

Néstor E Katz

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT

Daniel H Murgida

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA

# Transferencia de electrones

## Una reacción química ubicua en la vida y en muchas nuevas tecnologías

Desde que en 1889 el científico sueco Svante Arrhenius (1859-1927), premio Nobel de química en 1903, enunció la ley que relaciona la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura, los químicos han intentado describir la forma en que ocurren esas reacciones como una secuencia de pequeños pasos que, sumados, conducen a la formación de los productos finales. Dichos pasos son, en sí mismos, reacciones químicas y, por lo tanto, implican rupturas y formaciones de enlaces entre los elementos que componen las sustancias.

Sin embargo, existe un tipo de reacción que no incluye la creación o el quiebre de enlaces químicos sino, simplemente, la transferencia de un electrón desde una sustancia de procedencia o *donora*, que aumenta así su

número de oxidación (es decir que se *oxida*), a otra de destino o *aceptora*, que lo disminuye (y se *reduce*). Este proceso, uno de los más ubicuos en la naturaleza, se denomina *transferencia electrónica* y constituye la más primaria de las reacciones químicas.

La transferencia electrónica aparece en casi todas las ramas de la química y de la biología. Es crucial en áreas y fenómenos tan diversos como la síntesis química, la electroquímica, la electrónica molecular, la fotosíntesis y la respiración celular, entre otros.

Medio siglo antes del descubrimiento del electrón en 1897 por el físico británico Joseph J Thomson (1856-1940), lo que le valió el premio Nobel de física de 1906, otro británico, el físico y químico Michael Faraday (1791-1867), había logrado describir cuantitativamente un pro-

### ¿DE QUÉ SE TRATA?

Si oye hablar de transferencia de electrones en las hojas de plantas, o en la célula fotoeléctrica de una calculadora que no requiere batería, ¿se le ocurriría pensar que se trata de una reacción química? Pues eso es, precisamente. Este artículo explica por qué.

ceso de transferencia electrónica de enorme importancia industrial, la electrólisis, por la cual los elementos componentes de una sustancia resultan separados por efecto de la electricidad. Pero fue necesario esperar la elaboración de la mecánica cuántica, en la primera mitad del siglo XX, para disponer de una teoría que permitiera alcanzar el grado de comprensión que hoy se tiene de ese proceso.

## Teoría actual de la transferencia electrónica

Uno de los desafíos centrales de la química consiste en desarrollar capacidad predictiva, es decir, ser capaz de anticipar si una reacción química podrá ocurrir o no en ciertas condiciones y, en todo caso, en qué escala de tiempo ocurrirá. La termodinámica es una rama de la fisicoquímica nacida con la invención de la máquina de vapor hacia fines del siglo XIX, que se ocupa, justamente, de contestar la primera pregunta. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, una reacción química ocurrirá espontáneamente si la transformación de reactivos en productos implica un aumento del desorden molecular y energético, el cual es cuantificado mediante una función termodinámica denominada *entropía*. Si esta transformación química implica, además, una liberación de energía en forma de calor, el proceso será aun más favorable.

Los químicos suelen utilizar una magnitud termodinámica denominada *energía libre de Gibbs* (simbolizada por la letra  $G$  y nombrada en honor al físico estadounidense Josiah Gibbs, 1839-1903) que combina esos dos conceptos, a saber el aumento del desorden y la liberación de energía, en un solo parámetro medible. El criterio entonces que permite establecer que un proceso químico tendrá lugar de manera espontánea es que la energía libre de Gibbs de los productos sea menor que la de los reactivos, es decir, que su diferencia sea negativa. En forma simbólica, la ecuación que expresa ese criterio es:  $\Delta G = (G_{\text{productos}} - G_{\text{reactivos}}) < 0$  (la letra griega delta,  $\Delta$ , se usa para indicar cambio o variación). Este criterio es válido para cualquier reacción química, incluyendo las de transferencia electrónica que nos ocupan.

El poder predictivo de las leyes de la termodinámica se limita a establecer la factibilidad de un proceso, y no indica el tiempo en que este ocurre. Por ejemplo, la termodinámica predice que a presión y temperatura ambientes el diamante se convierte espontáneamente en grafito. Esto ocurre, efectivamente, pero en escalas geológicas de tiempo, es decir, en millones de años, por lo que no debe alarmar demasiado a los dueños de esas piedras preciosas. El estudio de las escalas temporales de las reacciones corresponde a una rama de la ciencia denominada *cinética química*.

En los años de 1950 y 1960, Rudolph Marcus, del Instituto Tecnológico de California, ciudadano estado-

unidense nacido en 1923 en Canadá y premio Nobel de química en 1992, elaboró una teoría de la transferencia electrónica que combina elementos de la mecánica newtoniana o clásica con otros de la mecánica cuántica. Ella permitió entender aspectos de la velocidad de la reacción (o cinéticos) y de los flujos de energía (o termodinámicos) que resultaron cruciales para comprender y describir las transferencias en cuestión.

La teoría de Marcus establece que la velocidad de transferencia de electrones depende en forma marcada de la llamada *fuerza impulsora de la reacción*, que es justamente el valor de  $\Delta G$ . Según esta teoría, a medida que el valor de  $\Delta G$  se hace más negativo, la velocidad aumenta, pero solo hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual un valor aun más negativo de  $\Delta G$  no lleva a una aceleración adicional de la reacción sino a lo contrario.

La existencia de esa inversión es contraria a toda intuición química y predecirla fue uno de los mayores logros de la teoría de Marcus, cuya verificación experimental, realizada por el norteamericano JR Miller en el Laboratorio Nacional Argonne, en Illinois, demoró más de veinticinco años.

En resumen, la termodinámica predice que una reacción de transferencia de electrones es factible si  $\Delta G$  es negativa, mientras que la teoría de Marcus permite predecir la velocidad de esa reacción sobre la base de los valores de  $\Delta G$  (y de un par de parámetros más).

Las transferencias electrónicas no solo ocurren espontáneamente. Se pueden inducir en forma óptica, es decir, por efecto de la luz. Un electrón, perteneciente a la especie donora, puede absorber luz de determinadas características y pasar directamente a un nivel de mayor energía en la especie aceptora. Esta forma de promover la transferencia de electrones fue estudiada teóricamente por el químico australiano Noel Hush, de la Universidad de Sidney, y resultó particularmente relevante en los llamados *complejos de valencia mixta*, aquellos compuestos en que los elementos que los constituyen, en general metales, están en distinto estado de oxidación. De los complejos de valencia mixta, el más famoso es el sintetizado hace más de cuarenta años en la Universidad de Stanford por Carol Creutz (nacida en 1944) y su director de tesis doctoral, Henry Taube (1915-2005), ciudadano estadounidense nacido en Canadá. Por este trabajo, entre otros, Taube fue galardonado con el premio Nobel de química de 1983.

Otra posibilidad de inducir transferencia electrónica es la *fotoinducción*, un fenómeno distinto del señalado en el párrafo precedente. En este caso la absorción de luz sirve para promover electrones de la especie donora a niveles energéticos superiores de la misma especie, y desde allí pasar a la especie aceptora en un paso posterior que no implica absorción de luz. Esto posibilita reacciones de transferencia electrónica que de otra forma no ocurrirían, dado que los estados excitados de las moléculas

que genera la absorción de luz tienen propiedades muy diferentes de las de sus estados fundamentales. Existen sistemas con gran cantidad de moléculas, o supramoleculares, como los desarrollados por los norteamericanos Devens Gust, Ana L Moore, Thomas A Moore y otros, de la Universidad Estatal de Arizona, en que la separación de cargas que sigue a la excitación luminosa se realiza emulando los pasos primarios de la fotosíntesis natural.

## Los electrones y la vida

La transferencia electrónica desempeña un papel central en numerosos procesos biológicos. De ellos, la fotosíntesis y la respiración celular constituyen dos ejemplos particularmente interesantes, en los que existen auténticas cascadas de reacciones de transferencia electrónica. Este concepto se ejemplifica en la figura 1 para el caso de la respiración celular. Su 'maquinaria' consiste de una serie de complejos proteicos insertados en la membrana interna de la mitocondria. Cada complejo proteico contiene múltiples moléculas orgánicas o inorgánicas embebidas en su estructura, que son capaces de aceptar y ceder electrones, y por lo tanto se las llama centros redox (por reducción-oxidación). Los electrones son inicialmente aportados por pequeñas moléculas provenientes de distintas rutas metabólicas, como la nicotinamida adenina dinucleótido (NADH) o el succinato, a los centros redox más superficiales de los complejos proteicos, para luego ir pasando secuencialmente de un centro redox a otro y de una proteína a otra hasta alcanzar el sitio terminal de la última proteína (complejo IV), donde son transferidos a una molécula de oxígeno.

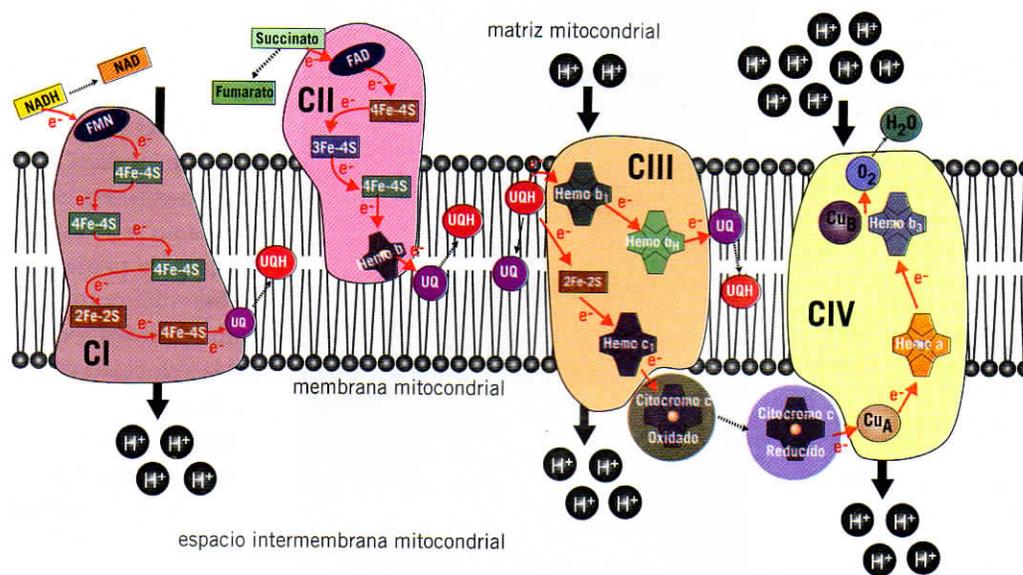
En la fotosíntesis, el estadio terminal consiste en la separación de una molécula de agua en oxígeno y protones (estos son iones o partículas subatómicas con carga eléctrica positiva,  $H^+$ ). En símbolos:  $H_2O \rightarrow 2 H^+ + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2$ . Por otra parte, el paso final de la respiración aeróbica consiste en reducir el oxígeno producido en la fotosíntesis y combinarlo con protones para formar agua. En símbolos:  $O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$ .

A primera vista, la maquinaria química encargada de

realizar estas dos reacciones tan sencillas puede parecer desproporcionadamente compleja. Sin embargo, la producción de oxígeno en la fotosíntesis y su reducción a agua en la respiración celular no son objetivos en sí mismos, sino simples consecuencias de la transformación de una forma de energía en otra más aprovechable por las células. Esta es la verdadera función de estos sistemas; por lo tanto, resultan estructuralmente óptimos para cumplir ese objetivo.

Específicamente, la energía liberada en las múltiples reacciones de transferencia electrónica es utilizada por algunos de los complejos proteicos para mover protones de un lado al otro de una membrana (la mitocondrial en la respiración, la tilacoide en la fotosíntesis) en sentido anti-natural: desde el lado donde la concentración de protones es menor hacia el lado donde su concentración es mayor. Como consecuencia, buena parte de dicha energía queda almacenada en la forma de un potencial electroquímico generado por la distribución desigual de iones  $H^+$  a ambos lados de la membrana. Este potencial constituye el combustible de la enzima ATP sintetasa encargada de producir la principal forma de energía química en sistemas vivos: el trifosfato de adenosina, más conocido como ATP.

El aprovechamiento de la energía de los electrones para realizar el trabajo mecánico y químico que implica trasladar dichos iones positivos de hidrógeno o pro-



**Figura 1.** Representación de la cadena respiratoria mitocondrial. CI a CIV son los complejos proteicos insertados en la membrana mitocondrial. Cada uno contiene distintos centros redox, que reciben electrones y los ceden al siguiente. Las flechas rojas indican el flujo de electrones. CI recibe electrones de NADH, que se oxida en NAD; los electrones se transfieren secuencialmente por sus seis centros redox y pasan a una molécula de ubiquinol (UQ), que produce ubiquinol ( $UQH_2$ ). CII capta electrones de succinato producido por el ciclo del ácido cítrico, los transfiere a la UQ y genera fumarato y  $UQH_2$ . Este, que es un compuesto soluble, migra a través de la membrana a CIII, al que transfiere electrones que, a su vez, pasan al citocromo c, una pequeña proteína de la sangre soluble en agua. Esta los transfiere a CIV, al que los usa para reducir oxígeno molecular ( $O_2$ ) y formar agua ( $H_2O$ ) como paso final de la cadena respiratoria. En CI, CIII y CIV las reacciones de transferencia de electrones están acopladas con la de protones de la matriz mitocondrial al espacio intermembrana, en contra del sentido termodinámico natural. La estructura química de algunos centros redox se muestran en la figura 2.

tones requiere que los electrones sean transferidos en múltiples pasos sucesivos, cada uno de los cuales libera una pequeña cantidad de energía libre de Gibbs. Si, por el contrario, toda la energía se liberase en un solo paso de transferencia de electrones, esta se disiparía al medio en forma de calor y se desaprovecharía. Ello requiere que los diferentes centros redox de las proteínas estén organizados de forma que constituyan una escalera de energías decrecientes con escalones de pequeña altura, de forma que los electrones vayan saltando de uno a otro en forma unidireccional.

Notablemente, la naturaleza recurre a unas pocas moléculas orgánicas y átomos metálicos como sitios redox. Entre las primeras, las flavinas y quinonas, y entre los segundos, el hierro (Fe) y el cobre (Cu) (figura 2). Aun así logra obtener el amplio abanico de valores de energías que son requeridas por los organismos vivos.

¿De qué forma consigue esto la naturaleza? Estudios realizados por investigadores del Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (UBA-Conicet) y del Instituto de Biología Molecular y Celular de Rosario (UNR-Conicet), entre otros, demostraron que un poderoso modo de control electrónico de los centros metálicos es su unión o coordinación con los aminoácidos, que son los elementos estructurales de las proteínas. Por ejemplo, se estableció que algunos de los aminoácidos que se unen al cobre para formar el llama-

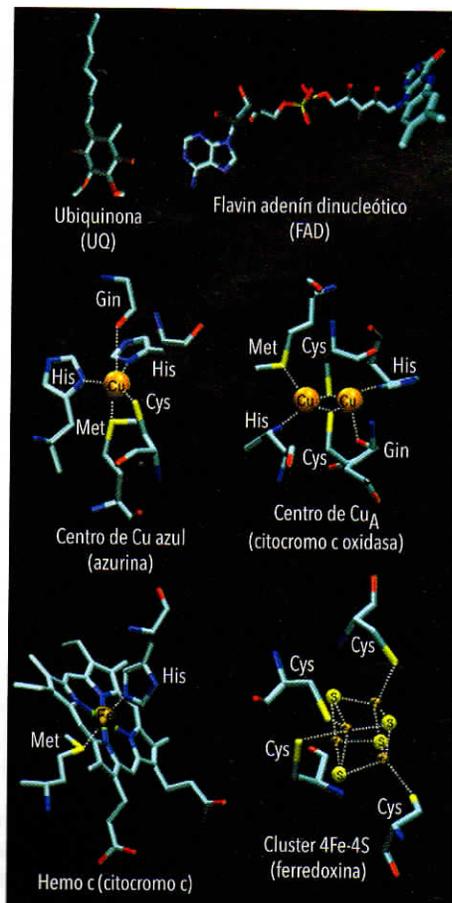
do sitio redox de CuA (como las histidinas y las cisteínas) ejercen una modulación gruesa de la energía, mientras que el aminoácido metionina y el resto del entorno proteico se ocupan de la sintonía fina.

En la evolución de los seres vivos, la optimización de los centros redox no se limitó a los aspectos termodinámicos de las reacciones de transferencia de electrones, sino que se extendió también a los cinéticos. En las proteínas, las especies donoras yceptoras de electrones están separadas por distancias que son relativamente grandes en escalas moleculares, típicamente de uno a dos nanómetros. Esto implica que las órbitas de los electrones del donador y el aceptor interactúan muy débilmente, lo que técnicamente se denomina *acoplamiento electrónico débil*. De acuerdo con las predicciones de la teoría de Marcus, en estas condiciones las reacciones de transferencia electrónica deberían ser extremadamente lentas. Sin embargo, se verifica experimentalmente que tales procesos ocurren típicamente en milisegundos o microsegundos, e incluso más rápido, y que mantienen valores pequeños de  $\Delta G$ .

Lo anterior sucede esencialmente por dos motivos. En primer lugar, las especies donora y aceptoras de electrones están separadas por un medio proteico que, en contraste con el vacío, permite cierta superposición de las órbitas de los electrones de distintos elementos químicos de la proteína, lo cual genera caminos de alto acoplamiento electrónico por donde los electrones pueden circular eficientemente. De aquí se deduce una conclusión importante: el camino de transferencia de electrones no es la mínima distancia geométrica entre las especies dadora y aceptoras, sino aquel que provee el máximo acoplamiento electrónico. En segundo lugar, la evolución ha ido seleccionando aquellos centros redox que poseen una estructura rígida, de forma que su geometría no se vea significativamente alterada por el hecho de ganar o perder un electrón. Esto es extremadamente importante porque, de acuerdo con la teoría de Marcus, la minimización de tales distorsiones contribuye a acelerar la velocidad de la reacción.

En síntesis, la termodinámica y la cinética de la transferencia de los electrones y los protones de los complejos respiratorios y fotosintéticos son el resultado, en la naturaleza, de la evolución de los sitios redox y de la matriz proteica que los llevó a su situación óptima. ¿Cómo se sincroniza esa compleja maquinaria para mantener el gradiente de protones dentro de valores compatibles con la vida? En la respuesta a esta pregunta actualmente están trabajando en colaboración investigadores del INQUIMA y de la Universidad Técnica de Berlín. Los resultados que ya obtuvieron sugieren que el potencial eléctrico de la membrana mitocondrial ejerce la regulación de la cadena respiratoria. Principios muy similares gobiernan la fotosíntesis, aunque en este caso el proceso se inicia por una separación de carga inducida por la luz.

**Figura 2.** Estructura química de algunos centros redox habituales en proteínas. Los átomos metálicos de hierro y cobre (Fe y Cu), así como los no proteicos de azufre (S), están dibujados como esferas. Los aminoácidos unidos con los metales van representados por líneas de color y abreviados así: His, histidina; Cys, cistidina; Met, metionina; Gln, glutamina. Los átomos se distinguen por los colores siguientes: celeste, carbono; azul, nitrógeno; rojo, oxígeno; amarillo, azufre; los de hidrógeno no están representados.



## Reacciones *redox* en sistemas inorgánicos: fotosíntesis artificial

A comienzos de la década de 1970, los científicos comenzaron a investigar las notables propiedades exhibidas por algunos complejos inorgánicos en presencia de la luz. Uno de ellos, conocido coloquialmente por *rubpy* -Ru(bpy)<sub>3</sub>, rutenio más tres ligandos bipyridilo-, cuya estructura se muestra en la figura 3, además de tener la capacidad de absorber luz intensamente en la zona visible del espectro, posee alta estabilidad térmica y larga duración de su estado excitado, lo que es esencial para poder acumular energía para transferir electrones y funcionar como transductor. Esto sugirió la idea de considerarlo un posible catalizador de la conversión de energía solar en energía eléctrica o química. Desde entonces el complejo *rubpy* ha recibido una enorme atención de parte de los científicos.

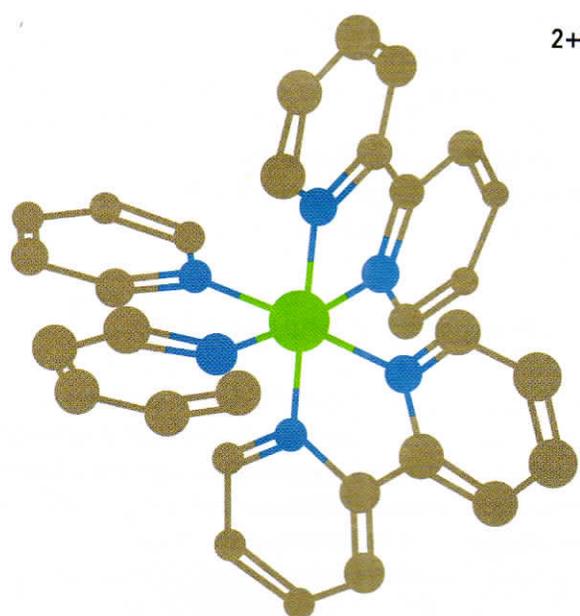
En la década de 1990 se fabricó la primera celda fotovoltaica con un derivado de *rubpy* anclado en una superficie de dióxido de titanio amorfo, conocida como celda de Grätzel (por su inventor, Michael Grätzel, nacido en 1944, de la Escuela Politécnica de Lausana). Una celda fotovoltaica captura fotones, que excitan a los electrones de un semiconductor. Las actuales celdas comerciales policristalinas de silicio son eficientes pero muy costosas, en contraste con la de Grätzel, que se basa en semiconductores más económicos.

En la Argentina, investigadores del INQUIMAE han realizado aportes al diseño de nanomateriales para la construcción de celdas solares. Por su lado, en el Instituto de Química del Noroeste Argentino (UNT-Conicet) se está investigando la eficiencia de la transferencia de electrones en otro material, un fotosensibilizante de polipiridinas de Ru con nitrilos adherido a un semiconductor de nanohilos de óxido de cinc.

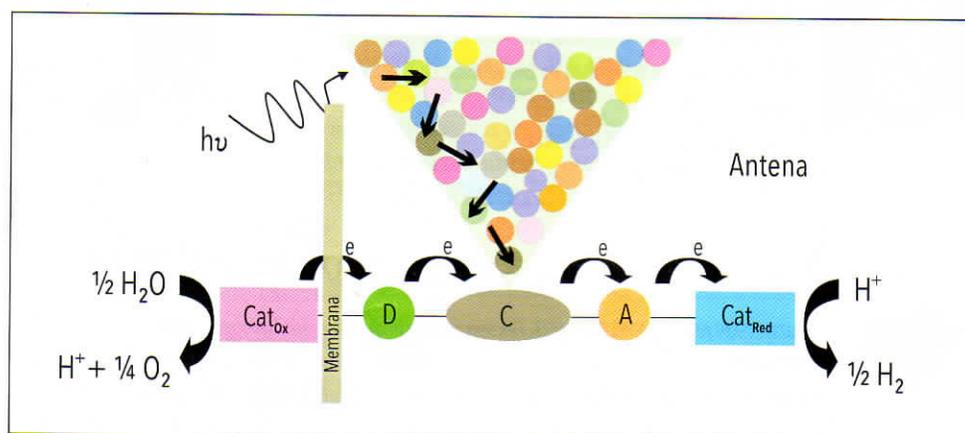
Uno de los mayores desafíos que enfrentan los químicos es diseñar un dispositivo que convierta energía solar en energía química por fotosíntesis artificial. Para producir combustibles en forma económica y ambientalmente aceptable, se necesitan elementos de inicio (o precursores) baratos y abundantes, como agua o dióxido de carbono. En un proceso de fotosíntesis artificial, la acumulación de energía debe llevar a la separación de cargas seguida de una transferencia electrónica muy rápida para alejar considerablemente los sitios oxidado y reducido. La recombinación de cargas suele caer en la región invertida de Marcus y resulta extremadamente lenta, lo cual permite la evolución de oxígeno e hidrógeno (o la

reducción de CO<sub>2</sub>) en forma separada, por ejemplo, por membranas artificiales. Un razonable sistema fotosintético artificial debe estar constituido por los siguientes componentes, como se muestra en la figura 4:

1. Una antena para la acumulación de energía solar, esto es, un sistema molecular que absorba inicialmente la radiación solar en un amplio intervalo de longitudes de onda.
2. Un centro de reacción para la separación de cargas en una tríada D-C-A (donor-cromóforo-aceptor).
3. Catalizadores de oxidación y de reducción como interfases entre el sustrato y el estado de carga separada D<sup>+</sup>-C-A<sup>-</sup>.
4. Una membrana para producir la separación física de los productos.



**Figura 3.** Estructura octaédrica del complejo Ru(bpy)<sub>3</sub>. El átomo de rutenio (Ru, en verde) está unido a los seis de nitrógeno (N, en azul) de las 2,2'-bipyridinas. La carga 2+ indica estado de oxidación (II) para el rutenio.



**Figura 4.** Esquema de la descomposición fotoquímica de agua en hidrógeno y oxígeno. D significa donador de electrones; C, cromóforo; A, aceptor de electrones.

En el mundo hay varios centros de investigación activamente dedicados al desarrollo de una celda solar. En los Estados Unidos, un programa conocido como CCI Solar, de la National Science Foundation, busca diseñar nuevos catalizadores y membranas de semiconductores capaces de separar adecuadamente electrones y protones.

El estudio de procesos de transferencia de electrones en sistemas inorgánicos resulta también de relevancia en el campo de la electrónica molecular. Hay complejos inorgánicos que pueden ser utilizados en puertas lógicas en la escala molecular: un efecto externo, como la introducción de un electrón, puede generar una señal de salida buscada (por ejemplo, un fotón de emisión). El mismo rubpy puede utilizarse como codificador-decodificador en escala microscópica, según lo demostró recientemente el equipo del químico Vincenzo Balzani (nacido en 1936), de la Universidad de Bolonia.

En este campo existen todavía problemas formidables a solucionar, como la comunicación entre puertas lógicas, la conexión entre interfases y la disipación de energía. Como modelo para resolver estos obstáculos a la construcción de computadoras moleculares, los investigadores recurren siempre al cerebro humano, un excelente procesador de información transmitida por señales ópticas, químicas y eléctricas.

## Conclusiones y perspectivas

El entendimiento detallado de los procesos biológicos de transferencia de electrones es de importancia biomédica y objeto de intensas investigaciones. Existen enfermedades mitocondriales asociadas con mutaciones de los complejos de transferencia de electrones que pueden afectar diversos órganos y eventualmente ser fata-

les. Entender y controlar los procesos de transferencia de electrones en estos complejos ayudaría a su tratamiento y eventual cura.

Por otra parte, la especificidad y eficiencia de las enzimas *redox* tienen un fuerte atractivo para su utilización como catalizadores, sensores, remediadores ambientales, celdas de combustibles, etcétera. Más aún, miles de millones de años de evolución ofrecen un muestrario de sistemas *redox* altamente especializados y optimizados, cuyo entendimiento proporciona a los químicos una inagotable fuente de inspiración para el diseño de sistemas artificiales diversos.

En materia de sistemas inorgánicos, podemos concluir que se han realizado importantes avances en el diseño de dispositivos convertidores de energía solar, algunos de ellos inspirados en la biología. Por ejemplo, las celdas de Grätzel ya son comerciales y se espera que próximamente se concluya el montaje de una celda solar basada en la descomposición fotoquímica de agua. También se han diseñado puertas lógicas nanoscópicas que permitirían en el futuro la construcción de computadoras moleculares.

La química de la transferencia de electrones, además de procurar un mayor conocimiento de la naturaleza, está tratando de resolver problemas que afectan directamente nuestras vidas. Richard Smalley (1943-2005), de la Universidad Rice, en Texas, premio Nobel de química de 1996 por su descubrimiento de los fulerenos, presentó en 2003 en un congreso una lista que llamó *Los diez principales problemas para la humanidad en los próximos cincuenta años*. Se componía de: 1) energía; 2) agua; 3) alimentos; 4) ambiente; 5) pobreza; 6) terrorismo y guerra; 7) enfermedades; 8) educación; 9) democracia, y 10) población. Como químicos, nuestro desafío es contribuir a resolverlos, aunque sea en una pequeña parte. **CH**



### Néstor E Katz

Doctor en química, Universidad Nacional de Tucumán.  
Profesor titular de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT.  
Investigador principal del Conicet.  
Director del INQUINOA.



### Daniel H Murgida

Doctor en química, UBA.  
Profesor adjunto de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA.  
Investigador independiente del Conicet.  
Vicedirector del INQUIMAE.

## LECTURAS SUGERIDAS

KUZNETSOV AM & ULSTRUP J, 1999, *Electron transfer in chemistry and biology. An introduction to the theory*, Wiley, Nueva York.

MURGIDA DH & HILDEBRANDT P, 2008, 'Disentangling interfacial redox processes of proteins by SERR spectroscopy', *Chemical Society Reviews*, 37: 937-945.

HAMMARSTROM L & HAMMES-SCHIFFER S, 2009, 'Artificial Photosynthesis and Solar Fuels', *Accounts of Chemical Research*, 42: 1859-1860, así como el resto de los artículos de ese número.