

EL DISSOLVENT, MEDI O REACTIU?*

per

*JOAN BERTRAN I RUSCA, MIQUEL DURAN I PORTAS,
AGUSTÍ LLEDÓS I FALCÓ, JOSEP MARIA LLUCH I LOPEZ
I ANTONI OLIVA I CUYÀS*

Departament de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona

SUMMARY

Solvent has been considered classically as the medium that surrounds the reactant system. Experimental facts and recent theoretical studies have become such a view doubtful, showing that solvent plays an active role on reactions in solution. The solvent reorganization during the reaction belongs to the reaction coordinate and, in some processes, solvent acts like a true chemical reactant. Consequences of this new idea are discussed.

RESUM

El dissolvent ha estat considerat, clàssicament, com el medi que envolta el sistema reaccionant. Fets experimentals i estudis teòrics recents han posat en qüestió aquesta visió, mostrant que el dissolvent té un paper actiu en les reaccions en dissolució. La reorganització del dissolvent en el transcurs de la reacció, forma part de la coordenada de reacció i, en alguns processos, el dissolvent actua com a vertader reactiu químic. Es discuteixen les conseqüències d'aquesta nova visió.

1. INTRODUCCIÓ

El primer estudi sistemàtic de l'efecte del dissolvent en la velocitat d'una reacció química fou realitzat, fa quasi cent anys, per Menshutkin,¹ qui determinà la constant de velocitat per la reacció de la trietilamina amb iodur d'etil, usant vint-i-tres dissolvents diferents. Observà que la velocitat de la reacció variava apreciablement segons el dissolvent, i arribà a la con-

* Aquesta conferència fou celebrada el dia 21 de febrer de 1984. La va dur a terme el Dr. Joan Bertran i Rusca i l'organitzà la Secció de Química de la SCCFQM.

clusió que una reacció no pot separar-se del medi en què té lloc. L'aparició de noves tècniques, com la Doble Ressonància Ciclotrònica, ha permès d'observar la gran diferència en el comportament dels sistemes químics en fase gasosa i en dissolució. Estudis sistemàtics de diverses reaccions en diferents dissolvents han fet comprendre que la influència del dissolvent no es limita a la velocitat de reacció, sinó que afecta al mateix mecanisme dels processos químics.² Avui és ben sabut que l'efecte del dissolvent és un factor decisiu en la reactivitat química en fase líquida. Es comprèn, doncs, que, atès que la major part de reaccions tenen lloc en fase líquida, una bona elecció del dissolvent és fonamental amb vista a obtenir eficientment un determinat producte.

La manera pràctica d'estudiar l'efecte del dissolvent en la velocitat de reacció ha consistit en correlacionar els valors de les constants de velocitat d'una reacció determinada, obtingudes en una sèrie de dissolvents, amb algun paràmetre físic característic del dissolvent. Entre els paràmetres més emprats figuren els nombres donadors i acceptors, l'anomenat E_T i la constant dielèctrica.³ Aquest tractament permet escollir el millor dissolvent per a una determinada reacció, i ha estat usat, amb molt d'èxit, sobretot en el camp de les reaccions orgàniques. En rigor, en aquest tipus de tractament no s'explicita cap visió del dissolvent i, per això, no permet aprofundir en el coneixement de l'actuació del dissolvent en una reacció química.

L'estudi teòric de l'efecte del dissolvent en la velocitat de les reaccions químiques s'ha fet, clàssicament, dins el marc de la Teoria de l'Estat de Transició. En aquesta teoria, es dedueix la influència del dissolvent en la velocitat a partir de l'efecte de dissolvent sobre els reactius i l'estat de transició. Concretament, la variació en l'energia lliure d'activació, en passar de la fase gasosa a la dissolució o d'un dissolvent a un altre, s'avalua com la diferència en les energies lliures de solvatació de reactius i estat de transició. Aquestes variacions de l'energia lliure, degudes a l'efecte del dissolvent, han estat calculades usant models electrostàtics i funcions termodinàmiques de transferència. En els dos tipus de tractament es considera que el dissolvent interacciona amb el sistema químic, però, a la vegada, se li assigna un paper passiu en la reacció, sent únicament un medi envoltant del sistema reaccionant.

2. EL DISSOLVENT CONSIDERAT COM A MEDI

En un treball pioner, de fa quasi cinquanta anys, Hughes i Ingold⁴ van deduir l'efecte del dissolvent sobre la velocitat d'una sèrie de reaccions a partir de la variació de la càrrega o de la distribució de càrrega en passar dels reactius a l'estat de transició. A aquest primer estudi qualitatiu, usant el model electrostàtic, el següent estudi quantitatiu fent servir les fórmules desenvolupades per Kirkwood.⁵ En aquest tractament es calcula la variació

d'energia lliure d'una molècula de solut, considerada com un conjunt de càrregues elèctriques a l'interior d'una cavitat esfèrica, quan aquesta s'introdueix dins un dissolvent, caracteritzat per la seva constant dielèctrica ϵ . Aquests estudis permeten assolir dos tipus diferents de resultats. Si es parteix de les dades experimentals de l'efecte del dissolvent sobre la velocitat de reacció, es poden deduir propietats estructurals de l'estat de transició.³ Al contrari, si es parteix de les estructures de l'estat de transició, calculades teòricament, es pot deduir l'efecte del dissolvent sobre la velocitat.⁶

L'anàlisi de l'efecte del dissolvent sobre les velocitats de reacció s'ha fet també, durant els últims vint anys, usant les funcions termodinàmiques de transferència.⁷ Aquestes es defineixen com la variació d'una magnitud termodinàmica en transferir-se un solut d'un dissolvent a un altre. L'efecte del dissolvent sobre qualsevol paràmetre d'activació es separa en les contribucions als reactius i a l'estat de transició. Per poder treure informació sobre l'estructura dels estats de transició s'ha d'utilitzar un mètode no termodinàmic. Un d'aquests mètodes consisteix en comparar aquestes funcions termodinàmiques de transferència de l'estat de transició amb les corresponents a una espècie estable, que es suposa que té una estructura semblant a la de l'estat de transició. Si l'evolució de les funcions termodinàmiques de transferència en diferents dissolvents és paral·lela, es conclou que la natura de l'estat de transició és semblant a la de l'espècie elegida.⁸

Tant en utilitzar models electrostàtics com en emprar funcions termodinàmiques de transferència es considera que el procés en dissolució és el mateix que en fase gasosa, afegint-se només l'efecte del dissolvent sobre reactius i estat de transició. El dissolvent es limita a envoltar un sistema químic canviant, al qual s'adapta. En els models electrostàtics hi ha implícita la suposició que el dissolvent està en equilibri amb el solut. Recentment s'ha demostrat que el camp de reacció calculat a partir d'una distribució d'equilibri de les molècules de dissolvent, simulada per una tècnica de Montecarlo, és equivalent al camp de reacció subministrat pel model electrostàtic de cavitat.⁹ En el mètode de les funcions termodinàmiques de transferència aquesta suposició de l'equilibri entre el dissolvent i el solut s'explicita. En aplicar-se els models electrostàtics i les funcions termodinàmiques de transferència a reactius i estat de transició, es suposa que el dissolvent està també en equilibri amb l'estat de transició. Parker¹⁰ ha suggerit que, suposar que l'estat de transició està en equilibri amb el dissolvent, és una hipòtesi addicional que cal fer. Altres autors,^{8a, 11} en canvi, pensen que no és una hipòtesi addicional. Si l'estat de transició està en equilibri amb els reactius, i aquests ho estan amb el dissolvent, és conseqüència del Principi Zero de la Termodinàmica que l'estat de transició estigui en equilibri amb el dissolvent.

Alguns autors pensen que aquesta hipòtesi de l'equilibri no és vàlida per a processos molt ràpids¹¹ perquè en els estats de transició d'aquests processos encara no s'ha produït completament la reorganització del dissol-

vent. A partir de diferents relacions entre el temps d'activació d'una reacció i el temps de relaxació del dissolvent s'ha pogut avaluar el grau de no equilibri en la capa de solvatació de l'estat de transició.¹² Encara que en aquests treballs es qüestiona la hipòtesi bàsica de l'equilibri entre el dissolvent i l'estat de transició, no es posa en qüestió el principi bàsic que la reorganització del dissolvent és conseqüència de la reorganització estructural dels reactius. Per tant, es considera el dissolvent com un medi passiu on té lloc el procés químic, del qual és només un espectador. En els darrers anys, aquesta visió del dissolvent, com a medi i no com a reactiu, ha estat radicalment posada en qüestió.

3. EL DISSOLVENT CONSIDERAT COM A REACTIU

Es evident que en les reaccions de solvòlisi i d'hidratació el dissolvent és un autèntic reactiu. Per això, resulta més sorprenent que s'hagin utilitzat els models electrostàtics¹³ i les funcions termodinàmiques de transferència^(7a, 8a) en l'estudi d'aquests tipus de reaccions. Estudis teòrics de la solvòlisi del fluorur de metil¹⁴ i de les hidratacions del formaldehid,¹⁵ la cetenimina¹⁶ i el diòxid de carboni¹⁷ han mostrat que la intervenció de diverses molècules de dissolvent produeix una dràstica disminució de la barrera de potencial. Hom pot concloure que, en les reaccions de solvòlisi i d'hidratació, no és només una molècula de dissolvent que intervé com a reactiu, sinó que són varies les que ho fan. Els paràmetres de totes aquestes molècules de dissolvent intervenen en la definició de la coordenada de reacció del procés. Per tant, en contra del què s'havia suposat, les molècules de dissolvent juguen aquí un paper actiu en el procés químic.

Aquesta intervenció del dissolvent com a reactiu químic no es limita a les reaccions de solvòlisi i d'hidratació, en les quals això ja sembla evident. A continuació mostrarem, com a exemples, dos altres tipus de reaccions en què el dissolvent es comporta com a vertader reactiu. Són les reaccions d'atac d'un nucleòfil a un electròfil i els processos tautomèrics de transferència d'un hidrogen entre dos centres d'una mateixa molècula.

En les reaccions de combinació d'un nucleòfil amb un electròfil en dissolució s'ha observat que un ampli espectre d'electròfils presenta una selectivitat constant,¹⁸ la qual cosa significa que les reactivitats relatives d'aquests electròfils són independents dels nucleòfils. Això implica que no hi ha una interacció específica entre l'electròfil i el nucleòfil en l'estat de transició. Per a explicar-ho, Ritchie¹⁸ proposà que la dessolvatació de l'electròfil no s'havia encara produït en l'estat de transició. Al contrari, Pross¹⁹ mostrà que les dades experimentals podien interpretar-se millor suposant que l'electròfil havia sofert una dessolvatació parcial en l'estat de transició. Aquesta dessolvatació és tan més feble com més fort és l'electròfil.

Per a clarificar la controvèrsia, es feren càlculs teòrics²⁰ prenent com a nucleòfil l'etilè i considerant diferents electròfils i dissolvents. Hom considerarà un model de dissolvent molt simplificat, consistent en una sola molècula de dissolvent solvatant l'electròfil pel costat oposat al de l'atac al nucleòfil. El grau de dessolvatació en l'estat de transició depenia, a la vegada, de l'electròfil i del dissolvent considerats, confirmant-se parcialment les idees de Pross. Així, quan el dissolvent era l'aigua, la dessolvatació a l'estat de transició a l'utilitzar el CH_3^+ com a electròfil era més gran que l'experimentada a l'usar un electròfil molt més fort, com el protó. Però aquests resultats s'invertien al considerar l'amoniac com a dissolvent. Aquests fets mostren que el grau de dessolvatació en l'estat de transició no depèn només de l'electròfil, sinó també del dissolvent, per a un nucleòfil determinat.

Les molècules de dissolvent, degut al seu caràcter donador d'electrons, es comporten com a nucleòfils, de tal manera que el procés total en dissolució no s'ha de considerar com una combinació d'un nucleòfil amb un electròfil, sinó com la transferència de l'electròfil d'un nucleòfil a l'altre. Des d'aquest punt de vista es comprèn que el paràmetre de solvatació forma part de la coordenada de reacció, d'una forma anàloga a com ho fa el paràmetre que defineix la distància nucleòfil-electròfil. La participació d'aquests dos paràmetres geomètrics en la coordenada de reacció en l'estat de transició depèn de la natura dels tres reactius que intervenen en el procés, nucleòfil, electròfil i dissolvent. En la figura 1 es representen els components de la coordenada de reacció, que descriuen el moviment de cada àtom en l'estat de transició, per a tres casos ben diferenciats.

En l'atac a l'etilè d'un protó solvatat per una molècula d'aigua (fig. 1a), es veu que la coordenada de reacció en l'estat de transició ve descrita per l'apropament de l'ió hidròni a l'etilè. En el cas del protó solvatat per una molècula d'amoniac (fig. 1b), en canvi, la coordenada de reacció ve descrita per l'allunyament de l'amoniac de l'etilè ja protonat. Finalment, en l'atac del CH_3^+ solvatat per una molècula d'aigua (fig. 1c), la coordenada de reacció ve descrita per la variació simultània del paràmetre de solvatació i de la distància nucleòfil-electròfil, coincidint per tant amb la transferència de l'electròfil de l'aigua a l'etilè. Encara que la participació del paràmetre de solvatació en la coordenada de reacció a l'estat de transició és diferent en els tres casos esmentats, queda clar que aquest paràmetre és part essencial de la coordenada de reacció al llarg del procés, i que el dissolvent intervé químicament en la reacció, pel seu caràcter de donador d'electrons.

Passant a tractar el segon exemple escollit, el dels processos tautomèrics, ens fixarem en dues tautomeries d'especial interès químic, la lactam-lactim i la ceto-enòlica.

Experimentalment es coneix que, en fase vapor, la interconversió tautomèrica lactam-lactim és lenta²¹ mentre que en dissolució aquosa és molt més ràpida.²² Dubois²³ interpretà aquests fets experimentals suposant la in-

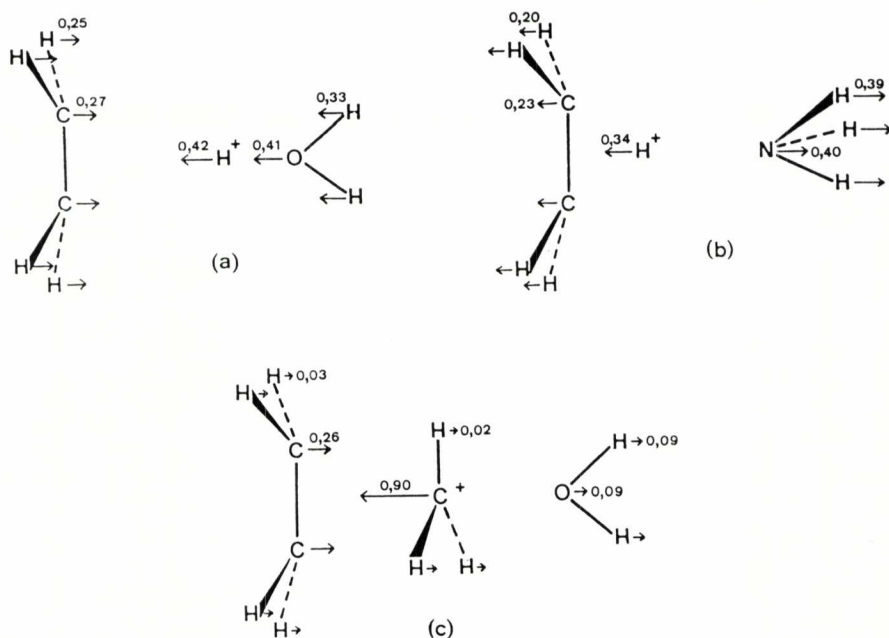


Fig. 1. Components de la coordenada de reacció, en l'estat de transició, per les reaccions de combinació de l'etilè amb (a) $H^+ \cdot H_2O$, (b) $H^+ \cdot NH_3$, (c) $CH_3^+ \cdot H_2O$.

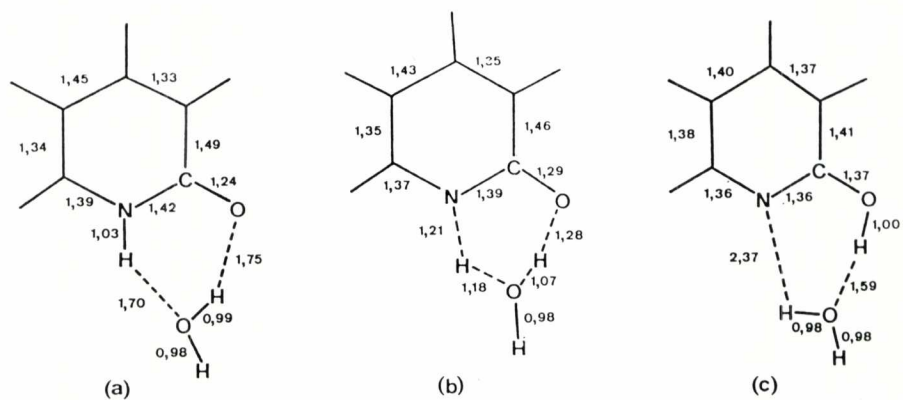


Fig. 2. Geometries de la 2-piridona (a) i de la 2-hidroxipiridina (c) solvatades per una molècula d'aigua, i de l'estat de transició (b). Distàncies en Å.

tervenció de molècules d'aigua en el procés d'interconversió. S'han fet estudis teòrics amb mètodes *ab initio* per confirmar aquesta interpretació.²⁴ Usant la base STO-3G s'ha trobat que la barrera de potencial per la interconversió lactam-lactim de la 2-piridona passa de 50.7 kcal/mol, en fase gasosa, a 8.5 kcal/mol en el sistema solvatat per una molècula d'aigua.^{24b} A la figura 2 presentem les estructures de la 2-piridona (fig. 2a) i la 2-hidroxipiridina (fig. 2c) solvatades per una molècula d'aigua, així com la de l'estat de transició de la reacció (fig. 2b).

Pot veure's en la figura 2b que, en l'estat de transició, l'hidrogen unit al nitrogen de la 2-piridona s'està transferint a l'oxigen de la molècula d'aigua i, a la vegada, un hidrogen d'aquesta molècula s'està transferint a l'oxigen de la 2-piridona. Mitjançant aquesta doble transferència, a través d'enllaços d'hidrogen, es forma la 2-hidroxipiridina solvatada per una nova molècula d'aigua. La transferència de l'hidrogen del nitrogen a l'oxigen es fa a través d'una molècula d'aigua, de tal manera que és un hidrogen de la molècula d'aigua el que es transfereix a l'oxigen de la forma lactam, per donar lloc al seu tautòmer. La forta reducció de la barrera de potencial és deguda a un canvi dràstic en el mecanisme de la reacció, que ha passat d'ésser unimolecular, en fase gasosa, a bimolecular, en la molècula solvatada. La molècula de dissolvent actua com un catalitzador bifuncional, acceptant i donant un protó al llarg del procés. Es posa clarament de manifest la intervenció química d'aquesta molècula de dissolvent en la reacció d'interconversió tautomèrica.

Considerem el cas més senzill de tautomeria ceto-enòlica, la del sistema alcohol vinílic/acetaldèhid. L'alcohol vinílic ha estat una espècie molt difícil d'aïllar en dissolució, degut a la seva inestabilitat cinètica. Un estudi experimental recent ha permès determinar una energia d'activació de 11.8 kcal/mol per la reacció de cetonització de l'alcohol vinílic en dissolució aquosa.²⁵ Aquest valor contrasta fortament amb la barrera de potencial de 74 kcal/mol estimada, a partir de mesures termoquímiques, pel mateix procés en fase gasosa.²⁶ Per tal d'explicar teòricament aquesta gran diferència en les barreres de potencial, s'han fet càlculs teòrics *ab initio* del procés d'interconversió alcohol vinílic \rightarrow acetaldèhid en el sistema solvatat.²⁷ En aquesta reacció, per poder connectar, a través de molècules d'aigua, les posicions entre les quals s'ha de transferir l'hidrogen, és necessària una cadena formada, com a mínim, per dues molècules d'aigua. Usant la base STO-3G s'ha trobat que la barrera de potencial per a la interconversió alcohol vinílic \rightarrow acetaldèhid passa de 91.9 kcal/mol, en fase gasosa,²⁸ a 21.8 kcal/mol, en el sistema solvatat per dues molècules d'aigua.²⁷ En la figura 3 es presenten els estats de transició del dos processos.

Pot veure's a la figura 3 que, en el sistema solvatat, la transferència de l'hidrogen entre l'oxigen i el carboni no es fa directament, sinó a través de les dues molècules d'aigua, mitjançant una reorganització d'aquestes. És l'hi-

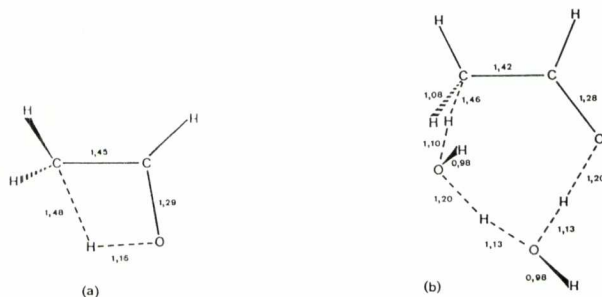


Fig. 3. Estats de transició per la tautomeria ceto-enòlica en el sistema acetaldehid/alcohol vinílic: (a) en el sistema aïllat; (b) en el sistema solvatat per dues molècules d'aigua. Distàncies en Å.

drogen de l'última molècula d'aigua de la cadena el que, finalment, es transfereix a l'àtom de carboni. Aquesta transferència de l'hidrogen a través de tres enllaços d'hidrogen té lloc sense distorsions importants de la geometria. En concret, els angles \widehat{CCO} i \widehat{COH} es modifiquen molt poc al llarg del procés. Aquest fet contrasta espectacularment amb el que succeeix en la reacció intramolecular on, per a poder-se realitzar la transferència directa de l'hidrogen de l'oxigen al carboni, és necessària una gran distorsió geomètrica, reflectida sobre tot en la gran variació dels dos angles abans esmentats. És el canvi en el mecanisme de la reacció, que passa d'ésser unimolecular a multimolecular, amb la intervenció de diverses molècules de dissolvent, allò que explica la gran disminució de la barrera de potencial. Les molècules de dissolvent actuen com a donadors i acceptors de protons, i tenen una autèntica intervenció química en el procés, de tal manera que els seus paràmetres geomètrics són part fonamental de la coordenada de reacció.

En els quatre tipus de reaccions considerades, solvòlisis, hidratacions, combinacions nucleòfil-electròfil i tautomeries, les molècules de dissolvent intervenen en el procés químic degut al seu caràcter de donadores i acceptores d'electrons i protons, és a dir, com a vertaders reactius químics. És evident que aquesta intervenció específica del dissolvent no es podrà generalitzar a tots els processos químics. La relaxació del dissolvent en una reacció és, en canvi, un fenomen molt més general. Com ja hem esmentat en parlar del dissolvent com a medi, es pensa generalment que la reorganització del dissolvent segueix al procés químic i, per tant, que el dissolvent no juga un paper actiu en les reaccions. Una modificació essencial en aquest punt de vista fou la interpretació, donada per Marcus i Levich,²⁹ de les reaccions de transferència electrònica d'esfera externa en fase homogènia. Experimentalment, aquestes reaccions són molt més lentes del que es podria esperar si vinguessin controlades pel procés de difusió. Aquest fet experimental s'in-

terpretà proposant un mecanisme amb varies etapes, sent l'etapa més lenta, determinant de la velocitat de la reacció, la que correspon exclusivament al procés de transferència d'un electrò, sense modificar-se la distància entre els dos reactius. L'origen de la barrera de potencial d'aquesta etapa es troba en el Principi de Franck-Condon. Atès que el procés de transferència electrònica és pràcticament instantani, els nuclis dels reactius i els de les molècules de dissolvent no tenen temps de variar durant el procés de transferència electrònica. Per tant, aquest procés ha de venir precedit per una certa reorganització prèvia del dissolvent. En aquesta etapa, el moviment del dissolvent defineix fonamentalment la coordenada de reacció.

Posteriorment, Marcus i Levich aplicaren també aquesta teoria de la intervenció de la reorganització del dissolvent en la coordenada de reacció a les reaccions de transferència d'un protó.³⁰ Càlculs teòrics recents³¹ han confirmat plenament aquesta hipòtesi. Aquestes idees, proposades inicialment per als processos de transferència electrònica i posteriorment per a les reaccions de transferència d'un protó, poden estendre's a un gran nombre de reaccions químiques. Per exemple, considerem aquí una reacció d'inversió de Walden, l'atac de l'anió fluorur al fluorur de metil. Aquesta reacció es pot considerar com la transferència del catió metil entre dos anions fluorur. El procés es va estudiar fent càlculs *ab initio* amb la base 3-21G, solvantant el grup entrant i el sortint amb una molècula d'aigua.³² A la reacció apareixen dos intermedis asimètrics, separats per un estat de transició simètric, amb una barrera de potencial de 12.8 kcal/mol. Al transcurs del procés, la molècula d'aigua solvantant l'ió fluorur entrant s'allunya d'ell una distància de 0.5 Å, mentre que la que solvata l'ió fluorur sortint s'apropa també 0.5 Å. La transferència de càrrega del fluorur entrant al fluor sortint va acompanyada d'una expansió de la capa de solvatació del primer i d'una contracció de la capa de solvatació del segon. A la figura 4 es presenten els components de la coordenada de reacció, donats en coordenades internes, en l'estat de transició.

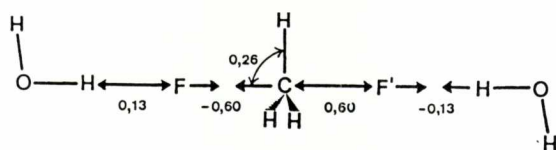


Fig. 4. Components de la coordenada de reacció, en l'estat de transició, per la reacció d'inversió de Walden d'intercanvi de l'anió fluorur solvatat.

Es veu a la figura 4 que els components fonamentals de la coordenada de reacció són els típics d'una inversió de Walden: apropament del grup entrant, allunyament del grup sortint i inversió del grup metil. Però també hi

figuren com a components significatius els dos paràmetres de solvatació abans esmentats. Això posa clarament en evidència que l'expansió de la capa de solvatació en el grup entrant i la contracció en el sortint formen part de la coordenada de reacció. De tal manera que la transferència del grup metil està íntimament correlacionada amb el moviment de les molècules del dissolvent al llarg del procés. Això es posà més clarament de manifest solvant únicament el grup sortint amb una molècula d'aigua i considerant com a variable independent la distància entre l'àtom de fluor i l'hidrogen de la molècula d'aigua. En passar aquesta distància del valor que presenta en l'equilibri en el fluorur de metil al que presenta en l'anió fluorur, el grup metil espontàniament es transferenceix d'un àtom de fluor a l'altre. Podem, doncs, dir, que el grup metil ajusta la seva posició al moviment de les molècules del dissolvent i, per tant, que és, en certa forma, la reacció química la que segueix a la reorganització del dissolvent, i no a l'inrevés.

La reorganització física del dissolvent no correspon a un paper passiu d'aquest en el procés químic, tal com se li atribueix quan es considera el dissolvent com a medi. En formar part els paràmetres de solvatació de la coordenada de reacció, la reacció química va íntimament lligada al moviment del dissolvent. Per tant, també en aquests casos cal considerar el dissolvent més com a reactiu que com a medi.

4. CONSEQÜÈNCIES

Analitzem les conseqüències de considerar el dissolvent com a reactiu. En primer lloc, discutirem la hipòtesi de l'equilibri de l'estat de transició amb el dissolvent. L'estat de transició és un màxim energètic respecte de la coordenada de reacció i un mínim per a totes les altres coordenades ortogonals a aquesta. Per tant, en el grau en què els paràmetres de solvatació formen part de la coordenada de reacció en l'estat de transició, l'energia d'aquest punt estacionari no és un mínim respecte dels paràmetres de solvatació. En conseqüència, una distribució estadística, d'acord amb la llei de Boltzmann, no descriu adequadament la solvatació de l'estat de transició. En realitat, la hipòtesi de l'equilibri entre l'estat de transició i el dissolvent no s'inclou en la Teoria de l'Estat de Transició degut a que no és possible separar els paràmetres geomètrics del solut i els de les molècules de dissolvent que participen en la coordenada de reacció. Evidentment, poden calcular-se funcions termodinàmiques de transferència també per l'estat de transició, però és completament erroni donar-les-hi la mateixa significació que tindrien per a una espècie estable. La utilització de models electrostàtics per a calcular la variació de l'energia lliure, deguda a la solvatació, en l'estat de transició, tampoc no serà correcta quan els paràmetres del dissolvent intervinguin en la coordenada de reacció.

El problema que el dissolvent no pugui aconseguir una distribució d'equilibri en l'estat de transició per manca de temps de relaxació, quan el procés és molt ràpid, respon també a un plantejament erroni, en la mesura que els paràmetres de solvatació formen part de la coordenada de reacció. La relaxació del dissolvent no segueix el procés químic, sinó que el produeix. De nou s'ha de dir que el dissolvent no es va ajustant a un sistema químic canviant, sinó que forma part d'aquest sistema. El moviment de les molècules del dissolvent és una part important del moviment al llarg de la coordenada de reacció. El progrés en el procés químic està íntimament lligat a la reorganització del dissolvent.

Finalment, examinem les conseqüències pràctiques d'aquesta nova visió, a l'hora de voler estudiar una reacció química en dissolució. Totes les molècules de dissolvent que tenen un moviment correlacionat amb el del solut en el decurs de la reacció s'han de tenir en compte per a estudiar el mecanisme de la reacció. En fase líquida, el procés és multimolecular, i s'han de considerar igualment les molècules de solut i les de dissolvent en la hipersuperfície completa de potencial per a determinar els estats de transició. En aquest sentit, queda clar que el dissolvent no és només un medi on té lloc la reacció, sinó que és un autèntic reactiu. És completament erroni, encara que es fa moltes vegades, considerar el procés en dissolució com el mateix que té lloc en fase gasosa, afegint només l'efecte del dissolvent a reactius i estat de transició. El mateix es podria dir en comparar reactivitats en diferents dissolvents. El dissolvent no és un passiu espectador, sinó que és un participant actiu en la coordenada de reacció. Aquesta nova visió complica notablement l'estudi de reaccions en dissolució. Una solució pràctica és considerar de forma explícita la intervenció en la coordenada de reacció de només paràmetres d'algunes molècules del dissolvent, i tractar la resta amb la visió clàssica. En tot cas, no es pot prescindir totalment de les complicacions que la nova visió introdueix en l'estudi de les reaccions en dissolució, si es volen interpretar seriosament els fets experimentals de la reactivitat química en dissolució.

AGRAÏMENTS

Dos dels autors (M.D. i A. LL.) agraeixen al Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya la concessió, l'any 1984, d'un ajut per a l'acabament de llurs Tesis Doctorals, alguns resultats de les quals es presenten en aquest treball.

BIBLIOGRAFIA

1. N. MENSCHUTKIN, *Z. Physik. Chem.*, 1890, 6, 41.
2. C. REICHARDT, *Pure and Appl. Chem.*, 1982, 54, 1867.
3. C. REICHARDT, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
4. E. D HUGHES i C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1935, 244.
5. J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 351.
6. (a) J. A. BERSON, Z. HAMLET i W. A. MUELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 297; (b) M. DURAN i J. BERTRAN, *Tetrahedron Lett.*, tràmes per a publicació.
7. (a) E. M. ARNETT, W. G. BENTRUDE, J. J. BURKE i P. McC. DUGGLEBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 1541; (b) A. J. PARKER, *Chem. Rev.* 1969, 69, 1.
8. (a) M. H. ABRAHAM, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1974, 11, 2; (b) E. BUNCEL i H. WILSON, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 42.
9. B. J. COSTA CABRAL, D. RINALDI i J. L. RIVAIL, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 93, 157.
10. R. ALEXANDER, E. C. F. KO, J. PARKER i T. J. BROXTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5049.
11. M. BLANDAMER i J. BURGEES, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 31, 93.
12. J. A. GORODYSKII, *Kinet. Catal.*, 1977, 17, 1007.
13. M. H. ABRAHAM i R. J. ABRAHAM, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, 47.
14. (a) J. BERTRAN, A. LLEDÓS i J. A. REVETLLAT, *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, 23, 587; (b) J. A. REVETLLAT, A. OLIVA i J. BERTRAN, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1984, 815.
15. J. H. WILLIAMS, D. SPANGLER, D. A. FEMEC, G. M. MAGGIORA i R. L. SCHOWEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 31.
16. M. T. NGUYEN i A. T. HEGARTY, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1982, 89, 147.
17. M. T. NGUYEN i T. K. HA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 599.
18. C. D. RITCHIE, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 348; C. D. RITCHIE, *Pure and Appl. Chem.*, 1978, 50, 1281.
19. A. PROSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 776.
20. (a) T. SORDO, M. ARUMI i J. BERTRAN, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1981, 708; (b) T. SORDO, M. CAMPILLO, A. OLIVA i J. BERTRAN, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 85, 225; (c) J. BERTRAN, J. ANGUIANO i A. OLIVA, *Croat.*

- Chem. Acta, 1983, 56, 169; (d) J. BERTRAN i J. ANGUIANO, J. Mol. Struct. THEOCHEM, en premsa.
21. E. S. LEVIN i G. N. RODIONOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1969, 189, 900.
 22. O. BENSAUDE, M. CHEVRIER i J. E. DUBOIS, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 7055.
 23. (a) O. BENSAUDE, M. CHEVRIER i J. E. DUBOIS, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 2423; (b) O. BENSAUDE, M. DREYFUS, G. DODIN i J. E. DUBOIS, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1983, 979.
 24. (a) M. J. FIELD, J. H. HILLIER i M. F. GUEST, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, 1310; (b) A. LLEDÓS i J. BERTRAN, J. Mol. Struct. THEOCHEM, en premsa.
 25. B. CAPON i C. ZUCCO, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 7567.
 26. J. S. SPLITTER i M. CALVIN, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 7329.
 27. A. LLEDÓS i J. BERTRAN, Int. J. Quantum Chem., tramès per a publicació.
 28. W. J. BOUMA, M. A. VINCENT i L. RADOM, Int. J. Quantum Chem. 1978, 14, 767.
 29. (a) R. A. MARCUS, J. Chem. Phys., 1956, 24, 966; (b) V.G. LEVICH, dins "Physical Chemistry An Advanced Treatise", vol. IXB, H. Eyring, D. Henderson i W. Jost (Editors), Academic Press, Londres, 1970, pàg. 985.
 30. (a) R. R. DOGONADZE, A. KUTNETSOV i V. G. LEVICH, Sov. Electrochem., 1967, 3, 648; (b) R. A. MARCUS, J. Phys. Chem., 1968, 72, 891.
 31. M. A. MUÑIZ, J. BERTRAN, J. L. ANDRÉS, M. DURAN i A. LLEDÓS, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, en premsa.
 32. J. JAUME, J. M. LLUCH, A. OLIVA i J. BERTRAN, Chem. Phys. Lett., 1984, 106, 232.