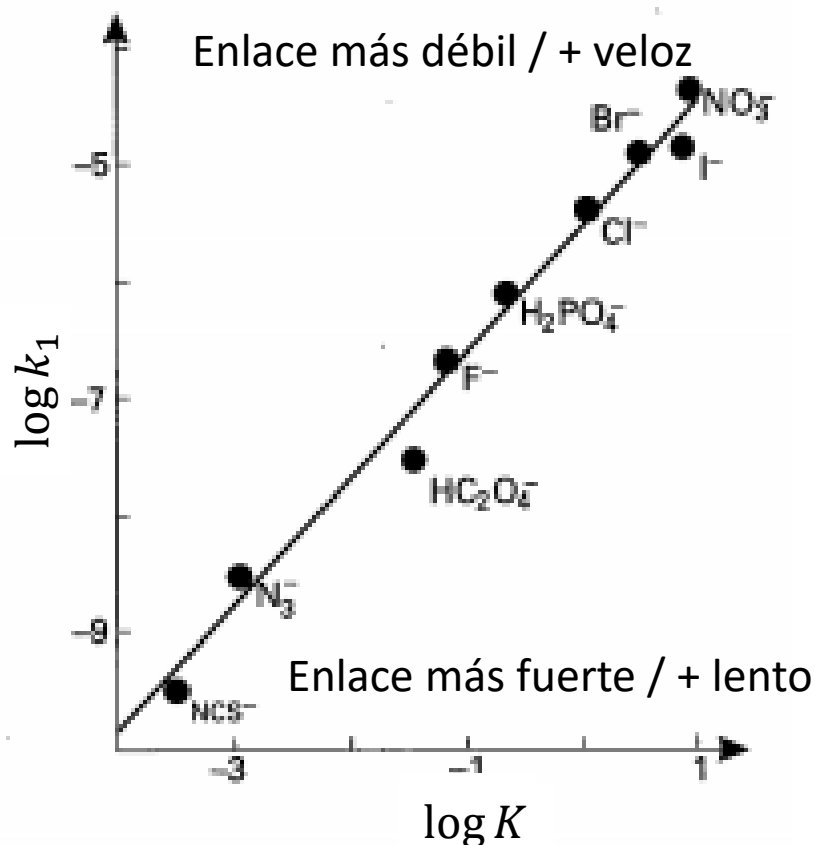


$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \alpha \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

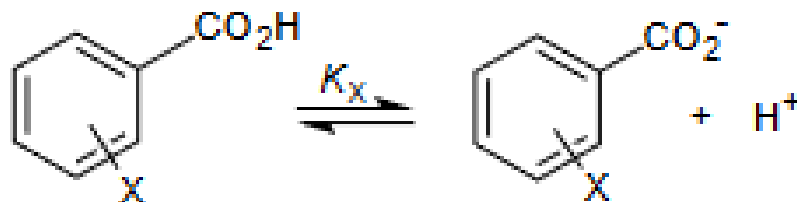
Relaciones lineales de energía libre (RLEN)



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



RLEN – Relación de Hammett



Meta/para sustituyentes

¿Puedo encontrar una relación entre X y su acidez?

depende de X

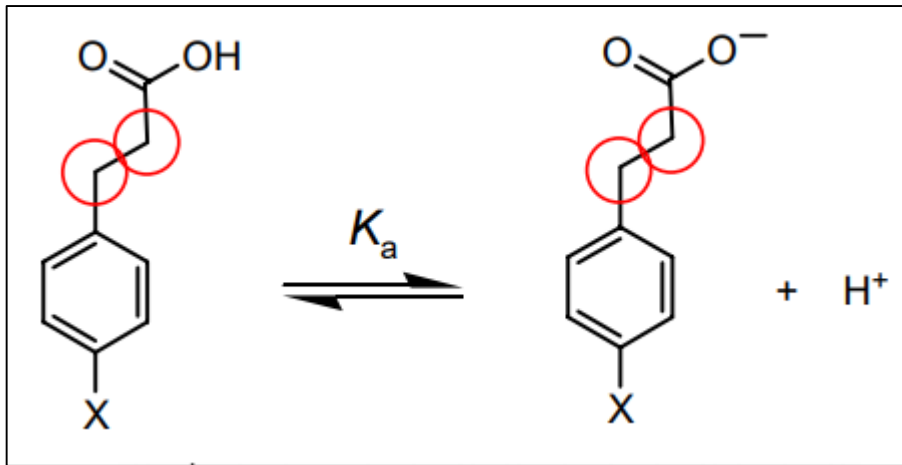
$$\log \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma$$

Parámetro de reacción ($\rho=1$)

<u>X</u>	<u>σ</u>	
NH ₂	-0.66	$K_a(\text{NH}_2) < K_a(\text{H})$
H	0	(definición)
Br	0.23	
NO ₂	0.78	$K_a(\text{NO}_2) > K_a(\text{H})$

RLEN – Relación de Hammett

¿Puedo aplicarlo a reacciones parecidas?



$\rho = 1$ (comportamiento similar al ácido benzoico)

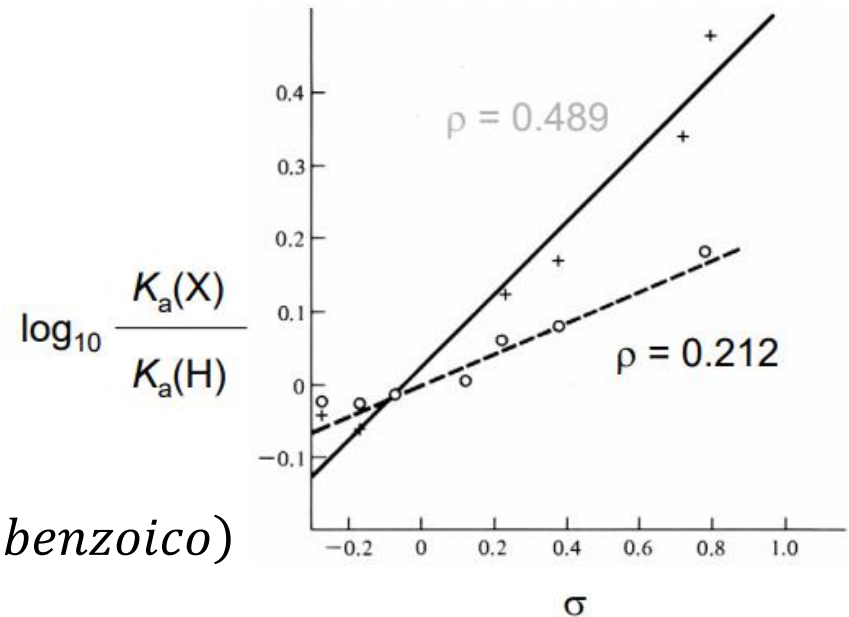
Grupos aceptores de e⁻, aumentan K_a ($\sigma > 1$)

Grupos donantes de e⁻, bajan K_a ($\sigma < 1$)

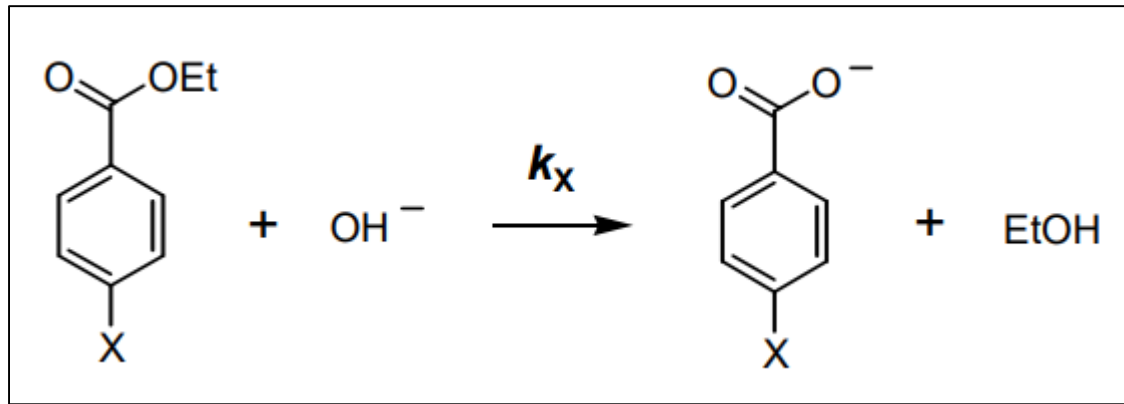
Si $\rho > 1$, más sensible al efecto de sustituyentes

Si $0 < \rho < 1$, menos sensible al efecto de sustituyentes

Si $\rho < 0$, comportamiento inverso a ácido benzoico (donantes de e⁻, aumentan K_a)



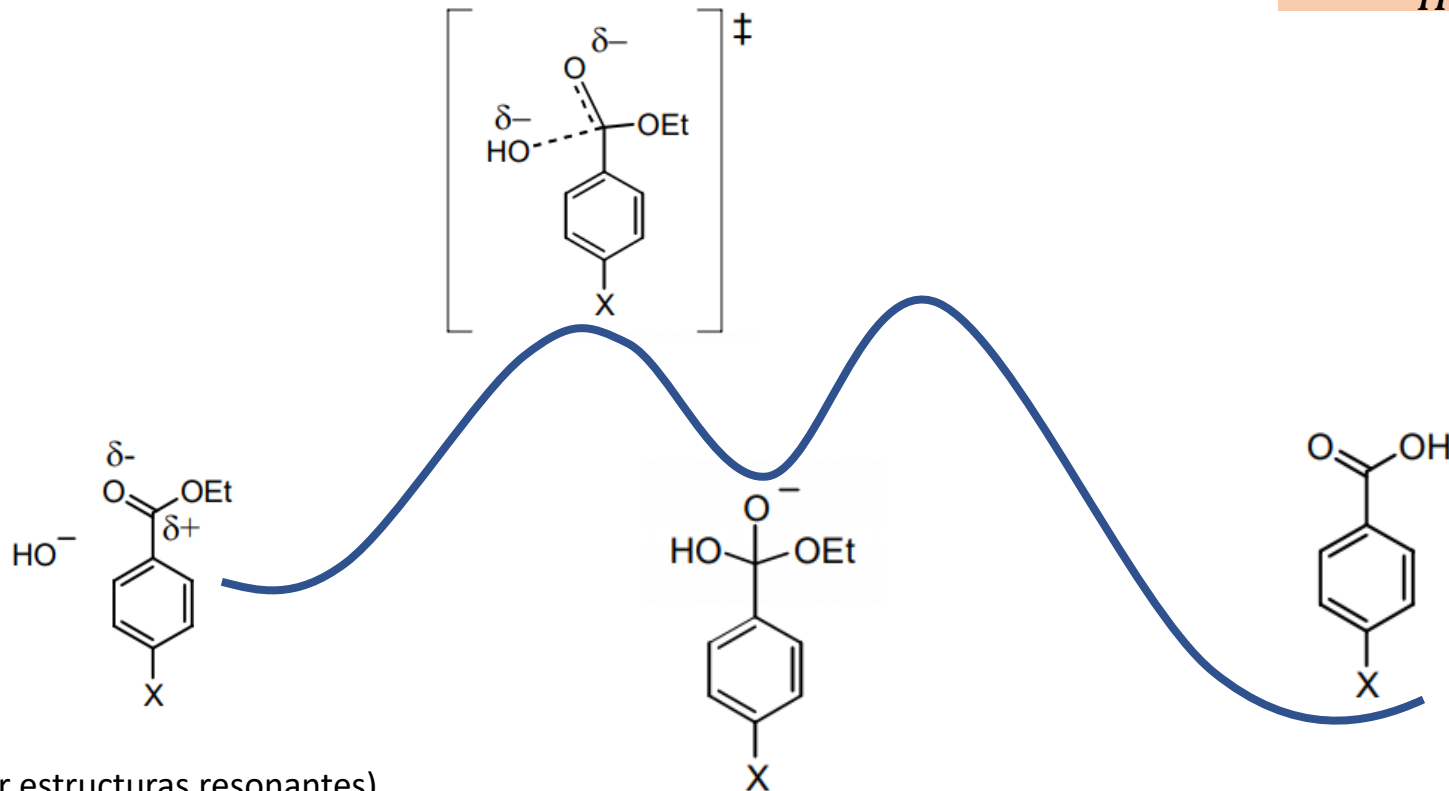
RLEN – Relación de Hammett



Grupos atractores de e-, $\uparrow k_X$

Grupos donantes de e-, $\downarrow k_X$

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho \sigma$$



(probar estructuras resonantes)