

A.1 Catálisis homogénea en disolución

¿Cómo actúa un catalizador?

L. Pauling: el catalizador actúa estabilizando el TS

Modifica los parámetros de activación de la reacción:

$\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$

k_v constante de la reacción no catalizada
 $K^\ddagger$ constante de formación del complejo

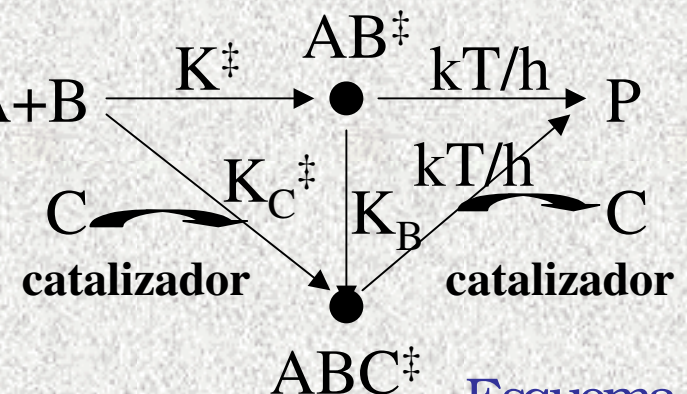
no catalítico

k_c constante de la reacción catalizada
 $K_c^\ddagger$ constante de formación del complejo

catalítico

$$k_c = \frac{kT}{h} \frac{[ABC^u]}{[A][B][C]} \quad [43]$$

$$\frac{k_c}{k_v} = \frac{\frac{kT}{h} K_c^u}{\frac{kT}{h} K^u} = \frac{K_c^u}{K^u} = K_B = \frac{[ABC^u]}{[AB^u][C]} \quad [44]$$



Esquema 10

L. Pauling. El aumento en la velocidad de reacción producido por el catalizador

es proporcional a la **constante de afinidad** del catalizador por el TS

A.1 Catálisis homogénea en disolución

¿Cómo actúa un catalizador? L. Pauling. Consecuencias

1. Para acelerar la reacción hay que diseñar un catalizador que se una bien al TS (no a los reactivos)
2. Un catalizador reduce la energía libre de activación tanto para la reacción directa como para la inversa.

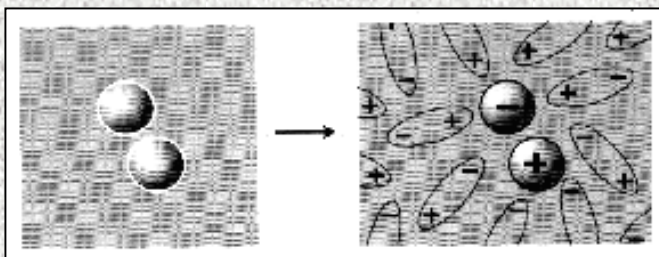


fig20

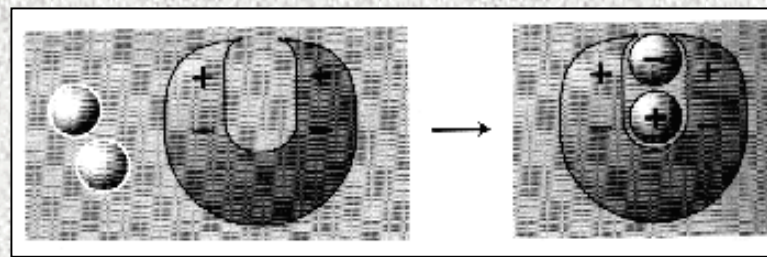


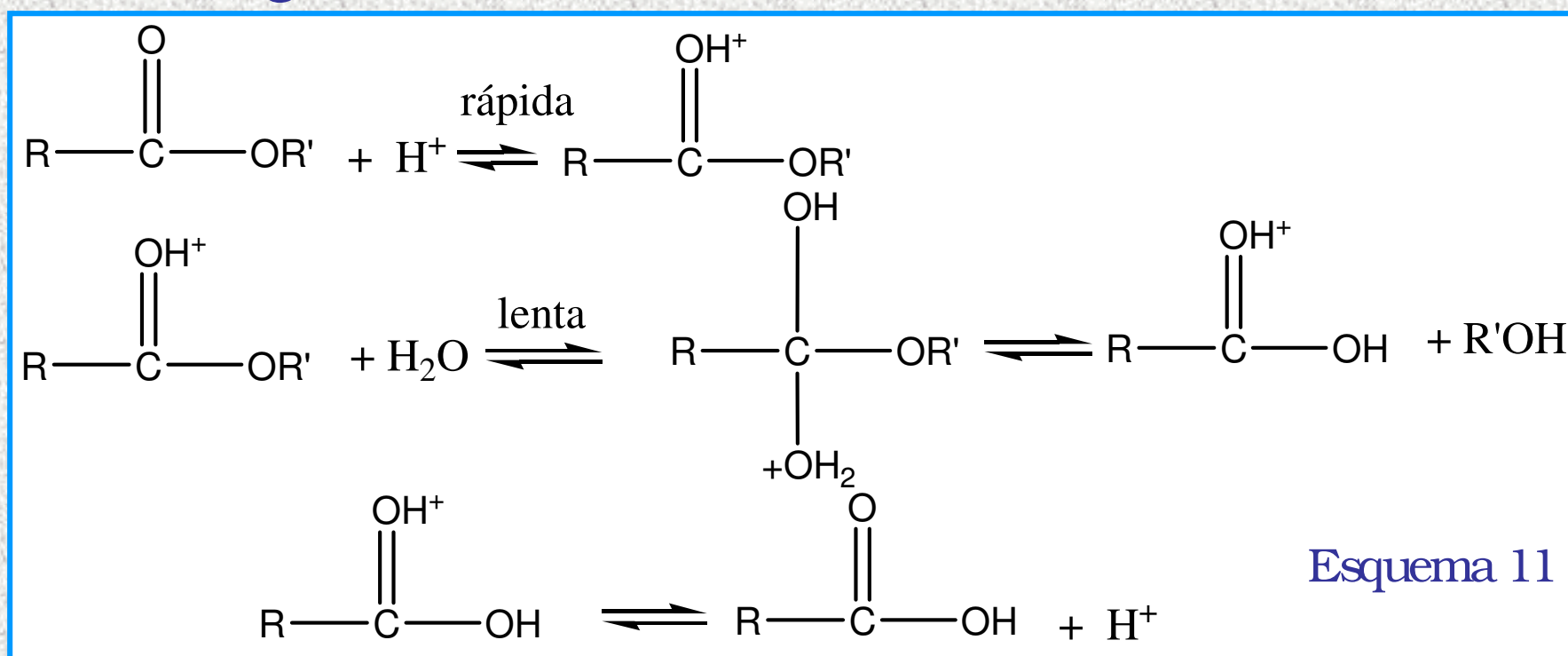
fig21

En una reacción que procede a través de un TS con separación de cargas, un disolvente dipolar estabiliza el TS (fig 20) y un catalizador específico (enzima) con un sitio diseñado para unir un complejo dipolar, lo estabiliza mucho más (fig 21), aumentando enormemente la velocidad de reacción. (Concentración Efectiva de los grupos catalíticos)

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis ácida específica. El catalizador es el ión hidronio en agua o lionio en general.



$$v = k_H [S][H^+] \quad [45]$$

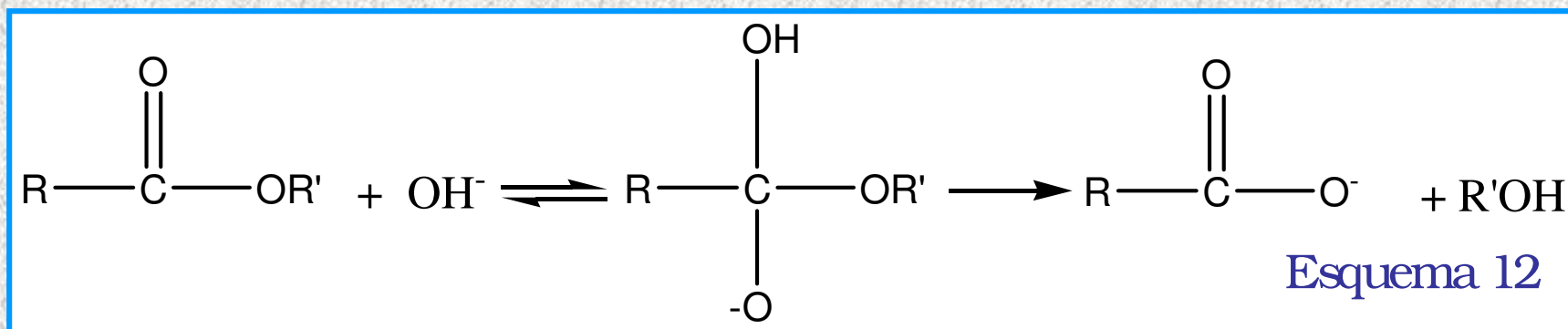
Ejemplo: Hidrólisis de un ester

[S] concentración de ester desprotonado

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis básica específica. El catalizador es el ión hidroxilo en agua o liato en general.



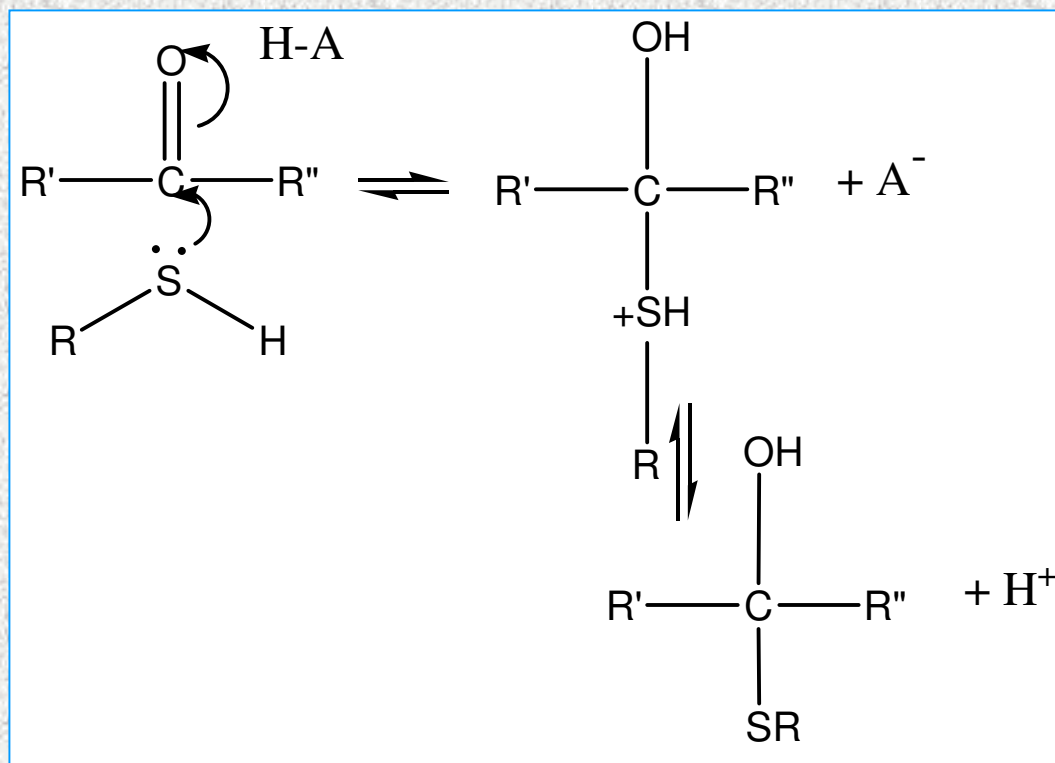
Ejemplo: Hidrólisis de un ester

$$v = k_{\text{OH}} [\text{S}] [\text{OH}^-] \quad [46]$$

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis ácida general. El catalizador es un ácido de Bronsted distinto del ión hidrón.



Esquema 13

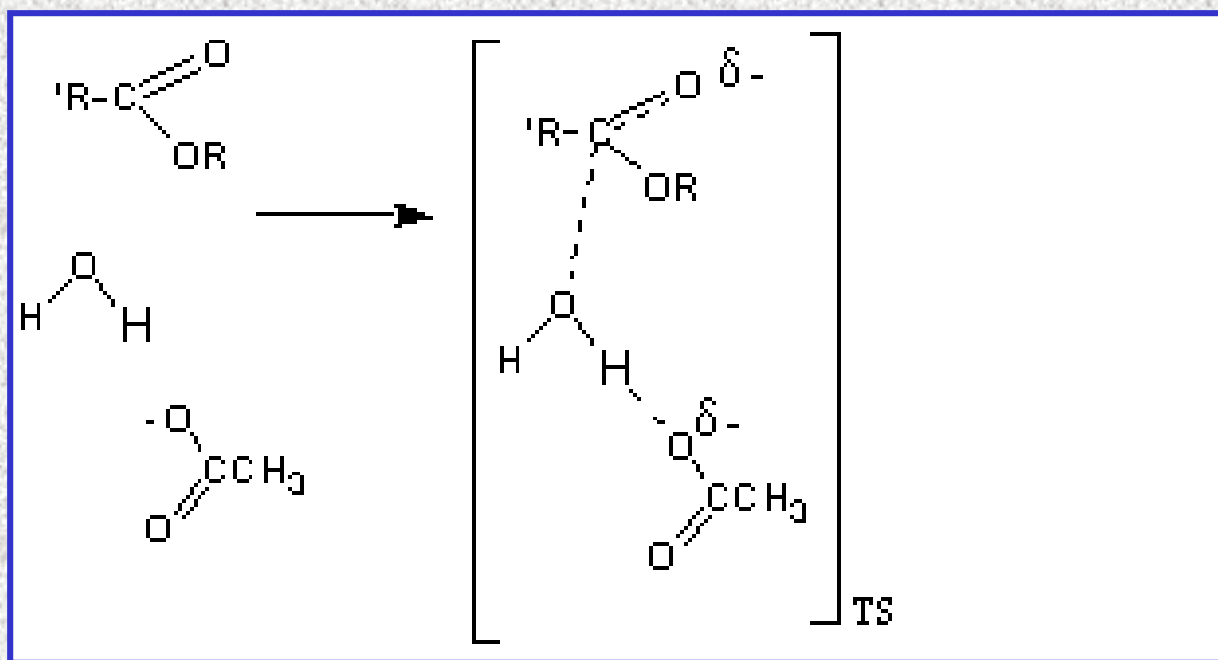
Ejemplo: Adición de un tiol a un grupo carbonilo

Paso limitante la formación, formación del intermedio tetraédrico con asistencia de un protón del ácido de Bronted.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis básica general. El catalizador es una base de Bronsted distinta del ión liato.



Esquema 14

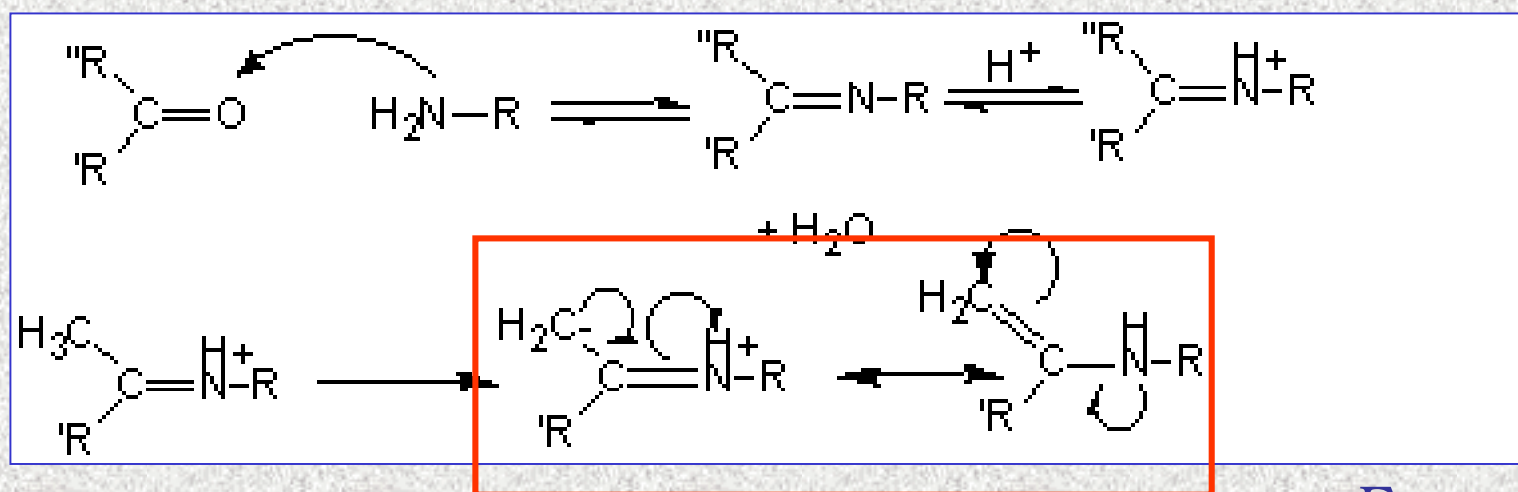
Ejemplo: Hidrólisis de esteres

El acetato estabiliza el TS, aceptando un protón del agua y aumentando la nucleofilicidad de esta.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. El catalizador es un electrófilo, ácido de Lewis, y actúa aceptando un par de electrones



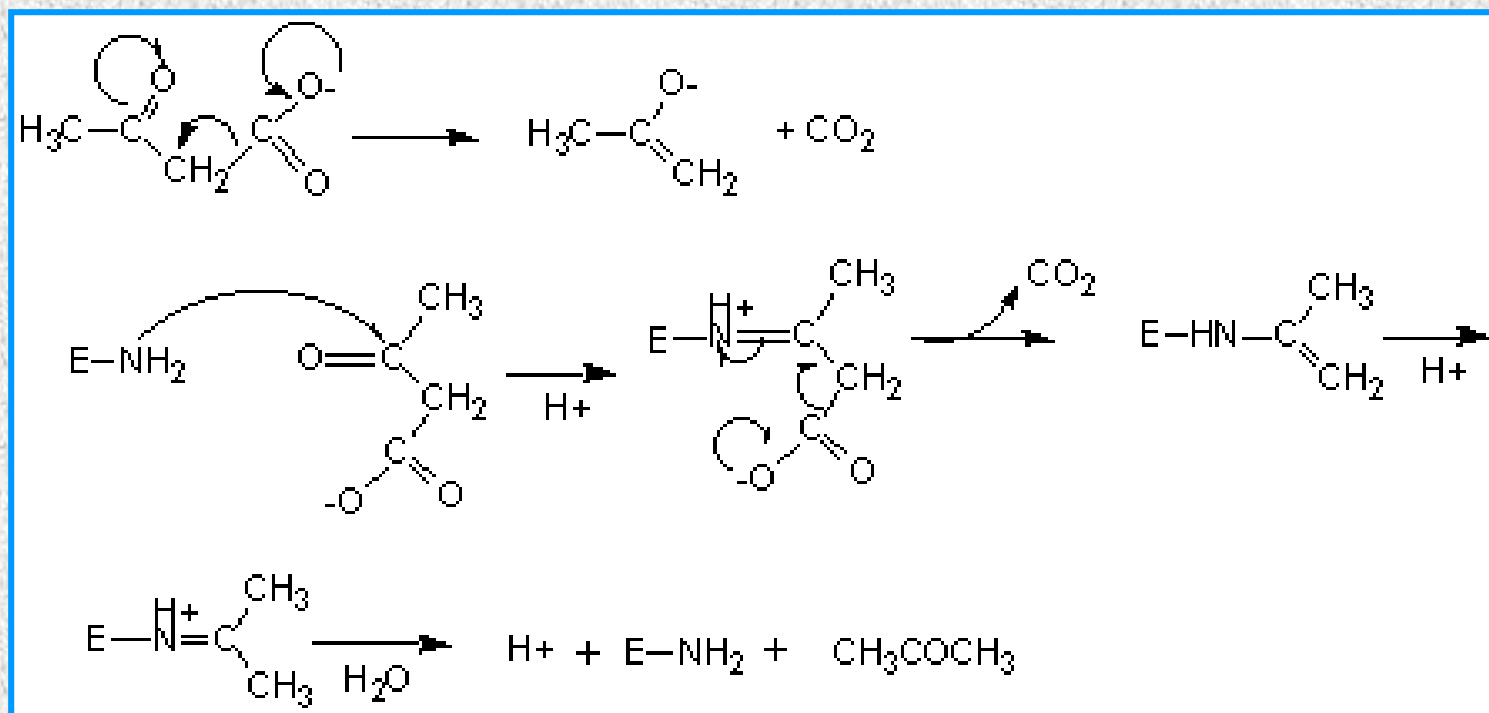
Esquema 15

La formación de iminas (Bases de Schiff) protonadas como intermedios estables que deslocalizan pares de electrones.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila



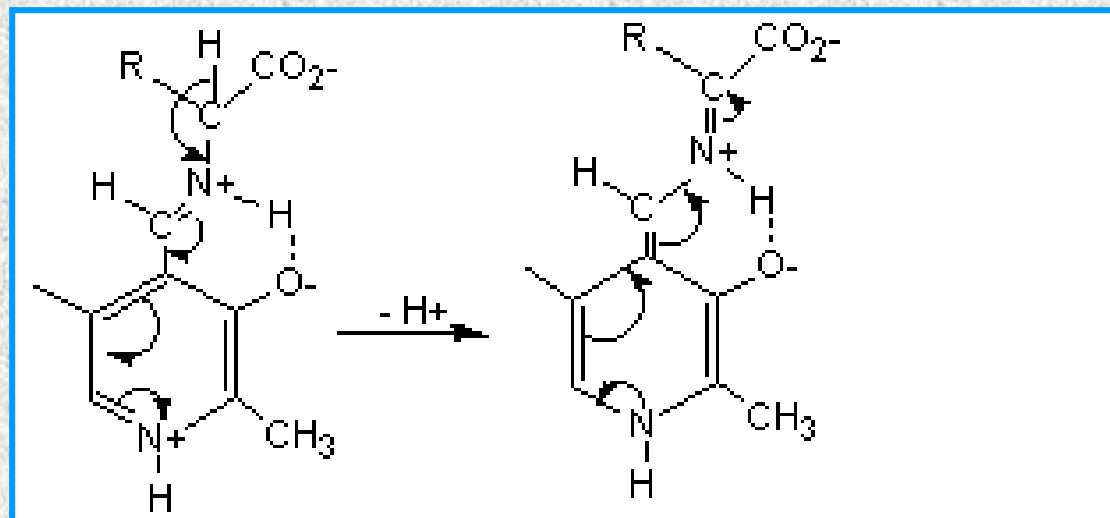
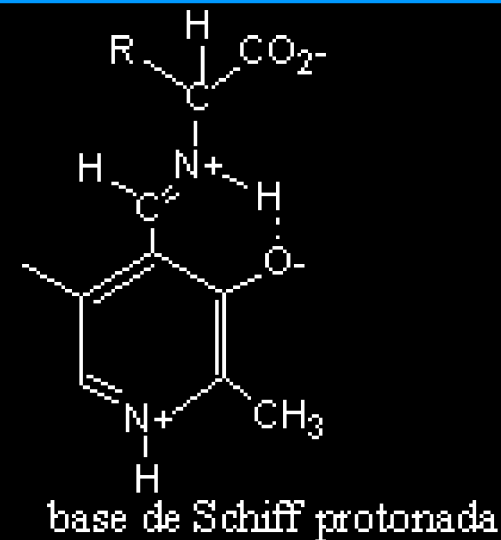
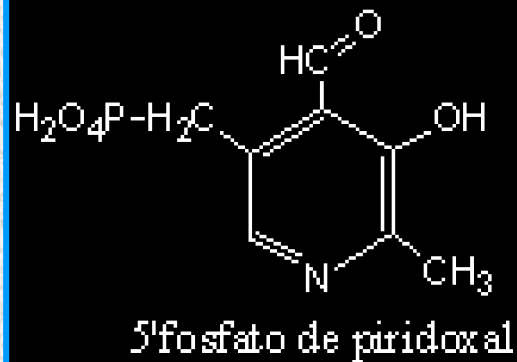
Esquema 16

Ejemplo: Descarboxilación por Acetoacetato decarboxilasa.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. Enzimas PLP dependientes



Esquema 17

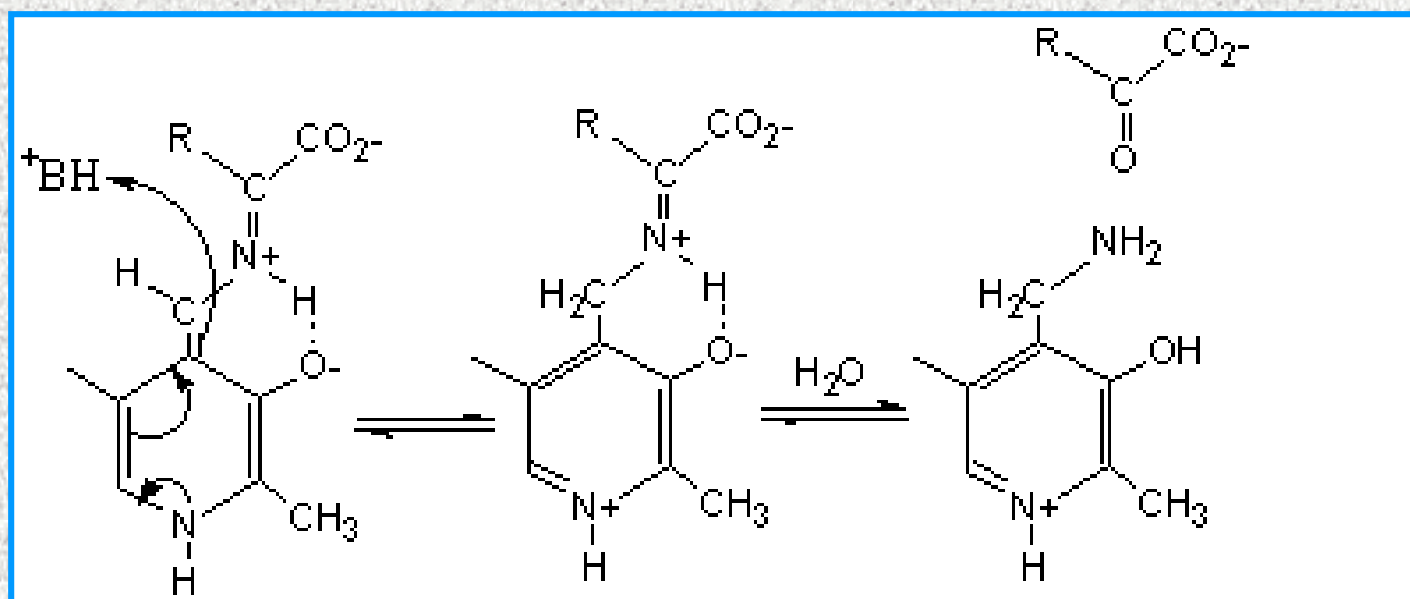
Eliminación de hidrógenos en posición α (Intermedio quinonoide)

A.1 Catálisis homogénea en disolución

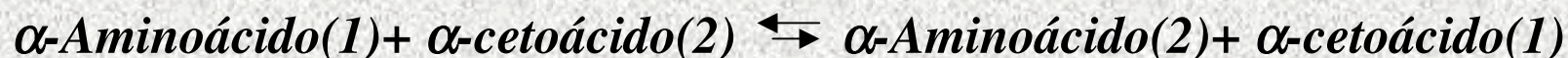
Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. Enzimas PLP dependientes

- *Racemización.*
- *Transaminación*



Esquema 18

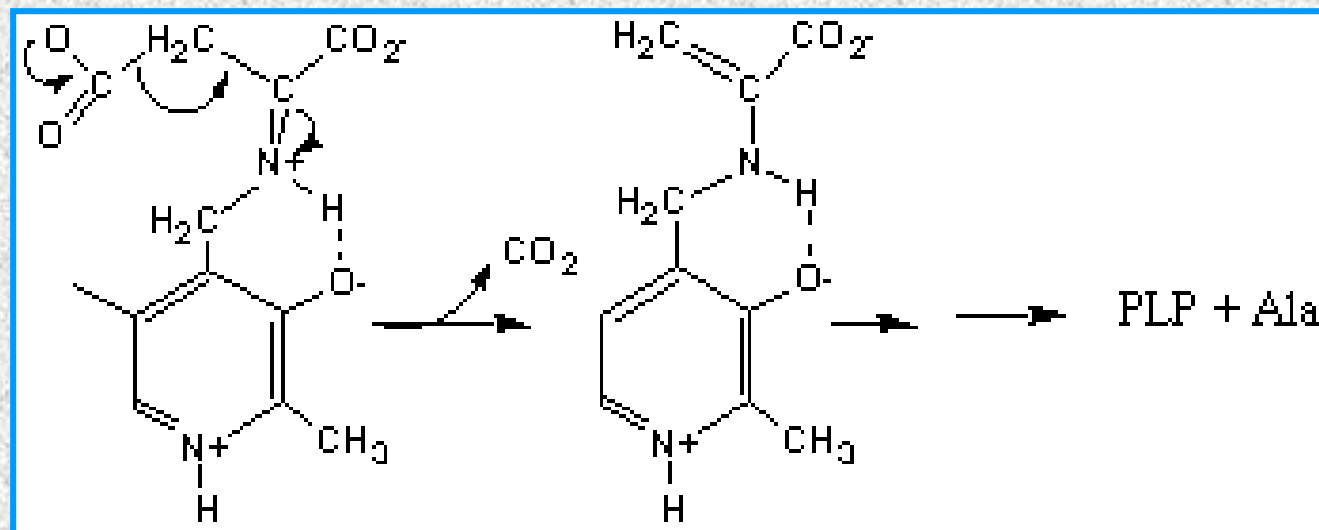


A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. Enzimas PLP dependientes

- β -decarboxilaciones



Esquema 19

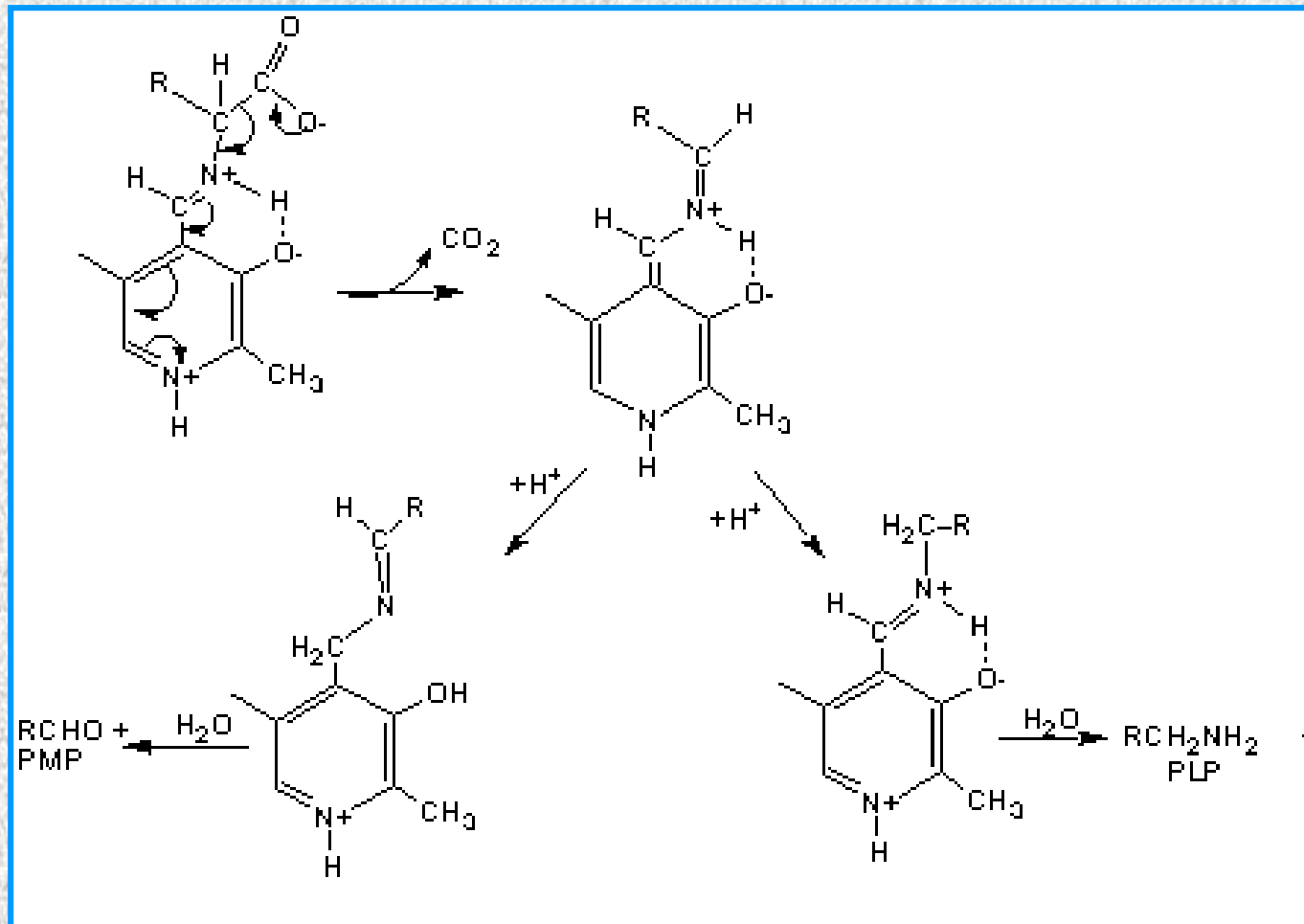
• **Interconversión de cadenas laterales.** Con buenos grupos salientes en β (tiol, indol, hidroxilo). De esta forma, la cisteína, treonina, triptófano y serina pueden ser degradados o interconvertidos.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. Enzimas PLP dependientes

- α -dextrcarboxilaciones*

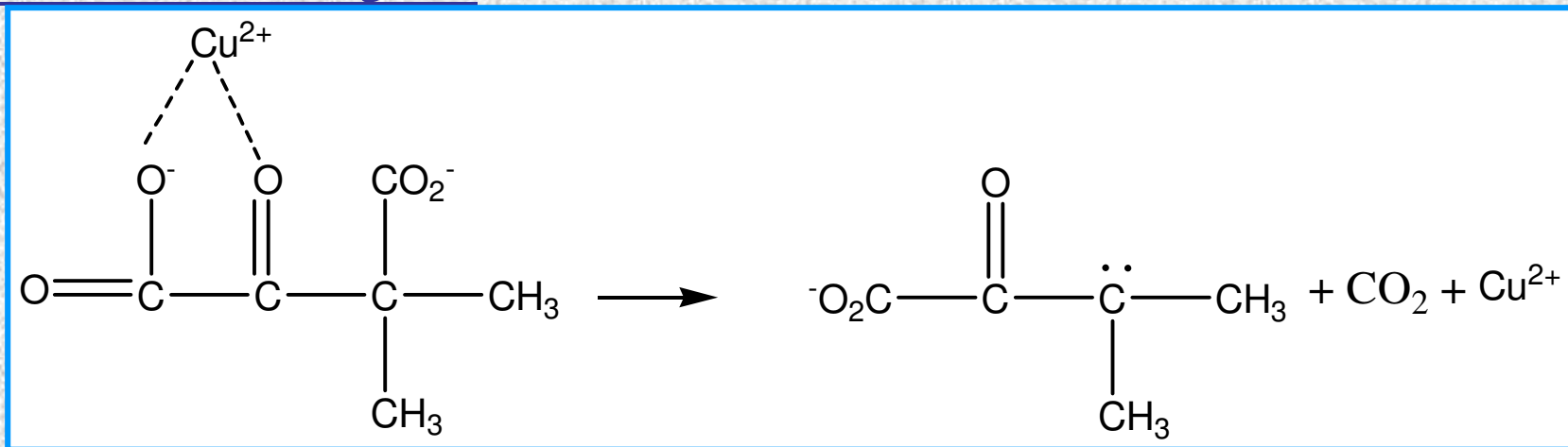


Esquema 20

A.1 Catálisis homogénea en disolución

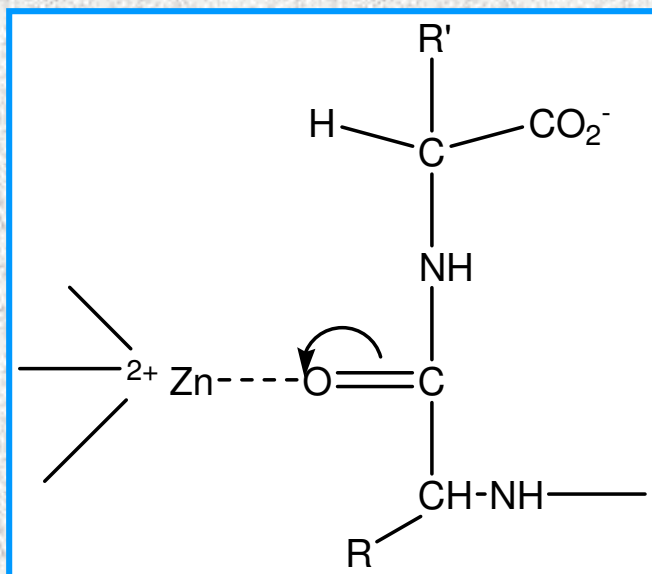
Tipos de Catálisis

Catálisis electrófila. Iones metálicos



Ejemplo: decarboxilación del ácido dimetiloxalacético

Esquema 21



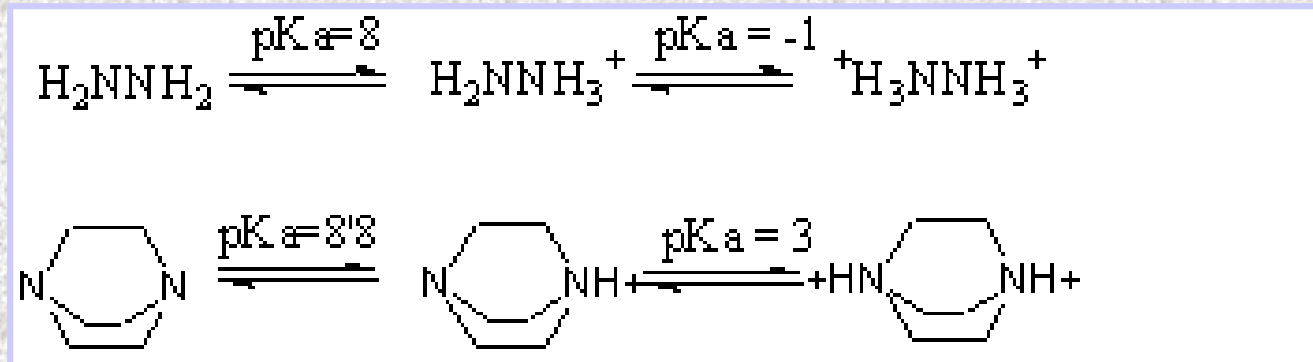
*Intermedio en una carboxipeptidasa.
Metaloenzima*

Esquema 22

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Consideraciones sobre la catálisis electrostática



Ionización de la hidrazina :

- Distancia entre cargas positivas: 1'5 Å.
- En el vacío=>desestabilización de la molécula : 920 kJ/mol.
- Sin embargo la diferencia de pKa es sólo de 9 unidades, lo que refleja una diferencia de energía de sólo 50'2 kJ/mol.

Ionización de la trietilendiamina :

- Distancia entre cargas positivas: 2'6 . Å
- En el vacío=> desestabilización de la molécula: 546 kJ/mol,
- la diferencia de sus pKa indica una perturbación de sólo 33'4 kJ/mol.

La estimación de la constante dieléctrica entre los dos nitrógenos, tanto en un caso como en el otro, da un valor de 17 que no es el valor calculado para el agua.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Consideraciones sobre la catálisis electrostática

Los fenómenos de catálisis electrostática en disolución acuosa son poco importantes.

Los cálculos realizados sobre estabilización de cargas en *entornos enzimáticos*, teniendo en cuenta las constantes dieléctricas locales y su efecto sobre dipolos locales permanentes o inducidos permiten concluir que, en general:

- Dos o tres dipolos fijos en una enzima (por ejemplo los grupos =NH del esqueleto) pueden estabilizar una carga tan eficazmente como si estuviera en agua pura.
- Los dipolos fijos de un enzima pueden estabilizar un par iónico mejor que el agua pura

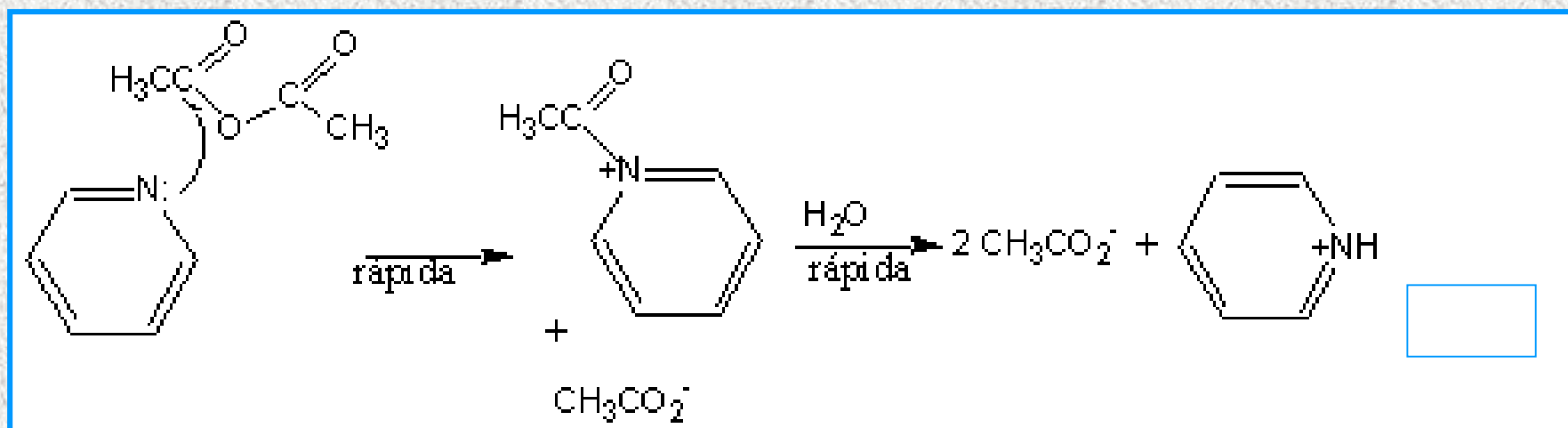
Las enzimas siempre utilizan partes de su propia estructura o de iones unidas a ellas para solvatar los estados de transición, es decir, no utilizan el disolvente (en bloque) para la estabilización de estos estados

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

Catálisis nucleófila. El catalizador es un nucleófilo, base de Lewis, y actúa cediendo un par de electrones a un átomo distinto de un H

Esquema 23

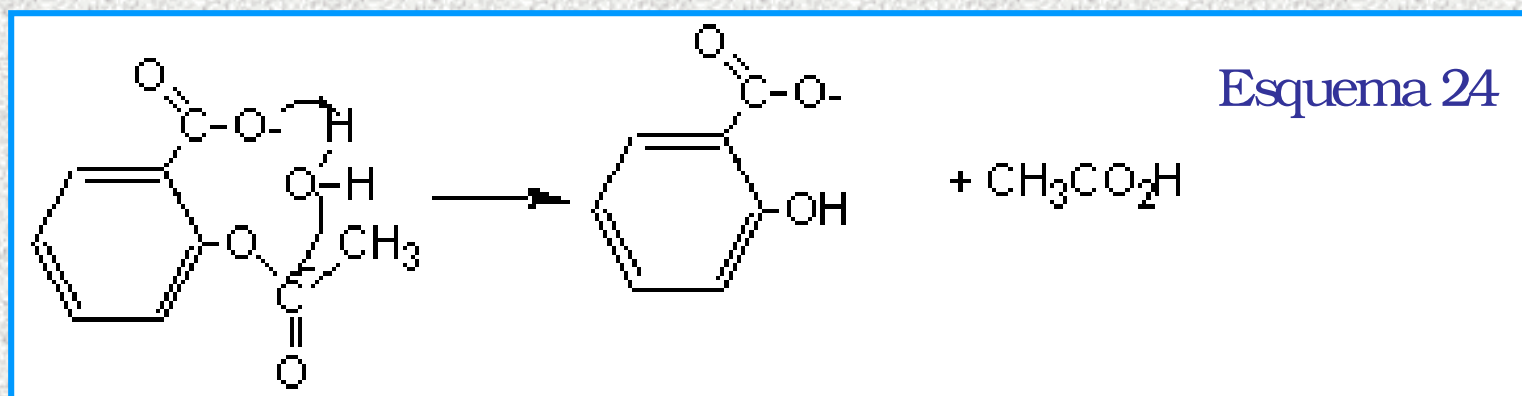


Ejemplo: hidrólisis de anhídrido catalizado por piridina.

A.1 Catálisis homogénea en disolución

Tipos de Catálisis

- Catálisis intermolecular. El catalizador y el reactivo son dos moléculas distintas
- Catálisis intramolecular. El grupo catalítico está en la misma molécula que sufre la reacción.



Catálisis general básica intramolecular

Concentración efectiva: 13 M

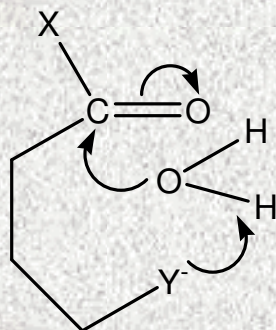
A.1 Catálisis homogénea en disolución

Mecanismos catalíticos intramoleculares cinéticamente equivalentes

Estado de transición

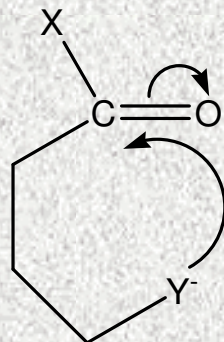
Mecanismo

Término en la ec. de velocidad



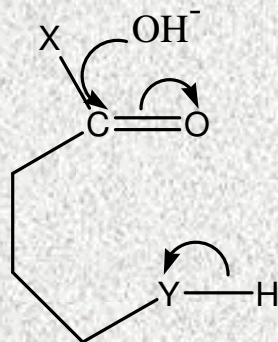
Básica general

$[Anión][H_2O]$



Nucleófila

$[Anión]$



*Intramolecular general ácida-
Intermolecular nucleófila*

$[Ácida][OH]$