

APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE SINCRONICIDAD NO PERFECTA EN CINÉTICA QUÍMICA

Ángel Ismael Negrete Muñoz ^a, J. Oscar C. Jiménez-Halla ^{a*}

^a Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Noria Alta s/n, 36050 Guanajuato, México. jjimenez@ugto.mx

Resumen

Este trabajo tiene la finalidad de proporcionar una versión simplificada, comprensible y de fácil acceso para el lector que desee aprender y comprender más acerca del principio de sincronización no perfecta, postulado en 1992 por el profesor Claudio Bernasconi, el cual sugiere que muchas reacciones elementales involucran múltiples procesos (como la formación y ruptura de enlaces, solvatación, etc.), los cuales no siempre ocurren de manera simultánea.

Palabras clave: Sincronicidad; Cinética Química; Principio de Hammond; Teoría de Marcus.

APPLICATION OF NONPERFECT SYNCHRONIZATION PRINCIPLE IN CHEMICAL KINETICS

Abstract

This work aims to provide a simplified, understandable and easily accessible version for the reader who wishes to learn and understand more about the principle of non-perfect synchronicity, postulated in 1992 by Professor Claudio Bernasconi, which suggests that many elementary reactions involve multiple processes (such as bond formation and breaking, solvation, etc.), which do not always occur simultaneously.

Keywords: Synchronicity; Chemical Kinetics; Hammond Principle; Marcus Theory.

1. Introducción

El principio de sincronidad no perfecta, propuesto por Claude Bernasconi en 1992, es una herramienta fundamental en el estudio de la cinética y los mecanismos de las reacciones químicas (Bernasconi, 1992). Este principio describe cómo, en la mayoría de las reacciones químicas, los procesos moleculares clave, como la ruptura y formación de enlaces, la transferencia de carga y la deslocalización electrónica no ocurren de manera perfectamente sincrónica en el estado de transición. La asincronicidad de estos procesos genera un estado de transición desequilibrado, lo que tiene un impacto directo en las barreras energéticas y en la velocidad de reacción.

Tradicionalmente, la teoría del estado de transición y el postulado de Hammond sugerían que el estado de transición de una reacción química es una representación en equilibrio de los cambios estructurales y electrónicos que ocurren durante la conversión de reactivos a productos. Sin embargo, Bernasconi propuso que esta sincronidad es, en muchos casos, imperfecta y que la falta de equilibrio entre estos procesos puede ralentizar o acelerar las reacciones. Este principio ha sido particularmente útil en el análisis de

reacciones de transferencia de protones y mecanismos de eliminación bimolecular o E2, donde el desarrollo de factores estabilizadores como la resonancia o la solvatación no sigue el mismo ritmo que otros cambios moleculares (Harris y col., 1999).

2. Fundamentos Teóricos

El principio de sincronidad no perfecta se originó como una extensión y refinamiento de la teoría del estado de transición, la cual describe cómo los reactivos pasan por un estado de alta energía (el estado de transición) antes de convertirse en productos. Según la teoría del estado de transición, en este punto intermedio, los procesos moleculares que ocurren durante una reacción, como la formación o ruptura de enlaces, la transferencia de cargas y la reorganización electrónica estarían en equilibrio (Harris y col., 2000).

Sin embargo, Bernasconi observó que, en muchas reacciones, estos procesos no ocurren de manera completamente sincrónica. En lugar de avanzar al mismo ritmo, algunos factores, como la estabilización por resonancia o solvatación, se desarrollan más tarde o antes de lo esperado. Esto puede aumentar la barrera energética de la reacción

o cambiar la constante de velocidad intrínseca, lo que dio lugar al principio de la sincronidad no perfecta (Chandra y Rao, 1996).

Bernasconi desarrolló este concepto a partir de estudios de reacciones orgánicas; en particular, las reacciones de eliminación E2 y las transferencias de protones. Estas reacciones mostraban un estado de transición donde los cambios en los enlaces y la distribución de cargas estaban desbalanceados, lo que afectaba la velocidad de la reacción. A partir de estas observaciones, el principio de sincronidad no perfecta fue propuesto como una herramienta para explicar las discrepancias entre la teoría clásica del estado de transición y los datos experimentales observados (Pérez-Muñuzuri y col., 2016).

El principio de sincronidad no perfecta de Bernasconi está sustentado por una serie de ecuaciones matemáticas que describen cómo la falta de sincronidad en los procesos moleculares afecta la velocidad de reacción.

La idea central es que, en muchas reacciones, factores como la resonancia, la solvatación o la formación de enlaces no avanzan de manera sincrónica con la reacción principal, lo que influye en la barrera de energía y en la

constante de velocidad intrínseca. La principal ecuación que describe parte de este principio es la siguiente (Bernasconi, 1986):

$$\Delta \log k_0 = (X_f - \beta) \Delta \log K^* \quad (1)$$

Esta ecuación permite analizar cómo la falta de sincronidad en los procesos moleculares afecta la velocidad de una reacción. El término $\Delta \log k_0$ representa el cambio en la constante de velocidad intrínseca debido a la influencia de un factor estabilizador o desestabilizador en el estado de transición. Este valor indica si la velocidad de reacción aumentará o disminuirá en función de la desincronidad entre los procesos. El parámetro X_f mide el progreso del factor estabilizador (como la resonancia o la solvatación) en el estado de transición. Si este factor está completamente desarrollado en el estado de transición X_f será alto, lo que tiende a reducir la barrera energética y a acelerar la reacción. Si X_f es bajo, significa que el factor aún no se ha desarrollado por completo, lo que aumenta la energía de activación y ralentiza la reacción.

Por otro lado, β indica el progreso de la reacción principal como la formación o ruptura de enlaces. Si β es alto, la reacción principal está muy avanzada en el estado de transición y, si es bajo, aún está en sus

primeras etapas. La relación entre X_f y β es clave para entender la desincronicidad: cuando $X_f > \beta$, el factor estabilizador se desarrolla antes que la reacción principal, lo que favorece una mayor velocidad de reacción. Si $X_f < \beta$, el desarrollo del factor estabilizador es más lento que el de la reacción principal, lo que aumenta la barrera energética y disminuye la velocidad. Finalmente, $\Delta \log K^*$ refleja el cambio en la constante de equilibrio debido a la estabilización o desestabilización del estado de transición. Un valor positivo de $\Delta \log K^*$ indica que el estado de transición está estabilizado, lo que reduce la barrera energética y aumenta la velocidad de la reacción. Un valor negativo sugiere desestabilización aumentando la energía de activación y disminuyendo la velocidad. La magnitud de $\Delta \log K^*$ determina la influencia de los efectos de estabilización o desestabilización en el comportamiento de la reacción. En las referencias (Bernasconi, 2004; Bernasconi, 2010) se presentan varias tablas de valores de estos parámetros discutiendo a detalle su influencia en la cinética de reacciones químicas.

El postulado de William Jencks establece que: “En una reacción química, si los cambios estructurales que conducen al estado de

transición no están sincronizados con los cambios energéticos, el estado de transición será asíncrono. Esto significa que no todas las variables del sistema alcanzarán simultáneamente un punto de equilibrio parcial durante el paso por el estado de transición” (Jencks, 1969). Con este principio podríamos decir que es un complemento y extensión conceptual de la teoría del estado de transición. Sin embargo, la importancia de nuestro trabajo de divulgación es que el principio de Bernasconi agrega una cuantificación más explícita a la falta de sincronización, estableciendo cómo las desviaciones afectan directamente la energía de activación y los perfiles energéticos a diferencia de la teoría de Jencks. Es decir, el postulado de Jencks al igual que el de Hammond y la teoría de Marcus son mucho más antiguos detallando como son los estados de transición asíncronos. El principio de sincronización no perfecta es un enfoque más moderno y detallado para entender cómo esa asincronía afecta la dinámica de la reacción y su velocidad.

3. Postulado de Hammond

Este postulado (Figura 1) sugiere que el estado de transición de una reacción se parece

más a los reactivos o a los productos, dependiendo de la naturaleza exotérmica o endotérmica de la reacción. En reacciones exotérmicas, el estado de transición se asemeja más a los reactivos (caso a), y en las endotérmicas, a los productos (caso c); mientras que, en las reacciones poco exo(endo)térmicas, el estado de transición es una combinación de reactivos y productos (caso b). Este postulado asume que los cambios estructurales en los reactivos y productos se reflejan en el estado de transición de manera "síncrona". Mientras el postulado de Hammond enfatiza la cercanía del estado de transición con los reactivos o productos, el principio de sincronidad no perfecta sugiere que, dentro del estado de transición, los diferentes procesos moleculares no necesariamente progresan al mismo ritmo.

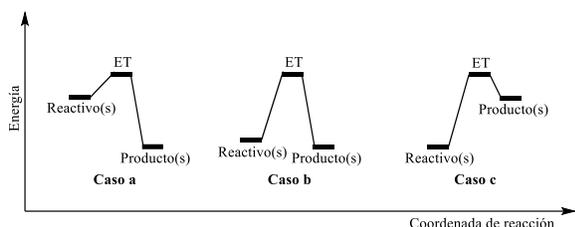


Figura 1. Los tres casos que aborda el postulado de Hammond.

Esto significa que, incluso en una reacción que sigue el postulado de Hammond, los cambios en la formación de enlaces o en la

deslocalización de carga pueden estar desincronizados, afectando la velocidad de la reacción (Carreón-Macedo y col., 2005; Mayr y Ofial, 2023).

3. Teoría de Marcus

Esta teoría describe la transferencia de electrones en reacciones redox basándose en cómo los estados de energía libre de los reactivos y productos se interceptan para determinar la barrera energética. Este modelo es particularmente útil para reacciones donde la transferencia de electrones es el paso determinante de la velocidad. En 1992, Rudolph A. Marcus recibió el Premio Nobel de Química por esta ecuación que describe la dependencia de la constante de velocidad de transferencia electrónica (k_{ET}) en función de los parámetros termodinámicos y la reorganización molecular (Marcus, 1956):

$$k_{ET} = Z e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

donde Z es el factor de frecuencia o factor pre-exponencial, que incluye la frecuencia de colisión y la probabilidad de orientación correcta entre los reactivos y ΔG^\ddagger es la energía de activación para la transferencia electrónica, que Marcus derivó en términos

de los parámetros termodinámicos y estructurales del sistema, y está definida por:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (3)$$

Donde λ es la energía de reorganización, que incluye la reorganización intramolecular (cambios en la geometría de las moléculas involucradas) y reorganización del medio (como solventes) y ΔG^0 es el cambio de energía libre estándar de la reacción.

Esta teoría presenta varias limitaciones: en medios heterogéneos, como membranas biológicas o sólidos, o en solventes con comportamiento no lineal, esta aproximación no es válida, además de que enlaces débiles o interacciones cooperativas, la reorganización puede no ser lineal e ignora efectos cuánticos en la transferencia de electrones.

La teoría de Marcus se centra en la transferencia de electrones como el proceso clave, mientras que el principio de sincronidad no perfecta abarca una variedad de procesos como la formación o ruptura de enlaces, la solvatación, y la deslocalización de cargas sugiriendo que todos estos procesos pueden no estar sincronizados. En reacciones que involucran múltiples cambios estructurales o electrónicos, el principio de sincronidad no perfecta proporciona una

explicación más completa de cómo estos procesos afectan la cinética de la reacción (Figura 2, Laborda y col., 2012; Sato y col., 2016).

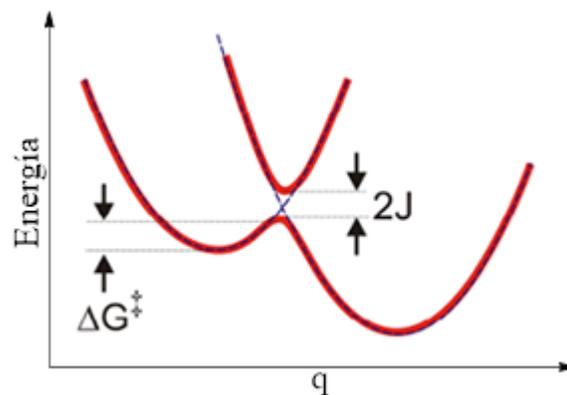


Figura 2. Diagrama de energía en la transferencia electrónica donde ΔG^\ddagger es el cambio total de energía libre de Gibbs en la reacción y $2J$ es la energía de interacción en la intersección por el acoplamiento electrónico.

4. Ejemplos de Aplicación en la Cinética Química

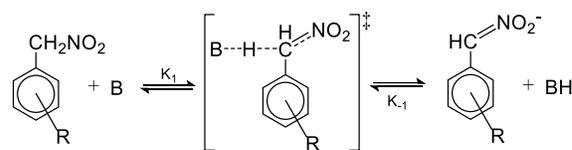


Figura 3. Paso determinante en la desprotonación de alcanos.

Uno de los ejemplos clásicos de la aplicación del principio de sincronidad no perfecta es la desprotonación de nitroalcanos (Figura 3, Bernasconi, 2004).

En estos casos, la transferencia de protones ocurre más rápido que la deslocalización de la carga negativa en el grupo nitro, lo que lleva a un estado de transición desincronizado. Hay estudios experimentales que han demostrado que la constante de velocidad intrínseca (k_0) es mucho más baja de lo que se esperaría si ambos procesos estuvieran perfectamente sincronizados. Estos resultados experimentales coinciden con las predicciones de Bernasconi, confirmando que la desincronicidad entre la transferencia de protones y la estabilización de la carga reduce la velocidad de la reacción. En esta reacción en específico se puede apreciar como la base de Brønsted desprotona al metileno con el grupo nitro. Mediante esta reacción se puede formar el doble enlace (Figura 4).

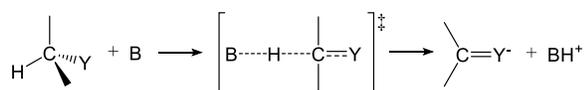


Figura 4. En la reacción E2 tenemos otro ejemplo de desprotonación asistida por una base de Brønsted.

Si la estabilización por resonancia en el estado de transición se desarrolla de manera tardía, se incrementa la barrera energética de la reacción, lo que la hace más lenta. Ajustando el sistema para que la resonancia se desarrolle de manera más sincrónica con la transferencia de carga se puede reducir esta

barrera, aumentando la eficiencia de la reacción. Del mismo modo, la solvatación y los enlaces de hidrógeno que estabilizan el estado de transición pueden ajustarse para que ocurran en el momento adecuado. Si la solvatación se retrasa respecto a la transferencia de protones o carga, la reacción se verá ralentizada. Sin embargo, mejorando las condiciones de solvatación (por ejemplo, cambiando el solvente), es posible aumentar la velocidad de la reacción.

Desde su propuesta en 1992, el principio de sincronicidad no perfecta ha sido validado y ampliado mediante una serie de experimentos y estudios en distintas clases de reacciones. Estos estudios han confirmado la utilidad del principio para explicar reacciones con estados de transición desincronizados, donde factores como la formación de enlaces, la transferencia de carga, la resonancia y la solvatación no progresan al mismo ritmo.

Las reacciones E2 fueron algunas de las primeras en las que se demostró la validez del principio de sincronicidad no perfecta. En estas reacciones, la formación del doble enlace y la eliminación de un grupo saliente no ocurren de manera completamente sincrónica. Estudios cinéticos en estas reacciones han mostrado que, dependiendo

de la estructura del reactivo y del nucleófilo, uno de los procesos (ruptura del enlace C-H o C-X) puede ir más adelantado que el otro en el estado de transición.

En la Figura 3, el principio de sincronización no perfecta sugiere que la ruptura del enlace C-H y la salida del grupo saliente Y^- no ocurren de manera completamente simultánea. Aunque ambos eventos suceden en un único paso concertado, uno de ellos podría estar más avanzado que el otro en el estado de transición. Por ejemplo, el protón H^+ puede ser eliminado ligeramente antes de que el grupo Y^- comience a salir, o viceversa, dependiendo de la fortaleza del enlace y de la base utilizada. Esta desincronización afecta la geometría y estabilidad del estado de transición, influyendo en la eficiencia y velocidad de la reacción.

En la Figura 4, el principio de sincronización no perfecta también es relevante, ya que la eliminación del protón del grupo metileno CH_2^- y la salida del grupo NO_2^- no ocurren exactamente al mismo tiempo. En este caso, debido a la influencia del grupo nitro, que es un aceptor de electrones, la salida del grupo NO_2^- podría estar más retrasada en relación con la pérdida del protón, o bien, la deslocalización de la carga en el anillo bencénico puede influir en el grado de

sincronización. Esta diferencia en el ritmo de ruptura y formación de enlaces da lugar a un estado de transición único para esta reacción.

En ambas reacciones de eliminación E2, la sincronización no perfecta está presente como un principio clave que dicta la dinámica del estado de transición. En ambos casos, la ruptura del enlace C-H y la salida del grupo saliente ocurren en un solo paso, pero de manera desincronizada, lo que afecta la energía de activación y la geometría de la reacción. La base utilizada juega un papel importante en ambos procesos, y aunque los grupos salientes son diferentes (un halógeno en la primera y un grupo nitro en la segunda), el mecanismo fundamental sigue siendo el mismo: la eliminación concertada con tiempos ligeramente desfasados para los diferentes eventos de ruptura de enlaces (Pu y col., 2005).

5. Conclusiones

El principio de sincronización no perfecta revela una faceta crucial en el estudio de reacciones químicas, especialmente en aquellas que ocurren en un solo paso, como las eliminaciones bimoleculares E2. Este principio sugiere que, aunque los eventos de ruptura y formación de enlaces suceden de

manera concertada, no son simultáneos en un sentido estricto, lo que introduce un grado de asincronicidad que puede influir en la eficiencia y selectividad de la reacción. Al analizar las reacciones de eliminación, como las presentadas, se puede observar que la estabilidad del estado de transición se ve afectada por esta asincronicidad, lo que a su vez incide en la energía de activación necesaria para que la reacción proceda.

Son muchos los factores que afectan a la sincronización de un estado de transición: la naturaleza de reactivos y productos (efectos electrónicos de grupos sustituyentes, efectos estéricos de grupos voluminosos, simetría por grupos puntuales, etc), el tipo de mecanismo de reacción (intramolecular, intermolecular o multicomponentes), parámetros termodinámicos (como la ΔG^0 o la λ de Marcus o la X_f de Bernasconi, temperatura, presión, etc), la polaridad del solvente, el tipo de catálisis (homo o heterogénea, ácido-base, enzimática, etc), efectos cuánticos (como el efecto túnel y las vibraciones moleculares), si hay transferencia de carga o no, la velocidad de organización del solvente y las fluctuaciones térmicas. Todo esto contribuye a la sincronización no perfecta.

Además, este principio es aplicable a diversas reacciones en la química orgánica y

proporciona un marco para entender cómo las características estructurales y electrónicas de los reactivos impactan en la dinámica de la reacción. La consideración de la sincronización no perfecta permite a los químicos predecir y manipular condiciones para optimizar las reacciones, contribuyendo así a avances en el diseño de fármacos y la síntesis química. En conclusión, reconocer y estudiar este principio en el contexto de las reacciones químicas no solo enriquece la comprensión teórica, sino que también abre nuevas vías para la investigación y la aplicación práctica en el campo de la química.

Referencias bibliográficas

Bernasconi, C. F. (1986). *Investigation of rates and mechanisms of reactions: General considerations and reactions at conventional rates*. John Wiley & Sons.

Bernasconi, C.F. (1992). The principle of non-perfect synchronization. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 27, 119-238.

Bernasconi, C.F. (2004). The principle of non-perfect synchronization: How does it apply to aromatic systems? *Journal of Physical Organic Chemistry*, 17(11), 951–956.

Bernasconi, C.F. (2010). The principle of non-perfect synchronization: Recent developments. *Advances in Physical Organic Chemistry*, 44, 223–324.

Carreón-Macedo, J.L., Harvey, J.N., y Poli, R. (2005). The reductive elimination of methane from ansa-hydrido(methyl)-metallocenes of molybdenum and tungsten: application of Hammond's postulate to two-state reactions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(15), 2999–3008.

Chandra, A.K., y Rao, V.S. (1996). Non-perfect synchronization of bond-forming and bond-rupturing processes in the reaction $\dot{H} + H_2 \rightarrow H_2 + \dot{H}$. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58(1), 57–65.

Jencks, W. P. (1969). *Catalysis in Chemistry and Enzymology*. McGraw-Hill.

Harris, N., Wei, W., Saunders, W.H., y Shaik, S. (1999). Origins of non-perfect synchronization in the lowest energy path of the identity proton transfer reaction of allyl anion + propene: a VBSCF study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 12(3), 259–262.

Harris, N., Wei, W., Saunders, W.H., y Shaik, S. (2000). Origins of non-perfect synchronization in the lowest-energy path of

identity proton transfer reactions leading to delocalized anions: A VBSCF study. *Journal of the American Chemical Society*, 122(28), 6754–6758.

Laborda, E., Henstridge, M.C., y Compton, R.C. (2012). Asymmetric Marcus theory: Application to electrode kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 667, 48–53.

Marcus, R. A. (1956). On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *Journal of Chemical Physics*, 24(5), 966–978.

Mayr, H., y Ofial, A.R. (2023). When does Hammond's postulate predict stabilities of carbocations? *Israel Journal of Chemistry*, 63(7-8), e202300054.

Pérez-Muñuzuri, V., Garaboa-Paz, D., y Muñuzuri, A.P. (2016). Non-perfect mixing affects synchronization on a large number of chemical oscillators immersed in a chemically active time-dependent chaotic flow. *Physical Review E*, 94, 013103.

Sato, M., Kumada, A., Hidaka, K., Hirano, T., y Sato, F. (2016). Can classical Marcus theory describe hole transfer in polyethylene? *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 23(5), 2978-2984.

Pu, J., Ma, S., Garcia-Viloca, M., Gao, J., Truhlar, D.G., y Kohen, A. (2005). Nonperfect synchronization of reaction center rehybridization in the transition state

of the hydride transfer catalyzed by dihydrofolate reductase. *Journal of the American Chemical Society*, 127(42), 14879–14886.