

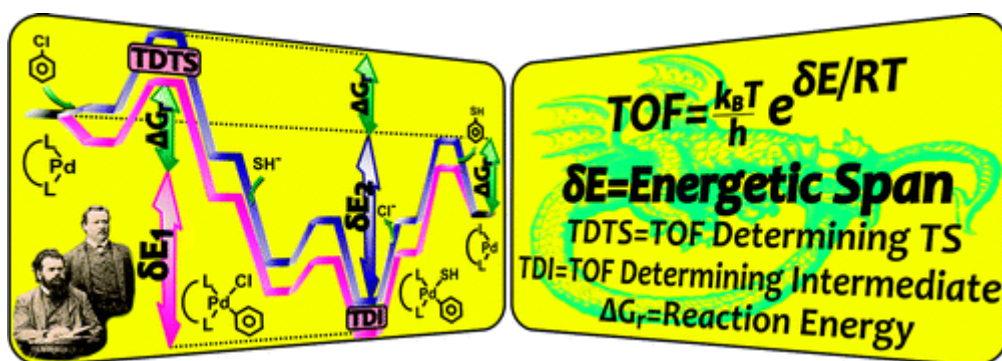
The concept of TOF-determining transition state (TDTS) and the TOF-determining intermediate (TDI) and the limitations of the rate determining step definition

M. Solà (talk based on the work by S. Shaik and S. Kozuch)

¹Institut de Química Computacional and Departament de Química, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, Girona, 17071, Catalonia, Spain

This will not be the typical research seminar. I am not going to present the latest results of my (our) research as usual. Instead I will explain the results of the research done by others (Shaik and Kozuch). And to this end, I will use material that I give to my third year students in the course on “Chemical Kinetics and Molecular Dynamics”. I ask you to bring this material to the seminar (I have only the Catalan version, however, if you want it in English you can go directly to the Acc. Chem. Res. 44 (2011) 101-110 paper). It will be nice if you can study it before you come (Bologna style). As you may guess, I am not an expert in this theory (I just read the papers) but I would like to discuss their model with you.

The results obtained by Shaik and Kozuch show that the concept of “rate determining step” has many flaws and should be abandoned. I think this is extremely important and, for this reason, I consider it is worth to dedicate a seminar to discuss this point. Moreover Shaik and Kozuch based on transition state theory (TST), provides with a simple way to calculate the efficiency of a catalytic cycle, that is, its turnover frequency (TOF), from a theoretically obtained energy profile. They call their method the energetic span model.



References

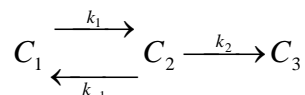
- S. Kozuch and S. Shaik, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 6032-6041
- A. Uhe, S. Kozuch and S. Shaik, J. Comput. Chem. 32 (2011) 978-985
- S. Kozuch and J. M. L. Martin, ChemPhysChem 12 (2011) 1413-1418
- S. Kozuch and S. Shaik, Acc. Chem. Res. 44 (2011) 101-110

LA CATÀLISI I LA FREQUÈNCIA DE PAS (TOF)

Raonaments de Kozuch i Shaik

1. Les limitacions de la definició de pas limitant de la reacció

Considera la següent reacció complexa:



en el que anem a suposar que k_1 és la constant de velocitat més petita i que es pot aplicar l'aproximació de l'estat estacionari ($k_2 + k_{-1} \gg k_1$) a l'espècie C_2 .

En aquestes condicions la solució exacte de les equacions de velocitat per aquest sistema és:

$$v = \frac{d[C_3]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} [C_1]$$

Si ara suposem que $k_2 \gg k_{-1}$, la velocitat de la reacció és:

$$v = k_1 [C_1]$$

I, per tant, el primer pas de la reacció és el pas limitant de la reacció donat que la velocitat només depèn de k_1 .

Per altre costat, si ara suposem que $k_2 \ll k_{-1}$, l'equació de velocitat que resulta és:

$$v = \frac{d[C_3]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [C_1] = k_2 K_{eq} [C_1]$$

i sembla que sigui k_2 l'etapa determinant de la cinètica de la reacció, malgrat que k_1 és la constant de velocitat més petita. De fet en aquestes condicions (que són les de la Figura 1), i si suposem vàlida la teoria de l'estat de transició (TET,

$k_i = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}}$), la cinètica depèn de l'intermedi I_1 i de l'estat de transició T_2 i en

canvi no depèn de l'estat de transició T_1 ni de l'intermedi I_2 . Un canvi en l'energia de T_1 afecta per igual k_1 i k_{-1} i no té cap efecte sobre la constant de velocitat global del procés $k_2 K_{eq}$. El mateix passa si canvia l'energia d' I_2 que afecta per igual k_2 i k_{-1} i no té cap efecte sobre la constant de velocitat global del procés $k_2 K_{eq}$. Per altre costat, un augment de l'energia de l'intermedi I_1 (que suposa un increment de k_1) té el mateix efecte que una disminució de l'energia de T_2 (que suposa un increment de

k_2). Per tant no hem de parlar de pas limitant de la reacció sinó d'*estats limitants o determinants de la reacció* (en el nostre exemple I_1 i T_2).

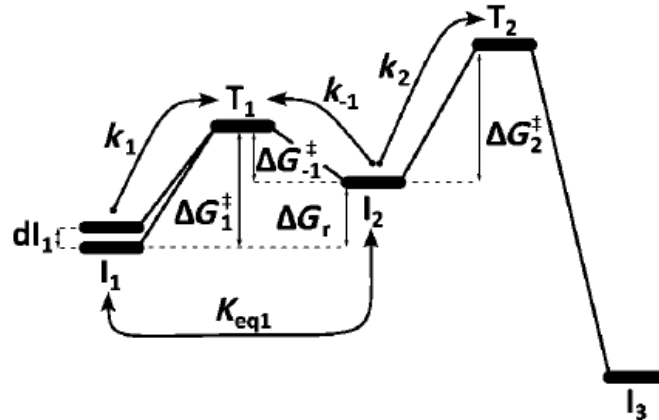


Figura 1.

2. La definició de TOF (turnover frequency) en els cicles catalítics

En catàlisi la velocitat de la reacció s'anomena freqüència de pas (TOF, turnover frequency) i es defineix com el número de cicles que tenen lloc per unitat de temps a una determinada concentració $[C]$ del catalitzador:

$$TOF = \frac{N}{[C]t}$$

N és el número de cicles que tenen lloc en un temps t . En el cas que la concentració del catalitzador sigui 1 M, el TOF coincideix amb la velocitat de la reacció que es la quantitat de producte format expressat en concentració per unitat de temps:

$$TOF = v = \frac{d[P]}{dt}$$

Anem a considerar ara un cicle catalític com el de la Figura 2 i anem a calcular el TOF per aquest cicle catalític. Per això aplicarem l'aproximació de l'estat estacionari als intermedis del cicle catalític. Això té sentit perquè els cicles catalítics es caracteritzen per no tenir ni estats de transició amb barreres altes ni intermedis molt estables. Això vol dir que les concentracions dels intermedis normalment es mantenen baixes i és possible aplicar a aquests intermedis l'aproximació de l'estat estacionari.

Per calcular el TOF en aquest cas ens cal resoldre l'equació:

$$TOF = v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[C_3] - k_{-3}[C_4][P] = k_3[C_3] - k_{-3}[C_1]$$

on hem considerat que $[C_4]=[C_1]$ i hem fet l'aproximació de suposar que la $[P]$ és constant i es pot incorporar dins la k_3 . Això porta a un resultat una mica més simplificat, però es podria resoldre igualment sense fer aquesta aproximació.

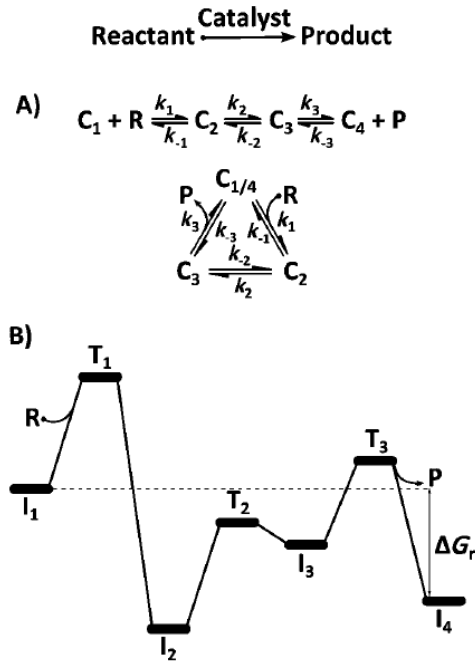


Figura 2.

A l'aplicar l'aproximació de l'estat estacionari a C_2 i C_3 ens queda:

$$\begin{cases} \frac{d[C_2]}{dt} = k_1[C_1] - k_{-1}[C_2] - k_2[C_2] + k_{-2}[C_3] = 0 \\ \frac{d[C_3]}{dt} = k_2[C_2] - k_{-2}[C_3] - k_3[C_3] + k_{-3}[C_1] = 0 \end{cases}$$

on hem tornat a considerar que $[C_4]=[C_1]$ i hem fet l'aproximació de suposar que la $[P]$ és constant i es pot incorporar dins la k_3 . Reagrupant i afegint una condició de normalització:

$$\begin{cases} k_1[C_1] - (k_{-1} + k_2)[C_2] + k_{-2}[C_3] = 0 \\ k_{-3}[C_1] + k_2[C_2] - (k_{-2} + k_3)[C_3] = 0 \\ [C_1] + [C_2] + [C_3] = 1 \end{cases}$$

ens queda un sistema que cal resoldre. Ho fem per Cramer:

$$\begin{pmatrix} k_1 & -(k_{-1} + k_2) & k_{-2} \\ k_{-3} & k_2 & -(k_{-2} + k_3) \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [C_1] \\ [C_2] \\ [C_3] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_1 & -(k_{-1} + k_2) & k_{-2} \\ k_{-3} & k_2 & -(k_{-2} + k_3) \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = k_1 k_2 + k_{-2} k_{-3} + k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 + k_1 k_{-2} + k_1 k_3 + k_{-3} k_{-1} + k_2 k_{-3}$$

$$[C_1] = \frac{\begin{vmatrix} 0 & -(k_{-1} + k_2) & k_{-2} \\ 0 & k_2 & -(k_{-2} + k_3) \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{k_{-1} k_{-2} + k_3 k_{-1} + k_2 k_3}{\Delta}$$

$$[C_2] = \frac{\begin{vmatrix} k_1 & 0 & k_{-2} \\ k_{-3} & 0 & -(k_{-2} + k_3) \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{k_{-2} k_{-3} + k_1 k_{-2} + k_1 k_3}{\Delta}$$

amb

$$[C_3] = 1 - [C_2] - [C_1]$$

Substituint aquest resultat en la definició del TOF que havíem vist:

$$TOF = \frac{d[P]}{dt} = k_3 [C_3] - k_{-3} [C_1]$$

ens queda:

$$TOF = \frac{k_1 k_2 k_3 - k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_1 k_2 + k_{-2} k_{-3} + k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3 + k_1 k_{-2} + k_1 k_3 + k_{-3} k_{-1} + k_2 k_{-3}}$$

Aquest resultat és generalitzable per qualsevol número d'intermedis en el cicle catalític. Tal com es pot veure tots els passos influeixen en el TOF i parlar d'un pas determinant és una simplificació que normalment no està justificada.

Podem simplificar una mica més el resultat tenint en compte que en un cicle catalític el producte de les constants directes és més gran que el producte de les inverses. Per altre costat, normalment un dels 9 productes del denominador predomina sobre la resta. En l'exemple de la Figura 3 seria el $k_2 k_1$, perquè aplicant la TET k_1 i k_2 són sens dubte les constants de velocitat més grans. Tenint en compte això:

$$TOF = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_{-2}} = k_3 K_{eq2}$$

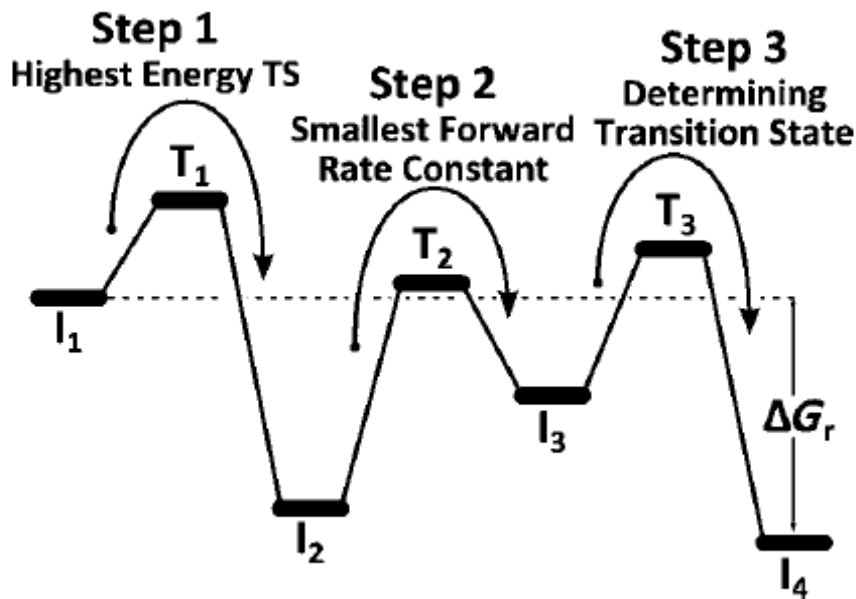


Figura 3.

Ens surt un TOF que és independent de k_1 i k_2 només surt dins la K_{eq2} malgrat que k_2 és la constant de velocitat de reacció directa més petita i que T_1 és l'estat de transició més alt en energia! Altre cop, no hem de parlar de pas limitant de la reacció sinó d'*estats limitants o determinants de la reacció*.

Per trobar aquests estats limitants el que cal fer és dibuixar el perfil d'energia de Gibbs de dos cicles catalítics consecutius tal com es mostra a la Figura 4. L'estat de transició (TDTS, *TOF Determining Transition State*) i l'intermedi (TDI, *TOF Determining Intermediate*) determinants seran els que mostren una diferència d'energia superior (es mira cada intermedi amb els TSs successius). En el cas de la Figura 4 el TDI seria el I₂ i el TDTS el T₁. Una desestabilització del TDI i una estabilització del TDTS són els canvis que més poden afavorir el TOF de la catàlisi (altres canvis també poden afavorir-lo per els que més són els de l'I₂ i T₁).

Continuem amb el perfil de la Figura 4. En aquest cas el TOF simplificat seria:

$$TOF = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} = k_1 K_{eq2} K_{eq3}$$

A part de k_{-1} , sembla que totes les constants de velocitat són importants per determinar el TOF del cicle catalític de la Figura 4. Anem a comprovar a partir de la

TET ($k_i = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}}$) que de fet només importen les energies del TDI i del TDTS.

$$TOF = \frac{k_B T}{h} \frac{e^{-T_1+I_1} e^{-T_2+I_2} e^{-T_3+I_3}}{e^{-T_2+I_3} e^{-T_3+I_4}} = \frac{k_B T}{h} \frac{e^{-T_1+I_1+I_2}}{e^{I_4}} = \frac{k_B T}{h} e^{-T_1+I_2-\Delta G_r}$$

on hem substituït per conveniència $\Delta G_i^\ddagger/RT=T_i-I_i$ i ΔG_r és l'energia de Gibbs de reacció amb $I_4=I_1+\Delta G_r$. Escrivint el TOF en funció de les energies de Gibbs de reactius, productes, intermedis i estats de transició, ja surt de forma natural que els estats determinants de la velocitat de reacció són en aquest cas particular I_2 i T_1 .

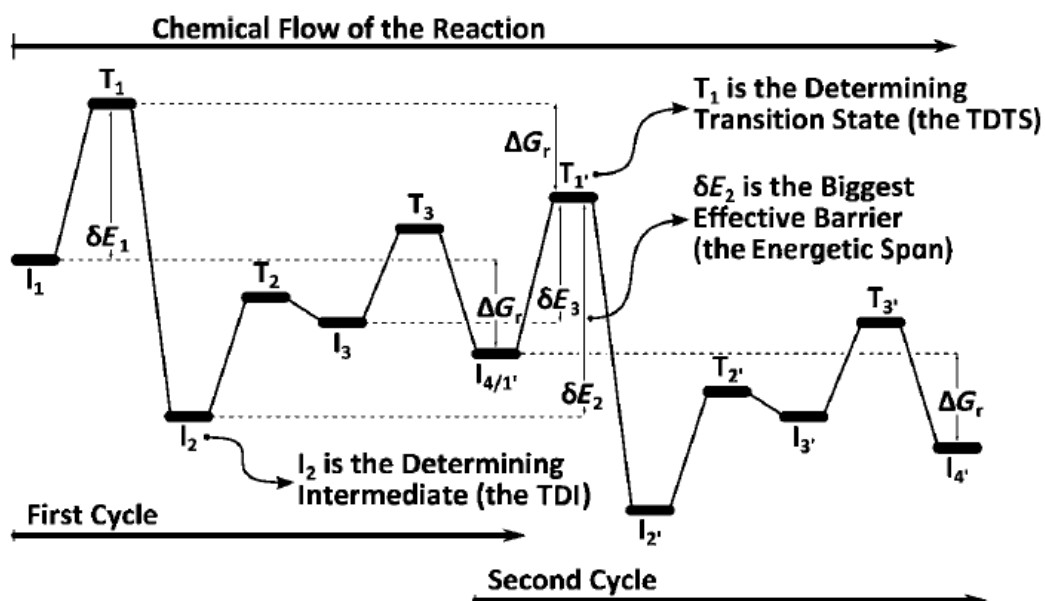


Figura 4.

L'expressió del TOF es pot generalitzar i escriure com:

$$TOF = \frac{k_B T}{h} e^{-\delta E}$$

on:

$$\delta E = \frac{1}{RT} \begin{cases} T_{TDTS} - I_{TDI} & \text{si el TDTS es troba després que el TDI} \\ T_{TDTS} - I_{TDI} + \Delta G_r & \text{si el TDTS es troba abans que el TDI} \end{cases}$$

3. Referències

- S. Kozuch and S. Shaik, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 6032-6041
- A. Uhe, S. Kozuch and S. Shaik, J. Comput. Chem. 32 (2011) 978-985
- S. Kozuch and J. M. L. Martin, ChemPhysChem 12 (2011) 1413-1418
- S. Kozuch and S. Shaik, Acc. Chem. Res. 44 (2011) 101-110