



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

Reacciones de transferencia de electrones
en condiciones de geometría
restringida

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Francisco Sánchez Burgos

en el acto de recepción como académico numerario

el día 22 de octubre de 2002

y

contestación del académico numerario

Ilmo. Sr. D.

Carlos Gómez Herrera

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN CONDICIONES DE GEOMETRÍA RESTRINGIDA*

*Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 22 de octubre de 2002*

PRÓLOGO

Excelentísimo Señor Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excelentísimos e Ilustrísimos Académicos y autoridades, Señoras y Señores:

Este es un momento importante de mi vida profesional porque soy consciente del honor que esta Corporación me hace al permitirme formar parte de ella. Por eso quiero que mis primeras palabras sean de agradecimiento hacia todos los compañeros de Academia. Pero quiero decir que, sean cuales fueren los méritos que se hayan podido encontrar en mí, tengo absolutamente claro que, si los hay, se deben al esfuerzo de muchas personas que a lo largo de mi vida han hecho de mí lo que soy. He sido una persona afortunada porque he tenido siempre muy buenos maestros. No hace mucho, tuve ocasión de proclamarlo en un acto académico, el día de San Alberto Magno pasado. Pero quiero aprovechar también esta ocasión para hacerlo de nuevo porque mi agradecimiento hacia ellos, que siempre tengo presente, es, en momentos como este, mayor si cabe.

Entre las personas que contribuyeron a mi formación científica, estuvo, primero, mi padre que, desde mi infancia, me entusiasmó con la Ciencia. El Dr. Rey Guerrero también contribuyó a ese entusiasmo. Y luego, ya en la Universidad, todos, sin excepción, los profesores que tuve. Fueron éstos: los profesores Castro, Padre e hijo, la profesora Vicente, el Profesor Gandía, y mis cinco profesores de Química: García González, Rodríguez Velasco, Martínez Moreno, Pino Pérez (¡cómo siento que no estén aquí hoy!) y González García. He de nombrar también, y lo hago con gusto, a los que fueron mis profesores en la actual Facultad (entonces sección) de Físicas, los profesores Civit Breu, Vicente Hernández, Zamora Carranza y Ruíz Hoyos. No tuve la suerte de que el actual presidente de la Real Academia fuera mi profesor y se lo que digo porque he tenido ocasión de presenciar varias de sus conferencias y demostraciones. Pero también

* Las referencias en negrita corresponden a notas. Las otras citas son bibliográficas.

le estoy agradecido. Presidía la comisión con la que obtuve la beca que me permitió hacer mi tesis y, por tanto, emprender esta aventura de la Ciencia.

No terminan aquí las personas a las que debo estar agradecido. Pero para no hacer demasiado extenso este Prólogo, las iré nombrando a lo largo del discurso, señalando como me ayudaron. Pasemos pues a la parte científica de este discurso que trata sobre las reacciones de transferencia de electrones en condiciones de geometría restringida.

Los procesos de transferencia electrónica juegan un papel esencial en un gran número de procesos químicos, físicos y biológicos. Estos procesos son de gran importancia, tanto en nuestra vida cotidiana cuanto en otras áreas que, aparentemente nos tocan más de lejos. Baste decir, a título de ejemplo que nuestra visión está conectada a procesos de transferencia electrónica, como lo están nuestras posibilidades de respirar y de alimentarnos.

Desde un punto de vista más académico estos procesos presentan interés en relación con la energética, la dinámica, la geometría y la estructura electrónica de las moléculas que participan en ellos. Los esfuerzos realizados en los últimos cincuenta años para comprender el papel de esos factores en los procesos de transferencia electrónica no sólo han propiciado el desarrollo de esta área. Otras, fronterizas, también se han beneficiado de esos esfuerzos. A título de ejemplo es de interés la figura presentada por el Profesor Marcus en su Nobel Lecture que establece la conexión entre los fenómenos de transferencia electrónica y distintos campos de la ciencia actual. Por ejemplo, campos como los de la electrónica molecular y de captura y almacenamiento de energía solar se han visto beneficiados por los estudios básicos sobre procesos de transferencia electrónica. Me resulta especialmente agradable poner de manifiesto ésto cuando hoy día la ciencia, en sentido estricto, esto es, libre de contaminaciones tecnológicas, esto es, sin buscar una aplicación mediata o inmediata a sus descubrimientos, la ciencia que es filosofía porque se hace por puro instinto de querer conocer, se bate en retirada. Confieso que, sin duda, en ésto estoy con Unamuno.

En buena parte nuestros trabajos en los últimos años han tenido que ver con las transferencias electrónicas en condiciones de geometría restringida. Por eso voy a hablarles hoy de esta cuestión. Antes es preciso introducir un mínimo lenguaje para poder entendernos.

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transferencia de electrones son un caso particular de los procesos de oxidación-reducción, de hecho el más sencillo de esos procesos. En este tipo de reacciones, “simplemente” se transfiere un electrón desde un dador (de electrones), D, a un aceptor (de electrones), A. En ese proceso no se producen roturas o formaciones de enlaces químicos.

El electrón es la menor de las partículas del mundo químico y podría pensarse que esa transferencia sería un proceso fácil de abordar teóricamente. Pero no es así. La transferencia de un electrón requiere una preparación previa de los reactivos, y una vez

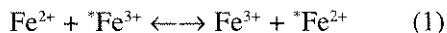
producida aquella, los productos resultantes deben reorganizarse. Pero, hay más; porque no son sólo los reactivos y los productos los que han de reorganizarse. Su entorno (el disolvente, si la transferencia tiene lugar en disolución) también debe disponerse adecuadamente. De manera que aquello que, en principio, parecía *un proceso muy sencillo resulta ser un proceso complejo que comprende una serie de actos reactivos que se producen con tiempos característicos muy distintos: los de las reorganizaciones del disolvente, de los reactivos y de los productos, así como el tiempo del "salto" del electrón*. Posteriormente se volverá sobre esta cuestión. Antes parece pertinente hacer algo de historia.

DESARROLLO HISTÓRICO

El principio de la exploración de los procesos de transferencia de electrones en fases condensadas se remonta al año 1808, cuando Davy observó¹ que al pasar vapor de amoníaco sobre potasio metálico, se produce la aparición de un hermoso color azul. Años más tarde, en 1864, Weyl observó que la disolución de metales alcalinos en amoníaco líquido produce una disolución azul². Hoy se sabe que las observaciones de Davy y de Weyl tienen como origen un proceso de transferencia electrónica que corresponde a una ionización térmica del átomo metálico, produciendo un electrón solvatado (por las moléculas de amoníaco) y el correspondiente ión del metal (también solvatado).

Pero el desarrollo de las técnicas experimentales, que permitió llevar a cabo estudios sistemáticos sobre las reacciones de transferencia de electrones en disolución empezó en los años 40 del siglo XX, tras la Segunda Guerra Mundial. Eso se debió a que durante la guerra, y como consecuencia de ella, se produjeron una serie de avances, fundamentalmente en el campo de la Electrónica que, cuando se aplicaron al campo de la Cinética Química, permitieron o facilitaron la obtención de datos experimentales en este campo.

Por otra parte, el desarrollo de la tecnología nuclear hizo posible que se dispusiera de una variedad de isótopos que permitieron el estudio de los procesos de transferencia de electrones más sencillos que puedan concebirse: aquellos en los que un electrón se transfiere entre dos iones constituidos por dos isótopos de un mismo elemento con grado de oxidación que se diferencia en una unidad, tales como³:



Estas reacciones no sólo son sencillas, desde un punto de vista químico, por el hecho de que en ellas no se rompen ni se forman enlaces. Además, en estos procesos, los productos son, químicamente, idénticos a los reactivos. Eso hace que el balance energético sea prácticamente cero, una circunstancia que simplifica su estudio.

Cuando se dispuso de un suficiente número de datos, el terreno estuvo abonado para la aparición de los primeros tratamientos teóricos. El primer paso en este terreno se debió a Franck, que en 1949 comunicó a Libby su idea de que el principio de

Franck-Condon debe cumplirse en los procesos de transferencia térmica de electrones en disolución⁴. Este último, en una notable comunicación presentada en la reunión de la American Chemical Society de 1949, estableció que, en analogía con los procesos radiativos, en los que la probabilidad de transición viene determinada por los factores de Franck-Condon verticales, las probabilidades, esto es, las velocidades, de los procesos de transferencia térmica de electrones, están determinadas por los factores de Franck-Condon horizontales. La importancia de estos factores fue establecida definitivamente por Libby en un artículo publicado en 1952⁵.

Libby progresó algo más y consiguió explicar por qué la velocidad de los procesos de autointercambio, del tipo de la reacción que aparece en la ecuación 1, son, generalmente, tanto más rápidos cuanto más voluminosos son los iones que participan en ellos.

Las ideas de Libby impresionaron a Marcus, que hasta entonces se había movido en el campo de la cinética de las reacciones en fase gaseosa, concretamente el de las reacciones unimoleculares⁶. Marcus llevó a cabo el primer cálculo cuantitativo del factor de Franck-Condon para un proceso de transferencia electrónica en disolución⁷. Para eso tuvo en cuenta que la disposición de las moléculas del disolvente en torno a un ión depende, fuertemente, de la carga de éste. Eso implica que para un ión dado que participe en un proceso de transferencia de electrones, la orientación de las moléculas del disolvente próximas a él, será distinta antes y después de la transferencia.

Pero el movimiento de las moléculas del disolvente es muy lento en comparación con el movimiento del electrón, de manera que no pueden ajustarse inmediatamente al salto de éste, de acuerdo con las ideas de Libby. Según eso, se produce en el transcurso de la reacción un estado de alta energía, debido a que la estructura de la capa de solvatación del ión no será, hasta que el disolvente se reajuste, la que corresponde a su carga (y a su radio, porque la pérdida (o ganancia) de un electrón hace variar el radio del ión). La aparición del estado de alta energía (que puede describirse también como una polarización no equilibrada del disolvente) constituye una barrera (de energía) que determina la cinética de la reacción. Esa barrera, de acuerdo con lo que la experiencia muestra, será mayor para pequeños iones que dan lugar a un campo más intenso y, por ello, están más fuertemente solvatados que los iones voluminosos.

Otra interesante observación que contribuyó al desarrollo del tratamiento de Marcus^{7b} fue la de Eyring y colaboradores⁸: partiendo de la consideración de las entropías de activación de las reacciones de autointercambio (que son grandes y negativas) sugirieron que la reorganización de las capas de solvatación en torno a los iones reactivos se producen antes de que la transferencia del electrón, propiamente dicha, tenga lugar. Finalmente, teniendo en cuenta que los procesos de transferencia térmica de electrones son procesos no radiativos, es evidente que en ellos se conserva la energía del sistema (reactivos y disolvente). Todo lo que antecede puede resumirse indicando que durante el acto de la transferencia del electrón:

- 1) La energía del sistema debe conservarse.
- 2) Las coordenadas nucleares (lentas) no cambian.

Estas dos condiciones implican, además, que la energía del electrón que se transfiere ha de ser la misma en los estados inicial y final⁹. Esto último resulta especialmente turbador porque, en general, la energía del electrón en el dador es distinta de la que tiene en el aceptor.

Marcus dio con la solución “simplemente” reparando en que la energía de un electrón localizado en un orbital de una especie dada no es, *cuando ésta se encuentra en una fase condensada*, una magnitud bien definida. Porque esa energía está determinada por la interacción del electrón con otras moléculas próximas y, por tanto, depende de las posiciones de esas moléculas. En otras palabras: la energía del electrón *fluctúa*. Por tanto, el carácter no radiactivo de una transferencia electrónica térmica, en una fase condensada, queda a salvo con tal de que esa transferencia se produzca en el instante en que esas fluctuaciones provoquen una situación tal que la energía del electrón sea la misma antes de la transferencia, esto es, cuando está localizado en el dador, y después de la transferencia, esto es, cuando se localiza en el aceptor. Son, por consiguiente, las fluctuaciones del medio las que permiten la transferencia del electrón. Pero permitirla no es inducirla. Una vez que la condición isoenergética que venimos considerando se ha producido, debe darse algo más: ese algo más es que el electrón en el dador ha de disponer de un “camino” para llegar al aceptor. En los términos empleados por los especialistas esto se expresa diciendo que es necesario que se produzca un acoplamiento electrónico dador/aceptor. Ese acoplamiento viene determinado por (o puede calcularse mediante) una integral en la que aparecen las funciones de onda que describen al electrón en el estado inicial y en el final, y el operador de Hamilton del sistema¹⁰.

De manera que la velocidad del proceso de transferencia del electrón dependerá de la probabilidad de que se produzca la fluctuación adecuada (cuantificada por el factor de Franck-Condon) y de la probabilidad de que, una vez que dicha fluctuación se ha producido, el electrón pase del dador al aceptor (cuantificada por el factor de acoplamiento electrónico)¹¹.

Por tanto, el cálculo de la constante de velocidad para un proceso de transferencia electrónica, una vez que el dador y el aceptor están en contacto, requiere calcular los dos factores anteriores. Naturalmente, salvo para procesos intramoleculares, la constante de velocidad contendrá además contribuciones de los procesos de difusión que ponen en contacto a los reactivos y que separan a los productos. Esto es, de los procesos que dan lugar al complejo precursor (reactivos separados → reactivos juntos) y de los que producen la descomposición del complejo sucesor (productos juntos → productos separados)¹²⁻¹³.

De manera que el proceso global de transferencia electrónica consta, al menos, de las siguientes etapas: 1) Difusión de los reactivos, inicialmente separados, para formar el complejo precursor; 2) Activación, como consecuencia de una fluctuación del medio que los rodea, del complejo; 3) Etapa de transferencia electrónica propiamente dicha, de manera que el complejo precursor, activado, se transforma en el complejo sucesor activado; 4) Relajación del complejo sucesor; 5) Disociación del complejo sucesor para dar los productos separados. Es decir, incluso los aparentemente sencillos procesos de transferencia electrónica son, en realidad, reacciones en varias etapas, con procesos de

activación y de difusión (que en determinadas circunstancias puede acoplarse). Naturalmente, la constante de velocidad que se obtiene mediante medidas experimentales para procesos de transferencia térmica de electrones contiene, en principio, contribuciones de todos esos pasos, ya que dicha constante corresponde al proceso por el que los reactivos se transforman en productos.

El tratamiento de Marcus, en cambio, da la velocidad del proceso que transforma al complejo precursor en complejo sucesor. En consecuencia, esas dos constantes de velocidad no son directamente comparables (salvo en el caso de las reacciones de transferencia electrónica intramolecular, en las que el estado “reactivos” coincide con el estado “complejo precursor”, y el estado “productos” lo hace con el estado “complejo sucesor”).

Por consiguiente, si se desean comparar los resultados de los tratamientos teóricos (de Marcus, u otros tratamientos) con los resultados experimentales, una cuestión previa será siempre la determinación de la constante de velocidad del proceso de transferencia del electrón, propiamente dicho, a partir de la constante de velocidad experimental.

Afortunadamente, un diseño adecuado de los reactivos permite conseguir esta separación¹⁴. Esta situación, que no es específica de los estudios de transferencia electrónica, implica que, en cualquier estudio serio relacionado con la reactividad química, han de emplearse reactivos “adecuadamente elegidos” para el proceso que se desea estudiar. De manera que, a veces, es preciso involucrarse en procesos de síntesis química complejos que, a su vez, requieren la colaboración de grupos de investigación especializados en este campo. En el caso particular de nuestro grupo, la ayuda recibida (y la relación que hemos mantenido con otros grupos) del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y de la Universidad de Leicester han sido decisivas. Me parece de justicia expresar aquí y ahora mi agradecimiento a esos grupos.

Retomando el hilo de los trabajos de Marcus donde lo habíamos dejado, que, como recordarán, era el del cálculo de los factores electrónicos y nucleares (de acoplamiento electrónico y de Franck-Condon respectivamente), hay que decir, ante todo, que el cálculo de Marcus, en su primera versión, se limitó al cálculo del segundo de estos factores. Supuso que el factor de acoplamiento electrónico era lo bastante grande como para que el proceso pudiera considerarse adiabático, es decir, como para hacer que cada vez que se alcanza el estado activado del complejo precursor, la probabilidad de transferencia del electrón sea la unidad. También supuso que dicho factor de acoplamiento electrónico sería lo bastante pequeño como para que la aproximación diabática de las superficies de energía de reactivos y productos (del complejo precursor y sucesor) pudiera mantenerse.

Naturalmente, esta suposición encierra elementos contradictorios. Pero Marcus se refirió a una situación de compromiso que puede cuantificarse asignando un valor de, aproximadamente, 2 kJ/mol al factor de acoplamiento electrónico⁷. En estas condiciones, el factor preexponencial de la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica se limita, prácticamente, al factor de frecuencia clásico, tal como lo da, por ejemplo, la Teoría del Estado de Transición¹⁵.

De manera que, de acuerdo con lo que se acaba de indicar, el tratamiento original de Marcus sólo es aplicable a procesos en los que el factor de acoplamiento electrónico se sitúe en torno a los 2 kJ/mol. Además, los procesos deben estar libres de los efectos dinámicos del disolvente, de forma que resulte aplicable la Teoría del Estado de Transición. Admitido esto, el cálculo de la constante de velocidad se reduce al del factor de Franck-Condon.

De acuerdo con el tratamiento de Marcus, el repetido factor depende solamente de dos contribuciones: la energía libre de reacción, (que, por supuesto, puede obtenerse mediante experimentos de índole termodinámica) y la energía de reorganización, que es la energía necesaria para reorganizar el entorno de los reactivos (complejo precursor) desde su posición de equilibrio a la posición de equilibrio que correspondería al estado de los productos (complejo sucesor), pero manteniéndose los reactivos como tales. En otras palabras: *es la energía necesaria para reorganizar el entorno de los reactivos como si se hubiera producido la transferencia electrónica, pero sin que ésta se produzca.*

Para calcular esa energía Marcus usó el modelo primitivo, el mismo que años antes usó Max Born para calcular la energía de hidratación de los iones en fases condensadas¹⁶. Ese modelo considera a los reactivos como esferas rígidas conductoras, caracterizadas por su carga y su radio.

El disolvente se considera como un dieléctrico continuo. Marcus, como Born, consideró que la energía libre correspondiente a la interacción ión-disolvente tiene su origen en los cambios de la polarización del dieléctrico, debido a la presencia del ión. No obstante, hay una diferencia significativa entre el cálculo de Born y el de Marcus. El del primero se refiere a una situación de equilibrio, el de Marcus a una situación de no equilibrio.

Para el cálculo de la energía de reorganización, Marcus dividió la polarización del medio en dos componentes¹⁶⁻¹⁷. La primera componente corresponde a la polarización electrónica, que responde instantáneamente a cualquier perturbación y que, por eso, estará siempre en equilibrio con el campo eléctrico de los reactivos. La otra componente es la nuclear, de respuesta mucho más lenta y que, en determinadas circunstancias, no estará en equilibrio con los campos presentes. Una y otra polarización se caracterizan, respectivamente, por las constantes dieléctricas óptica y estática del medio. Si la respuesta del medio es proporcional a la perturbación, esto es, si el dieléctrico es lineal, la energía (debida a la polarización) del medio es cuadrática con respecto al campo. De acuerdo con ello, las superficies de energía de reactivos y productos son superficies parabólicas.

La energía de reorganización en estas circunstancias puede calcularse de forma relativamente sencilla. Depende del tamaño de los reactivos, de la distancia a la que éstos se sitúan en el complejo precursor, y del factor de Pekar¹⁸. Este factor es la diferencia entre la inversa de la constante dieléctrica óptica y la inversa de la constante dieléctrica estática. El factor de Pekar también puede obtenerse a partir de medidas experimentales, de manera que los únicos datos a estimar son los radios de las especies entre las que se transfiere el electrón, que son, desgraciadamente, magnitudes mal definidas en fases condensadas¹⁹.

En el tratamiento de Marcus se introducen, además de las simplificaciones indicadas, otras que van implícitas en los procedimientos de cálculo y que son las siguientes²⁰: i) No se consideran los efectos mutuos de los campos creados por los reactivos (lo que equivale a afirmar que, en rigor, el tratamiento de Marcus sólo sería aplicable en el límite de una distancia infinita entre reactivos). ii) No se consideran los efectos de las cargas inducidas en el dieléctrico. iii) Se supone que el sistema se comporta clásicamente.

Teniendo en cuenta estas simplificaciones, y otras a las que nos hemos referido anteriormente, casi resulta sorprendente que el tratamiento primitivo de Marcus sea adecuado.

Pese a ello es así, tal vez como consecuencia de alguna cancelación de errores. En todo caso, es posible, además, obtener información comprobable experimentalmente. Así, Marcus desarrolló una ecuación, bastante simple, que permite establecer la velocidad de transferencia electrónica entre un dador, D, y un aceptor, A, a partir de las constantes de velocidad correspondientes a las reacciones de autointercambio de uno y otro. Esa ecuación, de hecho, predice correctamente las constantes de velocidad. Así, la constante de velocidad para la reacción de oxidación del $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ con MnO_4H vale $1,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, en tanto que el valor calculado es de $2,4 \times 10^7$. Por supuesto, no siempre es tan buena la concordancia entre valores experimentales y calculados, pero esas diferencias pueden justificarse generalmente cuando los procesos se analizan con detalle²¹.

Pero sin duda, la más espectacular consecuencia del tratamiento de Marcus fue la predicción de la *región invertida*. La espectacularidad de esta predicción proviene de que es absolutamente contraria a las ideas al uso en tiempos de Marcus y, en particular, a la célebre relación de Bronsted²² que, como es bien sabido, establece que para una reacción entre un sustrato dado, S, y una familia de reactivos, {Re}, *químicamente próximos*, la velocidad de reacción crece al hacerse la reacción más favorable desde el punto de vista termodinámica. De hecho, esta conclusión se aplica también a las reacciones de transferencia electrónica en la “región normal”. Sin embargo, las ecuaciones de Marcus predicen que para reacciones muy favorables, termodinámicamente, puede llegar a producirse el efecto contrario, esto es, que la reacción se haga más lenta al hacerse más favorable. Tal sucede si el valor absoluto de la energía libre de reacción (negativa) es mayor que la energía de reorganización (siempre positiva). Esta inesperada conclusión ha sido experimentalmente verificada²³ y esta verificación constituye un fuerte respaldo al tratamiento de Marcus, *en el sentido de que éste contiene los aspectos esenciales de la realidad, con independencia de las aproximaciones que se hagan en el proceso de obtención de las ecuaciones finales*.

Otra consecuencia importante del tratamiento de Marcus fue llevar al ánimo de los científicos de la época la idea de que era posible obtener, a partir del cálculo, parámetros cinéticos de reacciones en disolución. Formalmente esta cuestión estaba resuelta, ya que la Teoría del Estado de Transición permite, en principio, esa obtención. Para reacciones en fase gas se había aplicado con éxito. Sin embargo, la aplicación de dicha teoría al caso de los procesos en disolución tropezaba (y tropieza) con la dificultad de

establecer las funciones de partición de los reactivos –y sobre todo de los estados de transición– en disolución. De manera que los cálculos de Marcus de las constantes de velocidad para procesos de transferencia térmica de electrones fueron los primeros realizados con éxito para procesos en fase condensada.

Otro importante efecto del tratamiento de Marcus fue, sin duda, el fomentar la vertiente experimental del estudio de los procesos de transferencia de electrones, lo que a su vez dio lugar a nuevos progresos en el campo teórico. Esa íntima y fructífera relación entre los aspectos experimentales y teóricos subsiste hoy día, casi medio siglo después de los trabajos de Marcus.

ALGUNAS OBSERVACIONES SOBRE EL TRATAMIENTO DE MARCUS

Antes de continuar con los desarrollos posteriores del tratamiento de Marcus, me parece necesario hacer ciertas puntualizaciones.

En primer lugar creo conveniente indicar que Hush²⁴ realizó un tratamiento de los procesos térmicos de transferencia de electrones casi simultáneamente a Marcus. De hecho, las formulaciones de uno y otro apenas difieren. Creo yo que la forma más clara de los trabajos de Marcus contribuyó a la mayor fama de éstos. Pero Hush tuvo el mérito de ser el primero en establecer las relaciones entre los procesos de transferencia electrónica térmica, que hemos venido considerando, y los de transferencia electrónica óptica, esto es, los que se producen, no como consecuencia de las fluctuaciones del medio, sino como consecuencia de la interacción del sistema dador/aceptor con un fotón de frecuencia adecuada (generalmente en el visible o en el ultravioleta o el infrarrojo cercanos)²⁵.

Como es bien sabido, la probabilidad de una transferencia electrónica óptica depende del momento dipolar de la transición²⁶ que puede expresarse como producto de un factor electrónico y un factor nuclear (de Franck-Condon, vertical). El factor de Franck-Condon representa, como en el caso de los procesos térmicos, la probabilidad de encontrar una configuración nuclear común a los estados inicial y final. El factor electrónico representa, también aquí, una medida del acoplamiento electrónico entre los estados iniciales y finales, a través del operador momento dipolar. Lo interesante de la formulación de Hush es que establece una relación entre los factores característicos de una banda de transferencia electrónica óptica y la energía libre de activación del correspondiente proceso térmico. Esto abre las puertas a una interesante pregunta: ¿es posible obtener la constante de velocidad de una reacción química, en el caso que nos ocupa, de una transferencia de un electrón, a partir de medidas no cinéticas? La respuesta a esta cuestión, a partir de los resultados de Hush, es afirmativa. En efecto, si uno dispone de la banda de un proceso de transferencia electrónica óptico, correspondiente al tránsito desde el estado fundamental de los reactivos a un estado excitado de los productos (estas bandas cuando los reactivos son complejos de iones de transición aparecen en una región del espectro fácilmente accesible, que se extiende desde el ultravioleta cercano al infrarrojo próximo), es posible obtener la constante de velo-

cidad para el proceso térmico asociado (que conduce desde el estado fundamental de reactivos al estado fundamental de productos).

Lamentablemente, las ecuaciones de Hush no son directamente aplicables a la banda que se obtiene experimentalmente como consecuencia de los procesos de ensanchamiento no homogéneo de dicha banda²⁷. No obstante, esa dificultad puede salvarse si uno añade a los datos de la banda otros datos, de origen termodinámico, también de carácter no cinético (esto es, obtenidos a partir de medidas que se realizan en condiciones estáticas)²⁸. Así, mediante una combinación de este tipo, se han calculado las energías libres de activación correspondientes a la oxidación del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$ (Pz=pirazina) con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (y su inversa). Esas energías de activación difieren menos del 5% de las que se obtienen mediante un procedimiento cinético convencional, lo constituye una comprobación de las ideas de Hush.

A fin de poner en su contexto la aparición en la literatura científica del tratamiento de Marcus, debe indicarse que esta teoría es muy próxima a la de los procesos no radiativos en sólidos, tales como los procesos de separación de carga via ionización térmica, localización de carga mediante captura electrónica por un hueco y de redistribución de cargas mediante transiciones no radiativas entre dos estados ligados de un electrón localizado en un sólido. Los trabajos pioneros en este campo, de Huang y Rhys²⁹, de Kubo³⁰ y de Kubo y Toyozawa³¹, consideran procesos no radiativos, es decir horizontales, entre superficies adiabáticas. La semejanza, pues, con el tratamiento de Marcus es evidente. De hecho, Huang y Rhys se ocuparon del problema de la transición no radiativa desde un estado ligado a un centro F, en un cristal iónico, al estado electrónico fundamental o a la banda de conducción. En este trabajo aparece, por primera vez, la descripción del promedio térmico del factor de Franck-Condon para el caso de unas superficies de energía parabólicas. La constante se expresa, al igual que en los casos de los procesos en disolución, como el producto de un factor de acoplamiento electrónico por el factor de Franck-Condon. Este tratamiento, generalizado luego por Franck y Toyozawa, conduce a una expresión de la constante de velocidad que es formalmente idéntica a la de Marcus para los procesos de transferencia electrónica en disolución.

Antes de terminar este punto creo que debe mencionarse también a Gurney³², cuyos excelentes trabajos en este campo (y en otros) se vieron bruscamente cortados por su fallecimiento³³. De hecho, fue Gurney el primero en introducir las superficies de energía posteriormente empleadas por Marcus³⁴.

AMPLIACIONES DEL TRATAMIENTO DE MARCUS

Los tratamientos primitivos de los procesos de transferencia de electrones fueron extendidos posteriormente por el propio Marcus y otros autores. Ante todo debe señalarse la extensión que incorpora el efecto de las vibraciones intramoleculares al proceso de activación y la extensión del tratamiento a procesos distintos de los de transferencias de electrones³⁵. Otras extensiones del tratamiento de Marcus se refieren al factor pre-exponencial, a fin de incorporar en dicho factor los efectos dinámicos del disolvente o

los de túnel nuclear. Entre los tratamientos que incorporan los efectos dinámicos del disolvente ya se ha mencionado el trabajo pionero de Zusmann¹¹.

Aunque resulta imposible dar aquí cuenta de todos los esfuerzos realizados en este campo, creo que debe mencionarse el trabajo de Sumi y Marcus³⁶, aunque sólo sea porque la extensión fue hecha por el propio autor del tratamiento original. En todo caso, una puesta al día de este asunto de los efectos dinámicos del disolvente puede encontrarse en el libro "Electron Transfer From Isolated Molecules to Biomolecules", editado (recientemente) por J. Jortner y M. Bixon (Wiley and Sons, 1999). Más concretamente, en el capítulo 3 del volumen 1. Los propios editores son los autores de este capítulo.

Los efectos de túnel nuclear se han incorporado a los tratamientos semiclásicos y cuánticos³⁷.

No menos interesantes son las extensiones del tratamiento de Marcus a procesos de transferencia protónica, extensión ya iniciada por el propio Marcus³⁸, así como a procesos de transferencia de átomos o grupos de átomos³⁹.

PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN CONDICIONES DE GEOMETRÍA RESTRINGIDA

Todo lo que antecede, pese a ser relativamente extenso, es apenas un esbozo del desarrollo enorme experimentado por el estudio de los procesos de transferencia de electrones en disolución. Un esbozo que me atrevería a calificar de injusto porque en la exposición realizada me he visto obligado a seleccionar mucho y es seguro que muchas cuestiones importantes han quedado fuera. En todo caso, lo que antecede me parece suficiente como introducción a lo que viene a continuación, una consideración de los procesos de transferencia de electrones que se producen en condiciones de geometría restringida. Reitero que me referiré especialmente a esta cuestión por dos razones. Creo que es un tema de actualidad y, desde un punto de vista personal, es el tema central de los trabajos de mi grupo en la actualidad, aunque no el único.

Antes de entrar en el tema permítanme hacer un alto para, gustosamente, expresar mi agradecimiento a dos personas que, desde el fallecimiento de mi maestro, el Profesor Rodríguez Velasco, han ocupado su lugar. Estas dos personas han marcado mi trayectoria en los últimos quince años. Me refiero, primero, al Profesor González García que en esas fechas apoyó decisivamente a nuestro Departamento y a mí mismo. Como él sabe, mi gratitud hacia él es algo que siempre tengo presente porque gracias a ese apoyo fue posible desarrollar esta línea de trabajo. La otra persona a la que también debo mucho es el Profesor Gómez Herrera del que he aprendido cuanto sé de estos medios de geometría restringida. A él se debe también lo que hemos hecho en este campo, en el que, si me permiten la inmodestia, algo hemos aportado. Pero el Profesor Gómez Herrera no sólo me enseñó Ciencia. También me inyectó entusiasmo por ella, en una época difícil de mi vida. Por eso le estoy tan agradecido.

Pero sigamos con la cuestión de la reactividad en condiciones de geometría restringida.

Empezaré definiendo “geometría restringida”. Se dice que una reacción transcurre en esas condiciones cuando uno, o todos, los reactivos que participan en el proceso están limitados en sus movimientos. Estas condiciones se dan cuando los reactivos están forzados a permanecer en la superficie de una micela⁴⁰, en la cavidad de una ciclodextrina⁴¹ o de un compuesto similar⁴², intercalado en la doble hélice del ADN⁴³, o simplemente unido a la superficie del ADN (o de otro polímero) por fuerzas electrostáticas⁴⁴, etc.

El interés de este tipo de estudios, cuyo número ha crecido exponencialmente en los últimos años, es de muy diversa índole. A veces se trata de obtener sistemas modelo de otros más complicados, como por ejemplo los sistemas biológicos⁴⁰. Entre los estudios que podrían incluirse en este grupo están, naturalmente, los que pretenden construir sistemas que reproduzcan de alguna manera los procesos fotosintéticos, de forma que sea posible diseñar sistemas químicos para el aprovechamiento de la energía solar.

Como ustedes saben, la cuestión principal, en este sentido, no es la captura de dicha energía e incluso su transformación en energía química. Por ejemplo, el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se puede excitar electrónicamente con luz visible, con alto rendimiento. En estado excitado es un dador de electrones poderoso, capaz de reducir a muchos oxidantes. En consecuencia, la reacción de transferencia electrónica, que produce la transformación de energía luminosa en energía química, tiene lugar con mucha facilidad y muy rápidamente. Desgraciadamente, el complejo de rutenio oxidado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ es un oxidante muy poderoso, por lo cual se produce la reacción inversa (entre el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y la forma reducida del oxidante), con la consiguiente disipación de energía química que, de esta manera, se pierde.

Para entender cómo las condiciones de geometría restringida pueden ayudar a solucionar este problema, considérese que el mismo proceso se estudia en presencia de micelas negativamente cargadas, de AOT (bis-2-etilhexil-sulfosuccinato sódico) por ejemplo; supóngase también que el oxidante es un anión. En estas condiciones la reacción entre el complejo de rutenio (excitado) y el anión se hace más lenta (pero esto no es demasiado grave porque esa mayor lentitud implica, en este caso, que el proceso, si el oxidante es un anión bivalente, en vez de producirse en una escala de tiempo del orden del nanosegundo, se produce en un tiempo del orden de 100 nanosegundos).

Es importante, sin embargo, darse cuenta de por qué el proceso será más lento. Esa mayor lentitud se debe sobre todo, aunque no exclusivamente, a que la presencia de micelas tiende a separar en el espacio a los reactivos: el complejo de rutenio positivamente cargado tenderá a situarse en condiciones de geometría restringida sobre las superficies de las micelas, e incluso puede penetrar en el núcleo hidrofóbico de éstas debido al carácter hidrofóbico de los ligandos. Por el contrario, un anión oxidante, sobre todo si es hidrofílico como el peroxidisulfato, permanecerá, en general, en la zona acuosa (en lenguaje más técnico se diría que el complejo de rutenio se acumula en la pseudofase micelar y que el peroxidisulfato se acumula en la pseudofase acuosa). No obstante, siempre subsistirían en la pseudofase acuosa algunos iones rutenio y también

algunos iones persulfato alcanzarán la superficie micelar, de manera que la reacción se produce de todas formas aunque, como antes indiqué, más lentamente. Pero algo hemos ganado: cuando un catión (en este caso el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) se oxida, aumenta la carga positiva. Además, si como aquí sucede, el oxidante es un anión, éste, como consecuencia de la reducción sufrida, aumenta su carga negativa. De acuerdo con ello, cabe prever, a partir de consideraciones de tipo electrostático, que en presencia de micelas cargadas los productos del proceso tenderán a separarse más que los reactivos. Con ello, el problema principal de “la reacción inversa” se habrá eliminado, o cuando menos se habrá reducido.

Esta reacción, además, ofrece una ventaja adicional. El producto primario de la reducción del persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{3-}$) se descompone en un radical anión $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Este último reaccionando con otro ión $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se transforma también en sulfato. La ventaja es que esto evita la reacción inversa, pues el $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ no es capaz de oxidar al sulfato. Este tipo de estrategia no es original del trabajo que venimos considerando⁴⁵. Ha sido empleada previamente por otros autores. Así, De Gaff y colaboradores⁴⁶ y Burdinsky y colaboradores⁴⁷ han empleado previamente Hg^{2+} y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{L}^{3+}]$, respectivamente como oxidantes “irreversibles”, esto es, sustancias que tras reducirse se descomponen o sufren una reacción secundaria, de manera que la reacción inversa queda impedida.

En estos trabajos se sigue, en cierto modo, la sugerencia de Clark y Hoffmann⁴⁸ en relación con la conversión de energía luminosa en energía química “any practical system for solar energy conversion and storage will involve heterogeneous reactions at some stage of the process”. Esto sigue de la necesidad de aislar los productos primarios del proceso, a fin de impedir el proceso inverso entre los productos del proceso directo, en los que la energía solar queda almacenada como energía química.

En todo caso, debe quedar claro que la posible utilización de los procesos de transferencia electrónica, en condiciones de geometría restringida, no es la única aplicación posible de estos sistemas. A fin de ilustrar este punto, volvamos de nuevo al proceso de oxidación del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ por persulfato.

En este proceso, el poder oxidante del persulfato, algo incrementado por la energía luminosa, se traslada al rutenio (complejado). Sucede, además, que el persulfato, a pesar de su alto poder oxidante, es un aceptor relativamente malo. Eso es debido a que, de los dos factores que esencialmente determinan la cinética de los procesos de transferencia electrónica, la energía libre de reacción y la energía de reorganización, uno de ellos, la segunda, es muy desfavorable (de hecho una de las más grandes conocidas). Por eso, los procesos de oxidación con persulfato son procesos muy lentos.

Así, la constante de velocidad correspondiente a la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es muy pequeña: $k=10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, a fuerza iónica unidad⁴⁹. En cambio, la oxidación del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ se produce con una velocidad muy alta, próxima al límite de difusión. Por otra parte, la oxidación del $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ es también un proceso muy lento⁵⁰. En este caso la situación es mucho peor que en el caso anterior, ya que tanto la energía libre de reacción como la de reorganización contribuyen a la lentitud del proceso. Tampoco es posible excitar al complejo de hierro por la acción de la luz, y proceder a la oxidación del estado excitado, que sería rápida,

debido a que, a diferencia de lo que sucede en el caso del rutenio, la vida media del estado del hierro excitado es muy corta. Eso se debe a la escasa mezcla de los estados singulete excitado/triplete excitado del hierro⁵¹. Pero es posible oxidar fácilmente al complejo de hierro usando como intermediario el complejo de rutenio. Estos dos ejemplos ponen de relieve la segunda ventaja a la que me refería: en este sistema el rutenio puede actuar como sensibilizador en las oxidaciones con persulfato, lo que representa obtener ventajas cinéticas y termodinámicas.

Los procesos de transferencia electrónica en condiciones de geometría restringida han suscitado también interés en relación con los procesos "gated"⁵². Este tipo de procesos se da cuando el sistema dador/aceptor, en su estado inicial, esto es, antes de la transferencia electrónica, presenta varias configuraciones estables, como sucede, por ejemplo, si está acoplado en una matriz proteica, siempre que la interconversión de las distintas configuraciones sea posible. El proceso es "gated" cuando las velocidades de los procesos de interconversión son de magnitud comparable a las de los procesos de transferencia de electrones.

Por supuesto, el carácter "gated" no está limitado a procesos de esta clase. Así, la unión del monóxido de carbono al grupo heme es también un proceso de este tipo⁵³. En el caso de procesos de transferencia de electrones en condiciones de geometría restringida, y en particular en el caso de soportes micelares, el carácter "gated" podría tener su origen en un acoplamiento del proceso de transferencia electrónica con los procesos de formación/destrucción de las micelas. Esos procesos están caracterizados por dos constantes de tiempo características: la menor corresponde al intercambio de monómeros entre las micelas y el disolvente que las rodea, y es del orden del microsegundo. La constante de tiempo más larga corresponde al proceso de disociación de la micela, y es del orden del milisegundo⁵⁴.

El acoplamiento de la transferencia del electrón puede producirse también con los procesos de entrada y salida del dador o del aceptor en el interior de la micela. De hecho, en el caso de reacciones rápidas, cada micela puede actuar como una caja, de manera que la cinética global ha de obtenerse promediando la cinética microscópica, intramicelar, correspondiente a un cierto número de reactivos residentes en el interior micelar. Naturalmente, el promedio se realiza sobre la distribución estadística de reactivos en las micelas⁵⁵.

El estudio de reacciones de transferencia de electrones en medios de geometría restringida ha suscitado también interés en relación con su posible aplicación en el campo de la electrónica molecular⁵⁶. La conexión entre ambos tipos de estudios proviene de que en muchos casos, pero no siempre, la restricción geométrica tiene su origen en el alto campo eléctrico existente en el entorno de los soportes, que produce modificaciones en la cinética de los procesos de transferencia de electrones.

Debe indicarse que para producir efectos significativos sobre un proceso de transferencia electrónica, el campo ha de ser muy intenso, del orden de 10^6 V/m o superior. Campos de este tipo existen alrededor de una micela cargada o en el de un fragmento de ADN, y, por tanto, se dan las condiciones en estos casos para que la Influencia sea posible⁵⁷.

La intensidad del campo eléctrico puede afectar al proceso de transferencia de diferentes maneras. En primer lugar, el campo eléctrico en un sistema como los que venimos describiendo, induce una fuerte polarización de los reactivos y del medio. La polarización de los reactivos puede producir un cambio en el acoplamiento electrónico entre éstos que, como ya se ha dicho, marca la adiabaticidad de la reacción. Por otra parte, el factor de frecuencia nuclear, que como ya vimos contribuye al término pre-exponencial de la constante de velocidad, depende de la estructura intermolecular del disolvente que se ve afectada por el campo. Más aún, las energías libres relativas de reactivos y productos (esto es, la energía libre de reacción) que en un proceso de transferencia electrónica tienen necesariamente distintas distribuciones de carga, también cambian como consecuencia del campo eléctrico. Finalmente, el campo eléctrico puede cambiar el factor de Pekar del disolvente y, por tanto, la energía de reorganización.

Un ejemplo espectacular de la Influencia del campo eléctrico sobre un proceso de transferencia electrónica viene suministrado por un estudio de la Influencia del campo eléctrico micelar sobre el proceso de transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear pentamín rutenio (III) μ ciano pentacianorutenato (II) $[(\text{NH})_5\text{Ru}-\text{CN}-\text{Ru}(\text{CN})_5]^-$ ⁵⁷. De acuerdo con lo que acabamos de indicar más arriba, el campo afecta a las energías libres de reacción y de activación. Los cambios en estos parámetros se corresponden con un aumento de la velocidad de transferencia electrónica en un factor de 10^8 .

Igualmente, en un complejo binuclear análogo (pentacianoferrato (II) en lugar de pentacianorutenato (II)), se han observado cambios en las energías libres de reacción y de reorganización⁵⁸. En este caso, los cambios provocados en la velocidad de reacción no son tan espectaculares como en el caso anterior: la velocidad del proceso de transferencia electrónica "sólo" aumenta en un factor de 50. Sin embargo, es de destacar que el efecto del campo eléctrico en este caso hace que el proceso, que en ausencia de campo se desarrolla en la región normal, pase a la región invertida. Este cambio, a su vez, tiene una influencia en la adiabaticidad del proceso ya que, en la región normal el proceso es fuertemente adiabático, mientras que en la región invertida es (intrínsecamente) no adiabático⁵⁹.

Entre los efectos de la restricción de geometría, pueden citarse las modificaciones inducidas por el ADN sobre la velocidad de los procesos de transferencia de electrones. El estudio de estos sistemas ADN/dador/aceptor, se inició como una prolongación natural de los estudios de sistemas dador/aceptor insertados en proteínas que tenían como objetivo primario la investigación de la Influencia de la distancia dador/aceptor en la cinética de los procesos de transferencia electrónica, Influencia que se origina en que tanto el factor de acoplamiento electrónico como la energía de reorganización dependen de la geometría del sistema. Posteriormente el interés evolucionó hacia el estudio del marco proteico como medio de reacción.

A este respecto, el ADN es de interés porque permite el estudio de procesos de transferencia electrónica a través de apilamientos Π . En efecto, el ADN puede considerarse, desde cierto punto de vista, como un polímero que contiene una columna rígida, y electrónicamente acoplada, de bases aromáticas, incluidas en un polianión constitui-

do por los residuos azúcar-fosfato. De acuerdo con esto, la inserción de reactivos en el ADN, produce una modificación de la velocidad de los procesos de transferencia electrónica como consecuencia de: 1) un aumento de la concentración local de los reactivos; 2) un posible aumento de la velocidad de difusión de los reactivos en condiciones de geometría restringida; 3) un aumento de la eficacia de los procesos de transferencia electrónica debido a las propiedades conductoras del apilamiento Π .

Actualmente, el interés fundamental de los estudios de procesos de transferencia electrónica entre reactivos insertados en ADN, tiene que ver con la prospección de las propiedades conductoras del apilamiento Π , porque esta cuestión está relacionada con la problemática de la electrónica molecular⁶⁰ y con los procesos de rotura y reparación del ADN⁶¹. Naturalmente, el dato experimental contiene información sobre la Influencia conjunta de los tres factores que se han mencionado. Por eso se ha sugerido que una posibilidad de separar la Influencia del apilamiento Π de la que ejercen los cambios de concentración local y de los coeficientes de difusión, podría basarse en la comparación de los resultados de los estudios en ADN y en otros medios que imponen una geometría restringida, pero que carecen de apilamientos Π (por ejemplo, las micelas). En efecto, los factores 1 y 2 serían operativos en dichos medios, pero no el 3, por lo que la comparación de resultados permitiría aislar el efecto del apilamiento Π ⁶².

Debe indicarse que los efectos de la geometría restringida no se reducen a cambios en la cinética de los procesos de transferencia electrónica. Pueden dar lugar, también, a modificaciones en el mecanismo de las reacciones, una situación a tener en cuenta cuando se comparan procesos que tienen lugar en medios restringidos y convencionales. Así, el complejo $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$ (phen = fenantrolina; dppz = dipirofenacina) en estado excitado, tiene una vida media muy corta, en disolución acuosa, debido a que sufre un proceso de "quenching", muy rápido, como consecuencia de un proceso de transferencia protónica, al ligando dppz ⁶³. Sin embargo, cuando el medio contiene micelas aniónicas o ADN el ligando queda protegido del agua, con lo que la transferencia protónica que produce el "quenching" del complejo queda impedida. De acuerdo con ello, la vida media del estado excitado del complejo crece mucho en presencia de ADN.

Como ya se ha mencionado, los procesos de transferencia electrónica en ADN tienen también relación con los procesos de rotura y reparación del ADN. Debe señalarse que no hay evidencias de que el transporte de carga a través de ADN se relacione directamente con el almacenamiento de información genética, pero sí puede tener relación indirecta, porque los procesos redox que tienen lugar en el entorno del ADN pueden implicar a las bases del ADN, comprometiendo así la función biológica del mismo⁶¹⁻⁶⁴. Se han propuesto varios mecanismos para estos procesos de transferencia de electrones: el primero de ellos implica una transferencia en un solo paso (superexchange). Cuando este mecanismo opera, la velocidad del proceso de transferencia electrónica depende fuertemente de la distancia entre el dador y el aceptor. El segundo mecanismo propuesto implica un proceso en varios pasos sucesivos, con participación de las especies situadas entre el dador y el aceptor (multistep hole hopping mechanism). En este caso, la distancia dador/aceptor influye poco en la cinética de los procesos de

transferencia electrónica⁶⁵. El tercer mecanismo, recientemente propuesto por Turro⁶⁶, participa de las características de los dos anteriores: se produce en un solo paso, pero la cinética del proceso depende poco de la distancia (phonon-assisted, polaron-like hopping mechanism).

En relación con los procesos de transferencia de electrones en que intervienen las bases de ADN, está claramente establecido que se realizan generalmente con participación de guanina (que es la base más fácilmente oxidable). El proceso es, además, sensible a la secuencia de las bases próximas a la guanina oxidada: así, cuando la guanina está adyacente a una purina es más reactiva que si lo está a una pirimidina. Esta sensibilidad depende de la influencia que la base adyacente ejerce sobre el potencial de ionización de la guanina.

Los procesos de transferencia de electrones en medios de geometría restringida tienen también relación con los intentos de imitar la transducción fotosintética de energía solar: en el proceso de fotosíntesis, la luz solar absorbida se convierte en energía electrónica (de excitación). Esto, a su vez, inicia una cadena de procesos, de transferencia de electrones, que producen una separación de cargas a través de una membrana fotosintética. La energía potencial resultante se emplea para bombear protones a través de la membrana, lo que produce una situación de desequilibrio, osmótico y de carga, que genera la potencia necesaria para la síntesis de ATP, un combustible biológico de alta energía.

Esta forma, poco plausible en principio, de conversión de energía solar constituye un ejemplo primario de diseño de Goldberg⁶⁷, común a muchos sistemas biológicos. Pese a eso, ha suministrado, durante miles de millones de años, la energía necesaria para la vida, tal como la conocemos.

Como es lógico, el éxito del proceso fotosintético animó a muchos a intentar emularlo en el laboratorio, desde hace más de un siglo⁶⁸. Más recientemente, el interés ha crecido como consecuencia de que este tipo de estudios no sólo presenta interés en relación con la conversión de energía solar sino, también, en relación con los campos de optoelectrónica, fotónica, diseño de sensores y otras áreas de la nanotecnología⁶⁹.

Es de destacar que la forma de abordar la cuestión de imitar artificialmente los procesos fotosintéticos no es única.

En todo caso, un centro de reacción artificial, como su operación básica es producir un proceso de transferencia de un electrón, fotoinducida, debe constar, como mínimo, de un cromóforo capaz de actuar como dador (o aceptor) de electrones y un aceptor (o dador). Ambos deben estar conectados por cierto sistema organizado que controle su interacción electrónica. Un ejemplo de sistema de este tipo está constituido por una porfirina (que actúa como modelo de clorofila) y una molécula de fullereno que actúa como aceptor. Estas dos porciones moleculares están unidas covalentemente, por medio de un puente que modula el acoplamiento electrónico. Un sistema de este tipo, cuando la porfirina se excita, produce una separación de carga (transfiriendo un electrón de la porfirina al fullereno) con una constante de velocidad de $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ⁷⁰. Este proceso, debido a su alta constante de velocidad, compete en forma muy eficaz con la desactivación por fluorescencia o conversión interna, o cruce intersistema, de manera que

el rendimiento cuántico es próximo a la unidad. La ganancia de energía es del orden de 1,39 eV por fotón. Desgraciadamente, un sistema de este tipo no tiene resuelto el problema de la reacción inversa, a la que nos hemos referido antes, y decae al estado original con una vida media de 478 ps.

En los sistemas fotosintéticos naturales el problema se ha resuelto separando especialmente los productos (finales) de las transferencias de electrones fotoinducidas, lo que provoca la desaparición del acoplamiento electrónico entre ellos o que, en todo caso, sea muy débil. Esta estrategia se ha tratado de imitar usando sistemas (artificiales) con más de un dador o aceptor. Así, añadiendo al sistema porfirina/ fullereno antes descrito un carotenoide, que actúa como dador electrónico secundario, se puede aumentar mil veces la vida media de los productos. Un sistema de este tipo tiene, además, otra característica común con los sistemas biológicos: éstos se caracterizan porque su eficacia persiste a temperaturas tan bajas como 4K, algo que no se da en los sistemas sintéticos. Sin embargo, el sistema fullereno/porfirina/carotenoide produce separación de carga cuando está inmerso en una matriz vítrea a 8K.

Este sistema tiene también otra característica de interés: en tolueno, el estado excitado $C-P-^1C_{60}$ no decae, como es el caso de otros disolventes, por el proceso de transferencia de un electrón que hemos descrito. En lugar de ello, se producen procesos de transferencia de energía o de cruce intersistema. Así, el producto primario de decaimiento es $C-P-^3C_{60}$ (cruce intersistema) que se convierte por transferencia de energía en $C-^3P-C_{60}$ (transferencia de energía triplete-triplete) el cual, a su vez, se transforma rápidamente en $^3C-P-C_{60}$. Es decir, el quenching del estado excitado del fullereno por el carotenoide se produce por transferencia de energía, lo que recuerda al quenching del estado triplete de la clorofila por carotenos que se da en los sistemas naturales.

Por otra parte, la reacción (indeseada) de recombinación de carga en estos sistemas puede controlarse por aplicación de campos magnéticos⁷¹. Así, a 77K, la aplicación a este sistema de un campo magnético poco intenso (de 41 mT) aumenta un 50 por ciento la vida media del estado con cargas separadas.

Este sistema puede actuar también con una puerta lógica a escala molecular: la puerta tiene dos señales de entrada, luz y campo magnético. Si sólo se aplica luz se produce un estado de separación de carga, pero de vida corta. Si sólo se aplica el campo magnético no se produce separación de carga. Si las dos señales se aplican simultáneamente se produce un estado de separación de carga con vida media larga.

La conexión con la situación geométrica restringida de los sistemas que acabamos de indicar, tiene que ver con acoplar los centros fotosintéticos artificiales, del tipo que acabamos de describir, con un sistema que permita un bombeo de protones a través de una membrana. Un sistema capaz de bombear protones es la triada caroteno-porfirina-quinona más una quinona adicional, situados en la membrana de una vesícula. La triada se sitúa vectorialmente en la membrana con la quinona hacia el exterior; la quinona adicional se sitúa en el interior de la membrana. Tras absorción de luz por la porfirina (de la triada) se produce en ésta una separación de carga, quedando el caroteno positivamente cargado y la quinona negativamente cargada. La quinona adicional es reducida entonces por la quinona de la triada. El producto de esta reducción (un

anión semiquinona) es lo bastante básico como para aceptar un protón del exterior de la vesícula. Una vez neutralizada, la semiquinona difunde a través de la membrana y cuando encuentra al caroteno con carga positiva (situado, recordémoslo, cerca de la cara interna de la membrana) lo reduce, transformándose en quinona. La quinona así producida aún contiene el protón. Y como es un ácido fuerte ($\text{pK}_a = -6$) cede rápidamente su protón al interior de la vesícula, completando el bombeo de protones. Por este procedimiento se ha logrado gradientes protónicos de dos unidades de pH.

Una vez conseguido el gradiente protónico, ha sido posible sintetizar ATP usando la energía del gradiente. El rendimiento cuántico es más bien bajo, una molécula de ATP por cada catorce fotones absorbidos por la triada, y aún baja más si se tiene en cuenta que sólo un 50% de la luz incidente llega a la triada, debido a la dispersión de la luz provocada por la vesícula.

El sistema que acabamos de describir es un ejemplo de sistemas conocidos globalmente como PCET (Proton Coupled Electron Transfer), sistemas que juegan un papel primordial en muchos procesos biológicos, en los procesos fotosintéticos, y en otros, como los procesos respiratorios y en muchas reacciones enzimáticas⁷².

Un tratamiento teórico de este tipo de procesos es más complicado que el tratamiento de Marcus (para transferencias electrónicas y protónicas no acopladas) debido a que debe describir una escala de tiempos mucho más amplia que los tratamientos simples. Esa escala de tiempos incluye: el de los electrones que participan en los procesos de transferencia protónica, es decir, de los enlaces que se rompen y se forman, el tiempo característico del protón que se transfiere, el del electrón que se transfiere además de los tiempos característicos de las polarizaciones nucleares y electrónicas del disolvente, más el acoplamiento entre esos procesos. Se han propuesto dos tipos de tratamiento para esos procesos, el de Cukier y colaboradores⁷³ y el de Hammes-Shiffer y colaboradores⁷⁴.

En este último tratamiento, el proceso se describe en función de cuatro estados diabáticos que corresponden a: 1) el protón y el electrón en sus dadores; 2) el protón en su dador y el electrón en su aceptor; 3) el protón en su aceptor y el electrón en su dador; 4) el protón y el electrón en sus aceptores. La energía del sistema se obtiene en función de dos coordenadas del disolvente, lo que simplifica las superficies de energía convirtiéndolas en dos paraboloides. En cierto sentido, pues, este tratamiento es un análogo multidimensional del de Marcus.

Por su parte, el modelo de Cukier y colaboradores es también un modelo de cuatro estados, pero esos cuatro estados en vez de tratarse conjuntamente se tratan de dos en dos.

La Influencia de los fenómenos asociados a la restricción geométrica en sistemas fotosintéticos naturales, tipo PCET, ha sido demostrada recientemente en forma elegante por Hamachi y colaboradores⁷⁵. Estos sistemas están constituidos por una triada de dadores y aceptores con un centro $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, que actúa como sensibilizador, mecánicamente unido (con una unión tipo catenano) con un aceptor tipo ciclobis (paraquat-p-feniteno) y covalentemente unido a un dador que es una protoporfirina de Zn o Fe (III). El efecto de la geometría restringida se comprueba insertando a los dadores

en apomioglobina. La Influencia de la unión con la mioglobina produce un aumento de la vida media del estado final de la transferencia electrónica vertical de varios órdenes de magnitud.

Otra cuestión de interés puesta en relieve por el trabajo es la influencia del tipo de unión del sensibilizador al aceptor: una unión covalente da lugar a un estado inicial de separación de cargas (Ru (III) aceptor reducido) con una vida media muy corta, del orden del picosegundo⁷⁶, de tal manera que queda impedido que el proceso se complete (por reducción del Ru (III) por el centro de Fe). Esta vida media corta se debe a que la unión covalente aceptor/rutenio facilita la reacción inversa. En cambio, si la unión sensibilizador/aceptor es de tipo catenano, es decir, mecánica, la velocidad de la reacción inversa se reduce mucho, probablemente como consecuencia de una disminución del factor de acoplamiento electrónico sensibilizador/aceptor. En tales circunstancias, la transferencia electrónica vertical puede completarse.

Los procesos de transferencia electrónica en medios de geometría restringida tienen también relación con las técnicas PTT (Photodynamic Tumor Therapy). Esta técnica se basa en activar fotoquímicamente reactivos que pueden asociarse al ADN (o dan lugar a productos que pueden reaccionar con él). La esperanza puesta en estos estudios proviene de que la interacción cromóforo/luz pueda provocar, a través de reacciones de rotura del ADN, la desaparición del tumor⁷⁷. Recientemente ha surgido un interés creciente por la síntesis de sistemas químicos que, por el procedimiento que hemos indicado, puedan producir fotorroturas de ácidos nucleicos o proteínas. Debe señalarse que los cromóforos no se reducen a sistemas capaces de producir reacciones de transferencia de electrones. Además de éstos, los hay generadores de radicales hidroxilo, de oxígeno singlete, cromóforos capaces de retirar átomos de hidrógeno, etc.⁶¹.

Los sistemas ideales para la técnica PTT deben mostrar dos características esenciales: primero, un rango amplio de actividad fotoquímica que pueda ajustarse, según convenga, con alta o baja especificidad. Por otra parte, deben mostrar capacidad de unirse a las "dianas", capacidad que también debe poderse ajustar. Un conjunto de moléculas que cumplen estos requisitos son los derivados imídicos y diimídicos del naftaleno que muestran cierta selectividad para unirse a regiones C-G del ADN⁷⁸; además son moléculas con fotoquímica bien conocida. Estas moléculas pueden oxidar a nucleótidos. En esta oxidación participa el triplete excitado que, por su vida media larga, puede difundir hacia la "diana", es decir, puede provocar su oxidación sin estar previamente unido a él. En cambio, el estado singlete excitado, de vida media mucho más corta, no dura lo suficiente como para difundir apreciablemente. En consecuencia, una molécula excitada, pero en estado singlete, sólo será efectiva si previamente está ligada a la "diana". Naturalmente, si todo el cromóforo presente en el sistema está unido a la "diana", ambos estados, singlete y triplete, son eficaces.

Otro ejemplo importante, en el que las interacciones intermoleculares que provocan condiciones de geometría restringida determinan procesos de transferencia de electrones de interés biológico, viene suministrado por la participación del citocromo c cuando actúa de portador electrónico entre los complejos III y IV⁷⁹. En este caso, el citocromo posee unos residuos lisina, mientras los otros participantes poseen dominios

de reconocimiento molecular constituidos por residuos aniónicos, con la misma simetría topológica de los residuos lisina del citocromo c. Estos sitios de reconocimiento molecular guían a los participantes en el proceso de transferencia del electrón en sus movimientos de aproximación, de manera que éstos se disponen en la orientación óptima para el proceso.

Sistemas artificiales de este tipo están siendo construidos a partir de apomioglobina y porfirinas de zinc. Estas últimas son las que actúan de receptores del citocromo c. Las características, como receptores del citocromo de estos sistemas, se han investigado mediante técnicas de fotólisis de destello. El procedimiento se basa en la excitación de la porfirina que cede su energía a la mioglobina, la cual, siguiendo un proceso de cruce intersistema, se transforma en un triplete excitado. Este triplete, en ausencia de citocromo c, decae monoexponencialmente con una constante de 59s^{-1} . En presencia de citocromo, el decaimiento sigue siendo monoexponencial pero mucho más rápido, como resultado de un proceso de "quenching" del estado triplete de la mioglobina por transferencia electrónica (desde ésta al citocromo). La constante de quenching es del orden de $10^6\text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, con valores que dependen del número de sitios de reconocimiento molecular de la porfirina, pues este número determina la energía libre de la unión citocromo/mioglobina reconstruida. Esta energía libre puede obtenerse empleando un modelo de reacción análogo al modelo de pseudofase empleado en la interpretación de datos en sistemas micelares⁸⁰, lo que en cierto modo refleja las características comunes de los sistemas con geometría restringida. Precisamente esas características comunes de los sistemas de geometría restringida es algo que desde el principio llamó nuestra atención. Hemos trabajado durante una década en ponerlo de manifiesto, buscando una formulación del modelo de pseudofase, que partiendo de la de Menger y Portnoy para sistemas micelares, fuese lo bastante general como para poderse aplicar en cualquier otro sistema que de lugar a condiciones de geometría restringida. No hace mucho lo hemos logrado. Pronto esos resultados se harán públicos. Con ello se culmina una etapa de nuestros trabajos, pero no se cierra. Al contrario, esa ecuación puede permitirnos impulsarnos más lejos y examinar, usándola como punto de apoyo, otros sistemas de este tipo aún no explorados.

Para hacerlo cuento con un equipo animoso y trabajador, que, como le he oído al Profesor Losada, enciende las luces muy temprano y la mantiene encendidas hasta muy tarde. En ese sentido, de nuevo, me declaro afortunado. Siempre he tenido muchos y muy buenos colaboradores. Han sido tantos que resulta imposible nombrarlos a todos.

EPÍLOGO

Como habrán percibido, el estudio de la reactividad química en medios de geometría restringida es un campo claramente interdisciplinar. Por ello me siento especialmente afortunado por formar parte de la Academia. Estoy seguro de que eso va a permitirme, a través de las discusiones con otros miembros de esta Corporación, progresar. De al-

guna manera estoy abusando de ellos y solicitando su ayuda. Espero de su generosidad que me la presten y que eso nos haga avanzar a todos.

He dicho.

REFERENCIAS Y NOTAS

- 1) H. DAVY, DE. "Laboratory Notebook", 14 de noviembre de 1808. The Royal Institution Library, London.
- 2) W. WEYL, Poggendorffs Ann. **121**, 601 (1864).
- 3) R. A. MARCUS, Nobel Lecture; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **32**, 1111 (1993).
- 4) W. F. LIBBY; Abstract 117, Division of Physical and Inorganic Chemistry, 115th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, C A, March 27 (1949).
- 5) W. F. LIBBY; J. Phys. Chem., **67**, 863 (1952).
- 6) a) R. A. MARCUS; J. Chem. Phys., **20**, 359 (1952). b) R. A. MARCUS y R. D. RICE; J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 894 (1951). c) G. M. WIEDER y R. A. MARCUS; J. Chem. Phys., **37**, 1835 (1962).
- 7) a) R. A. MARCUS; J. Chem. Phys., **24**, 979 (1956). b) R. A. MARCUS; J. Chem. Phys., **27**, 966 (1956).
- 8) R. J. MARCUS, B. ZWOLINSKI y H. EYRING; J. Phys. Chem., **58**, 432 (1954).
- 9) En realidad, esto último es una simplificación porque los electrones que no intervienen en la transferencia pueden ajustarse instantáneamente al "salto" del electrón transferido.
- 10) Eso es así en la aproximación monoeléctronica del problema.
- 11) Si las dos probabilidades anteriores son muy altas, esto es, si la transferencia electrónica (global) es muy rápida, la reacción puede estar influida no sólo por la probabilidad de la transición, sino también por la dinámica de ésta. Esa dinámica, en casos sencillos, puede describirse a partir del tiempo de relajación longitudinal característico del medio de reacción (véanse por ejemplo: H. A. Kramers; Physica, **7**, 284 (1940) y L. D. Zusman; Chem. Phys., **49**, 285 (1980)). En estas condiciones se dice que el medio de reacción produce efectos dinámicos sobre el proceso. Estos efectos se superponen a los estáticos. Dado que la Teoría del Estado de Transición sólo considera los efectos estáticos, es claro que, en el supuesto de que los efectos dinámicos sean operativos, dicha teoría no resulta aplicable (véase por ejemplo: J. T. Hynes en "Theory of Chemical Reaction Dynamics" editado por M. Baer. CRC Press, Boca Ratón, Florida (1985) pp. 171 y siguientes).
- 12) En la mayoría de los casos de interés, el proceso de transferencia electrónica propiamente dicho es muy lento en relación con los procesos de difusión, por lo que los procesos de formación del complejo precursor y del sucesor pueden tratarse como procesos en equilibrio, descrito mediante una constante de equilibrio. Si no es así, hay acoplamiento difusión/ reacción y éste debe tratarse. M. J. Pilling y P. W. Seakins; "Reactions Dynamics". Oxford University Press (1995) pp. 143 y siguientes.
- 13) La necesidad de que los reactivos estén en contacto deriva fundamentalmente (pero no exclusivamente) del hecho de que el factor de acoplamiento electrónico decrece fuertemente al aumentar la distancia entre los reactivos. La forma exacta del decaimiento del acoplamiento con la distancia depende del tipo de camino que siga el electrón para ir del dador al aceptor ("hole transfer" o "electron transfer").
- 14) P. PÉREZ- TEJEDA, R. JIMÉNEZ- SINDREU, P. LÓPEZ-COMEJO y F. SÁNCHEZ-BURGOS. "Current Topics in Solution Chemistry". **2**, 49 (1997).
- 15) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER y H. EYRING; "The Theory of Rates Processes", Mc. GrawHill, New York, (1941).
- 16) M. BORN; Z. Physik, **1**, 45 (1920).

- 17) En cierto sentido, esta división de la polarización puede ser considerada contradictoria ya que en un dieléctrico continuo, esto es, desprovisto de estructura molecular, puede no tener sentido hablar de componentes electrónicas y nucleares de la polarización.
- 18) S. I. PEKAR; "Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle". AkademieVerlag, Berlin, 1954.
- 19) W. M. LATIMER, K. S. PITZER y C. M. SLANSKY; *J. Chem. Phys.*, 7, 108 (1939).
- 20) F. SÁNCHEZ- BURGOS, M. L. MOYA y M. GALÁN; *Prog. React. Kinet.*, 19, 1 (1994).
- 21) R. D. CANNON; "Electron Transfer Reactions". Butterworths, London, 1980, pp. 205 y siguientes.
- 22) J. N. BRONSTED; *Z. Physik. Chem.*, 102, 169 (1922).
- 23) R. A. MARCUS; *Pure Appl. Chem.*, 69, 1 (1997).
- 24) N. S. HUSH; *J. Chem. Phys.*, 28, 962 (1958).
- 25) N. S. HUSH; *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 391 (1967).
- 26) P. SUPPAN; "Chemistry and Light". Royal Society of Chemistry, 1994 p. 59. 27) a) R. D. CANNON; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 21, 179 (1988). b) D. W. OXTOBY; *Adv. Chem. Phys.*, 40, 1 (1979). c) J. JONAS; *Acc. Chem. Res.*, 17, 74 (1984). d) R. F. LORING y S. J. MUKAMEL; *J. Chem. Phys.*, 83, 2116 (1985).
- 28) F. SÁNCHEZ, P. PÉREZ-TEJEDA y M. LÓPEZ-LÓPEZ; *Inorg. Chem.*, 38, 1780 (1999).
- 29) K. HUANG y A. RHYS; *Proc. Roy. Soc. A*, 204, 406 (1950).
- 30) R. KUBO; *Phys. Rev.*, 86, 929 (1952).
- 31) R. KUBO y TOYOZAWA; *Prog. Theor. Phys.*, 13, 160 (1955).
- 32) R. GURNEY; "Ionic Processes in Solution". McGraw Hill, New York, 1953.
- 33) Esto hace que su último libro aparezca sin referencias, que el autor no tuvo tiempo de completar.
- 34) N. F. MOTT y R. W. GUMEY; "Electronic Processes in Ionic Crystals". 2nd Ed, Clarendon Press, Oxford, 1948.
- 35) R. A. MARCUS; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155 (1964) y referencias en ese trabajo.
- 36) H. SUMI y R. A. MARCUS; *J. Chem. Phys.*, 84, 4894 (1986).
- 37) Estos tratamientos pueden considerarse con profundidad en el libro que acaba de citarse.
- 38) R. A. MARCUS; *Symp. Faraday Soc.*, 10, 60 (1975).
- 39) W. J. ALBERY; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31, 227 (1980).
- 40) R. PRADO-GOTOR, R. JIMÉNEZ, P. PÉREZ-TEJEDA, P. LÓPEZ-CORNEJO, M. LÓPEZ-LÓPEZ, A. SÁNCHEZ, F. MURIEL-DELGADO y F. SÁNCHEZ; *Prog. React. Kinet. Mech.*, 25, 371 (2000) (y trabajos allí citados).
- 41) J. A. IMONIGIE y D. M. MACARTNEY; *Inorg. Chem.*, 32, 1007 (1993).
- 42) A. HARRIMAN, M. HISSLER, P. JOST, G. WIPFF y R. ZICSEL; *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 14 (1999).
- 43) a) M. R. ARKIN, E. D. A. STEMPEL, R. E. HOLMLIM, J. K. BARTON, A. HORMANN, E. J. C. OLSON y P. F. BARBARA; *Science*, 273, 475 (1996). b) M. CUSUMANO, M. L. DI PRIETO, A. GIANETTO, M. A. MESSINA y F. ROMANO; *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1914 (2001). c) K. E. ERKKILA, D. T. ODOM y J. K. BARTON; *Chem. Rev.*, 99, 2777 (1999). d) K. MÜLLER-DETHLEFS y P. HOBZA; *Chem. Soc.*, 123, 1 (2000). e) X. QU y J. B. CHAIRES; *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1 (2001).
- 44) F. SECCO, M. VENTURINI, M. LÓPEZ, P. PÉREZ, R. PRADO y F. SÁNCHEZ; *PCCP*, 3, 4412 (2001).
- 45) P. LÓPEZ y F. SÁNCHEZ; *J. Phys. Chem. B*, 105, 10523 (2001).
- 46) B. A. DE GRAFF y J. M. DEMAS; *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6169 (1980).
- 47) D. BURDINSKY, K. WIEGHARDT y S. STEENKEN; *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10781 (1999).
- 48) C. D. CLARK y M. Z. HOFFMAN; *Coord. Chem. Rev.*, 159, 359 (1997).

- 49) M. C. CARMONA, J. VELASCO-TOSCANO, E. DOBARGANES-GARCÍA, F. SÁNCHEZ-BURGOS; *Ann. Quím.*, **80**, 381 (1984).
- 50) M. S. MATAMOROS-FONTELA, P. PÉREZ, R. PRADO-GOTOR, R. DE LA VEGA y F. SÁNCHEZ; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 1452 (1997).
- 51) S. I. KLINK, H. KEIZER y F. J. M. C. VEGGEL; *Angew. Chem.*, **29**, 4319 (2000).
- 52) M. PUDLA; *J. Chem. Phys.*, **108**, 561 (1998).
- 53) B. M. HOFFMAN y M. A. RATNER; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6237 (1987).
- 54) R. BARCHINI, R. PORTEL; *J. Phys. Chem.*, **98**, 7899 (1994).
- 55) Y. OSAWA, Y. SHIMAZKI y S. AOYAGUI; *J. Electroanal. Chem.*, **114**, 235 (1980).
- 56) A. FARAZDEL, M. DUPUIS, E. CLEMENTI y A. AVIRAN; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4214 (1990).
- 57) F. SÁNCHEZ, M. LÓPEZ-LÓPEZ y P. PÉREZ-TEJEDA; *Langmuir*, **14**, 3762 (1998).
- 58) P. NETO-PONCE, F. SÁNCHEZ, F. PÉREZ, A. GARCÍA-SANTANA y P. PÉREZ; *Langmuir*, **17**, 980 (2001).
- 59) N. SUTIN en "Inorganic Reactions and Methods", editado por J. J. Zuckerman; VCH Publishers, Deerfield Beach 1986. Vol. 15, p. 40.
- 60) La primera sugerencia sobre la posibilidad de que el ADN se comportara como un conductor molecular fue formulada hace unos cuarenta años: D. D. Eley y D. I. T. Spivey; *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 411 (1962).
- 61) B. ARMITAGE; *Chem. Rev.*, **98**, 1171 (1998).
- 62) F. D. LEWIS, T. WU, Y. ZHAN, R. L. LETSINGER, S. R. GREENFIELD y M. R. WASILIEWSKI; *SCIENCE*, **227**, 673 (1997).
- 63) E. J. C. OLSON, D. HU, A. HORMANN, A. M. JONKMAN, M. R. ARKIN, E. D. A. STAMP, J. K. BARTON y P. F. BARBARA; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11458 (1997).
- 64) C. J. BORROWS y J. G. MULLER; *Chem. Rev.*, **98**, 1109 (1998).
- 65) F. D. LEWIS, R. L. LETSINGER y M. R. WASIELEWSKI; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 159 (2001).
- 66) N. J. TURRO y J. BARTON; *J. Biol. Inorg. Chem.*, **3**, 201 (1998).
- 67) S. J. GOULD; "Ever Since Darwin. Reflections in Natural History". W. W. Norton, New York, 1997, p. 91.
- 68) G. CIAMICIAN; *Science*, **36**, 385 (1912).
- 69) D. GUST, T. A. MOORE y A. L. MOORE; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 40 (2001).
- 70) D. KUCIASKAS, P. A. LIDDEL, S. LIN, S. STON, A. L. MOORE, T. A. MOORE y D. GUST; *J. Phys. Chem.*, **104**, 1407 (2000).
- 71) D. KUCIASKAS, P. A. LIDDEL, T. A. MOORE, A. L. MOORE y D. GUST; *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10880 (1998).
- 72) S. HAMMES-SCHIFFER; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 273 (2001).
- 73) a) R. I. CUKLER y D. J. NOCERA; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 337 (1992). b) R. I. CUKIER; *J. Phys. Chem.*, **100**, 15428 (1996).
- 74) a) A. V. SOUDACKOV y S. HAMMES-SCHIFFER; *J. Chem. Phys.*, **111**, 4672 (1999). b) A. V. SOUDACKOV y S. HAMMES-SCHIFFER; *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10598 (1999). c) A. V. SOUDACKOV y S. HAMMES-SCHIFFER; *J. Chem. Phys.*, **113**, 2385 (2000). d) H. DECORNEZ y S. HAMMES-SCHIFFER; *J. Phys. Chem.*, **104**, 9370 (2000).
- 75) Y. Z. HU, S. TSUKIJI, S. SHINKAI, S. OISHI y H. HAMACHI; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 241 (2000).
- 76) E. H. YONIMOTO, R. L. RILEY, Y. KIM, J. ATHERTON, R. M. SCHMEHL y T. E. MALLOUK; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8081 (1992).
- 77) J. E. ROGERS, S. J. WEISS y L. A. KELLY; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 427 (2000).
- 78) Z. R. LIA, K. H. HECKER y R. L. RILL; *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **14**, 331 (1996).
- 79) Y. HITOMIJ, T. HAYASHI, K. WADA, T. MIZUTANI, Y. HISAEDA y H. OGOSHI; *Angew. Chem.*, **40**, 1098 (2001).
- 80) F. M. MENGER y C. E. PORTNOY; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4698 (1967).

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL ILMO. SR. D. CARLOS GÓMEZ HERRERA

*Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 22 de octubre de 2002*

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmos. e Ilmos. Sres., Señoras y Señores:

Entre mis mayores satisfacciones en tiempos recientes figuran la elección del Prof. Dr. D. Francisco Sánchez Burgos para ocupar un sillón de esta Academia y mi designación para contestar, en nombre de la misma, a su discurso de ingreso.

Con el Prof. Sánchez Burgos me unen relaciones de amistad y compañerismo que se remontan al comienzo de los años 80. Gracias a su excelente formación científica, espíritu abierto y extraordinarias cualidades humanas encontré, cuando ya me quedaba poco tiempo de Profesor de Investigación en activo, la oportunidad para realizar un proyecto largo tiempo aplazado, la primera gran ilusión de mi vida científica concebida a mitad de los años 1940: investigar en colaboración con eminentes expertos en problemas fundamentales de la Química Física de medios acuosos e interfaciales. Esta oportunidad se ha cumplido plenamente.

Por ello, la gratitud que me une al nuevo Académico es muy grande y no es menor mi alegría al saber que nuestra colaboración se ampliará en el seno de la Corporación que nos acoge a los dos. Aunque no debo ni quiero silenciar estos sentimientos, espero que no me impidan exponer con la debida objetividad las razones que motivaron la incorporación del Prof. Sánchez Burgos a esta Real Academia, razones determinantes del importante enriquecimiento que para la misma supone la presencia del nuevo Académico.

Nace D. Francisco Sánchez Burgos en Sevilla, el 8 de diciembre de 1945. Su padre, el Profesor D. Diego Sánchez Acosta, mi excelente amigo y colaborador en la Cátedra de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Hispalense, desempeñada entonces por el Prof. Dr. D. Luis Bru Villaseca, representaba en los años 40 y 50 un fuerte pilar para las enseñanzas de Física y de Química en Sevilla, tanto a los alumnos universitarios como a los de Enseñanza Media. En el Instituto de la Grasa pedíamos a D. Diego que nos facilitase los nombres de las personas que al terminar sus estudios de Bachillerato estuviesen mejor preparadas para ocupar plazas de auxiliares de investigación; su elección siempre resultaba acertadísima.

Miembros de su familia materna, los Burgos, han desempeñado papeles de importancia en la vida profesional sevillana. Recuerdo con emoción a su tío Raimundo Burgos Rey, inolvidable compañero mío de estudios de bachillerato y universitarios.

Siempre en la Universidad de Sevilla, D. Francisco Sánchez Burgos inicia sus estudios de Licenciatura en Química en 1963. Comienza sus trabajos de investigación en 1965, siendo alumno de tercer curso, con el Prof. Dr. D. Francisco Pino, Catedrático de Análisis Químico, quien dirige su Tesina de Licenciatura, calificada con Premio Extraordinario en 1967.

En este mismo año D. Francisco Sánchez Burgos emprende los estudios de Licenciatura de Física. Por este motivo, en 1970 el Prof. Pino le recomienda que pase a trabajar en el Departamento de Química Física, dirigido por el Prof. Dr. D. Julián Rodríguez Velasco, queridísimo profesor mío del que conservo un recuerdo entrañable. El objetivo entonces de D. Julián era disponer de grupos de investigación en todas las ramas de la Química Física.

En 1971 D. Francisco Sánchez Burgos termina su Licenciatura en Física y un año después obtiene el Grado de Doctor en Química, con un trabajo sobre los efectos salinos en la cinética de la oxidación de ácido fórmico con ácido crómico, siendo su Tesis calificada de Sobresaliente "cum laude" y Premio Extraordinario.

Realiza estudios postdoctorales en París, en el Laboratoire d'Électrolyse del C.N.R.S, con la Profesora Baticle y el Profesor Bonnemai sobre Cinética Electrónica.

D. Francisco Sánchez Burgos, que ha dedicado toda su vida a la docencia y a la investigación con resultados a mi juicio inmejorables, obtiene plaza de Profesor Agregado en 1975, y en 1983 consigue Cátedra en el Departamento de Química Física. Mantiene contactos sólidos con grupos de investigación europeos importantes, tales como los de los profesores Indelli (Universidad de Bolonia), Sluyters (Universidad de Utrech), Blandamer y Burgess (Universidad de Leicester). Estos contactos se mantienen actualmente.

Desde 1985 dirige el grupo del Departamento que se ocupa de la línea de Cinética Química. En colaboración con decenas de grupos, españoles y foráneos, consolida líneas de investigación en todas las ramas de la Química Física, destacándose sus trabajos tanto en la citada línea como en Termodinámica Química, Espectroscopía, Electroquímica, Termodinámica Estadística, Fenómenos de Transporte, Química Analítica, Sistemas Microheterogéneos y Fotoquímica.

Los resultados de estas actividades del Prof. Sánchez Burgos han conducido a 144 publicaciones en revistas científicas, casi todas del más alto prestigio mundial, así como a 74 comunicaciones a Congresos, 20 Tesis Doctorales y 33 Tesinas de Licenciatura dirigidas. Ha conseguido 30 Ayudas a la investigación tanto nacionales como internacionales.

Al final de su discurso, el Prof. Sanchez Burgos se ha referido al trabajo de su equipo, durante diez años, para elaborar un modelo de reacción, análogo al conocido como de pseudofase, que refleje las características comunes de los procesos de transferencia de electrones en sistemas con geometría restringida. También ha informado sobre el reciente éxito en la consecución de este nuevo modelo.

Su excesiva modestia le ha impedido detallar esta importantísima labor, que un dictamen de referee de una revista internacional de máximo impacto califica textualmente "They have done a good job of presenting their case in a consistent manner. It is possible that this paper could stimulate even more research on the theoretical aspects of nano-scale phases that are so important in biology and the development of nanotechnology".

Por tratarse de uno de los temas fundamentales de la labor del Prof. Sánchez Burgos y su equipo, a continuación resumo los principales aspectos del mismo.

El modelo de pseudofase empleado en la interpretación de datos en sistemas micelares [1] entronca con el modelo de Langmuir para la catálisis heterogénea [2], con los de la catálisis enzimática [3] y con el de Olson y Simonson [4] para los efectos salinos.

El modelo de pseudofase, desarrollado inicialmente por Menger y Portnoy para procesos unimoleculares que tienen lugar en disoluciones micelares, puede aplicarse a otros sistemas y a procesos de molecularidad superior a uno.

Básicamente, para un proceso unimolecular, este modelo considera que un sistema micelar está formado por dos pseudofases: la pseudofase acuosa, que contiene fundamentalmente agua, y la pseudofase micelar, constituida por las micelas formadas cuando la concentración de tensioactivo supera la denominada "concentración micelar crítica".

Según este modelo, cuando al sistema micelar se añade un sustrato, este se reparte entre las dos pseudofases. En estado de equilibrio, el potencial químico del sustrato es el mismo en ambas, pero no lo es el potencial químico estándar formal. Como es bien sabido, este último es el que determina la constante de velocidad en una pseudofase dada, de acuerdo con la Teoría del Complejo Activado. Por consiguiente, la constante de velocidad será distinta para el soluto según se encuentre en la pseudofase acuosa o en la pseudofase micelar.

Esta variación está relacionada con la constante de equilibrio de reparto entre las dos pseudofases. Un valor mayor de esta constante, correspondiente a una mayor afinidad por la pseudofase micelar, implica un valor menor del potencial químico estándar formal.

El modelo de pseudofase determina la constante de velocidad experimental como un promedio estadístico de las correspondientes a una y otra pseudofases.

En 1995 el Prof. Sánchez Burgos y su equipo consideran que la ecuación del modelo de pseudofase es formalmente idéntica a la del modelo de Olson y Simonson para los efectos salinos. Esta última, de acuerdo con Scatchard [5], puede deducirse de la ecuación de Brönsted [6], que, a su vez, se obtiene a partir de la formulación de la Teoría del Complejo Activado, desarrollada posteriormente [7].

El Prof. Sánchez Burgos y su equipo estiman que la ecuación de Brönsted debería aplicarse a los sistemas micelares.

Sus investigaciones confirman esta estimación y ponen de relieve que, de hecho, la ecuación de Brönsted puede aplicarse en una diversidad de situaciones donde la ecuación del modelo de pseudofase de Menger y Portnoy [1] no resulta utilizable.

Para establecer comparaciones entre los parámetros característicos de ambos modelos, resulta necesario relacionar los coeficientes de actividad que aparecen en la ecuación de Brönsted con la constante de reparto que figura en la ecuación del modelo de pseudofase.

El Prof. Sánchez Burgos y su equipo consiguen establecer esta relación [8], aplicándola al estudio de una reacción bimolecular en presencia del tensioactivo catiónico cloruro de cetiltrimetilamonio (CTACl), en condiciones tales que los dos reactivos se adsorben en las micelas.

Debe destacarse que las ecuaciones establecidas por el Prof. Sánchez Burgos y su equipo pueden dar cuenta del “efecto dilución” previsto por Bunton y colaboradores [9]; de acuerdo con el cual, para reacciones de este tipo en sistemas micelares, es de prever que la constante de velocidad observada, es decir, la obtenida experimentalmente, pase por un máximo para una cierta concentración micelar.

Las ecuaciones establecidas por el Prof. Sánchez Burgos y su equipo están de acuerdo con las de Almagren *et al.* [10], correspondientes a las variaciones del potencial redox de ciertos pares de este tipo en sistemas micelares, así como con las ecuaciones de Ohsawa *et al.* [11].

También son compatibles con las ecuaciones obtenidas por Pelizzetti *et al.* [12], que relacionan las constantes de equilibrio de procesos redox en agua y en sistemas micelares.

De lo expuesto en los dos párrafos anteriores se deduce que las ecuaciones establecidas por el Prof. Sánchez Burgos y su equipo para los coeficientes de actividad en sistemas micelares parecen bien apoyadas por los datos experimentales.

Posteriormente, en una serie de trabajos, el Prof. Sánchez Burgos y su equipo han examinado con detalle las ecuaciones básicas del modelo de pseudofase, de forma que resulte posible extenderlas a una variedad de situaciones mayor de la prevista inicialmente.

Como ejemplo típico puede considerarse el siguiente: El modelo simple de pseudofase no resulta aplicable cuando el intervalo de concentraciones de tensioactivo en un sistema micelar es muy amplio. Esto se debe a que, en dicho modelo, va implícita la idea de que los parámetros estructurales de las micelas no cambian al variar la concentración. En la práctica no sucede así, pues, al variar la concentración, pueden aparecer cambios en el número de agregación (número de moléculas del tensioactivo que forman una micela) o en la forma de la micela (esférica, cilíndrica, discoidal, etc.).

El Prof. Sánchez Burgos y su equipo han propuesto ecuaciones que permiten tener en cuenta los cambios estructurales antes mencionados. Por ejemplo, en un estudio de los efectos micelares sobre la reacción entre un complejo de iones Fe(II) con aniones cianuro y acetonitrilo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{ACN}]^{3-}$ y un complejo de iones Co(III) con etilendiamina y pirazincarboxilato $[\text{Co}(\text{en})_2\text{PzCO}_2]^{2+}$, cuantifican los efectos, sobre la cinética, del potencial eléctrico en la interfase de las micelas. La incorporación de estos efectos en la ecuación del modelo de pseudofase simple permite extender el campo de aplicación del modelo [13], [14].

Más recientemente, el Prof. Sánchez Burgos y su equipo han comprobado la aplicación del modelo de pseudofase en reacciones donde participan estados excitados de los reactivos. En un trabajo sobre la reacción de oxidación con persulfato del complejo de rutenio(II) con bipyridilo $[\text{Ru}(\text{by})_3]^{2+}$, introducen un nuevo parámetro en la ecuación, un coeficiente de reparto, que no se había usado con anterioridad y que permite establecer, sin ambigüedad, el significado de las constantes de velocidad que aparecen en el modelo de pseudofase para procesos de segundo orden. También han establecido la relación de dicho parámetro con las constantes de equilibrio que figuran en este último modelo.

En un trabajo posterior donde participan los mismos reactivos, el Prof. Sánchez Burgos y su equipo han incorporado los efectos de los monómeros y desarrollado una ecuación única, no existente en la bibliografía, que permite explicar el conjunto de los resultados experimentales desde la región premicelar hasta bien entrada la región micelar [15]. La incorporación de la región premicelar se ha efectuado teniendo en cuenta el carácter anticooperativo de la unión entre un reactivo (el complejo de rutenio) y el monómero del tensioactivo. La incorporación de este carácter al modelo de pseudofase ha permitido aplicarlo a los estudios correspondientes a la influencia del ADN sobre la cinética de dos procesos de transferencia de electrones.

La extensión del modelo de pseudofase realizada sobre la base de las ideas anteriores ha permitido aplicar dicho modelo a una gran variedad de situaciones de geometría restringida, que van desde la encapsulación de los reactivos por ciclodextrinas hasta sus interacciones con ADN, dendrímeros, microemulsiones y micelas iónicas [16].

El Prof. Sánchez Burgos y su equipo también han utilizado otra forma de proceder en relación con los sistemas de geometría restringida. Ha consistido en el diseño de reactivos modelo utilizables para obtener los parámetros de energía libre que caracterizan a los procesos de transferencia de electrones (energías libres de reacción y de reorganización, componentes de la energía libre de activación). Las técnicas aplicables en medios homogéneos no son adecuadas para medios microheterogéneos, por existir en estos últimos contribuciones de procesos de difusión mutua no cuantificables.

La energía libre de reacción puede estimarse en transferencias intramoleculares de electrones, libres de efectos de difusión, a partir de los potenciales redox de los dos centros que participan en la transferencia del electrón.

La energía libre de reorganización puede obtenerse por dos procedimientos: 1º, a partir de la energía libre de activación en un experimento de transferencia térmica; 2º, a partir de la energía de transición en un experimento de transferencia óptica. El Prof. Sánchez Burgos y su equipo han empleado ambos procedimientos.

El primer procedimiento se ha empleado en un estudio con un complejo binuclear Fe(II)/Co(III) [17] donde se puso a punto un método de tipo espectroscópico para determinar potenciales redox [18], [19], porque los métodos tradicionales fallaban debido a la inestabilidad del complejo de cobalto, una vez reducido.

El segundo procedimiento se ha utilizado en un estudio de la influencia micelar sobre la velocidad de los procesos de transferencia de electrones. Un resultado notable de este estudio es demostrar que el efecto del campo eléctrico micelar sobre los

reactivos incrementa la velocidad del proceso de transferencia en un factor de 10^8 . Se puso de relieve también que dicho campo podía provocar el paso de la región normal a la invertida [20], [21].

Sobre estos temas, el Prof. Sánchez Burgos y su equipo han publicado, entre 1993 y 2001, 20 artículos de investigación en revistas especializadas del mayor prestigio, tales como Chem. Phys.; Int. J. Chem. Kinet.; Langmuir; J. Chem. Faraday Trans.; J. Phys. Chem.; J. Am. Chem. Soc.; etc. También ha redactado una puesta al día del mismo en la revista "Progress in Reaction Kinetics and Mechanism" 25 (2000) 371-407, por encargo de la redacción de la misma.

Sin lugar a dudas, mi breve descripción de la labor del Prof. Sánchez Burgos y su equipo, en la elaboración de un modelo que refleje las características comunes de los procesos de transferencia de electrones en sistemas con geometría restringida, confirma lo manifestado por el referee antes citado: esta labor estimulará la investigación sobre aspectos teóricos de las nanofases, de tan gran importancia para la biología y la ciencia de materiales. Yo pienso que, al indiscutible éxito de la labor investigadora del Prof. Sánchez Burgos y su equipo, también ha contribuido la excelente faceta estética que aparece en la forma de presentar sus resultados.

En apoyo de este criterio quiero indicar que el astrofísico Mario Livio termina un libro suyo, editado en el año 2000, con la proclamación de su creencia en el valor estético como justificación última de la búsqueda científica enunciando un principio estético cosmológico, avalado por la historia de la ciencia y las opiniones de grandes científicos. Uno de estos, Subrahmanyan Chandrasekhar, manifiesta *"THE MEASURE OF THE SUCCESS OF A SCIENTIFIC THEORY IS, IN FACT, A MEASURE OF ITS AESTHETIC VALUE, SINCE IT IS A MEASURE OF THE EXTENT TO WHICH IT HAS INTRODUCED HARMONY IN WHAT WAS BEFORE CHAOS"*.

En opinión reciente de un ilustre profesor español, el Dr. Ramón Pascual, Catedrático de Física Teórica de la Universidad Autónoma de Barcelona, "el gran debate del inicio del siglo XXI está siendo si las famosas "partículas elementales", de las que no se conoce ninguna estructura, como los electrones, los quarks y los fotones, son partículas o más bien son vibraciones de pequeñas cuerdas, con lo que retornaríamos a un esquema pitagórico en el que las notas musicales eran las bases del universo".

Yo pienso: ¿Cuántas sinfonías, parecidas a las de Mozart, Schubert, Stravinsky o Cristóbal Halffter, estarán ocultas en los cambios de las vibraciones de las cuerdas producidas durante las transferencias de electrones que estudian el Prof. Sánchez Burgos y su equipo?

Podréis juzgarme "extraño", pero no tengo reparos en manifestar que los grandes desarrollos matemáticos de la termodinámica, la cinética y la química cuántica tienen para mí una belleza formal equiparable, dentro de lo posible, a la contemplación visual de obras maestras, tales como el Taj Mahal, la Venus de Milo y el Cristo de Port Lligat, a la lectura del "Quijote", o a la audición de los versos de Rubén Darío en su "Marcha triunfal", la interpretación de la romanza de la "gelida manina" que puso Puccini en su "Bohème", o el susurro del agua que llevó Falla a su obra "Noches en los Jardines de España".

Termino recordando que la toma de posesión de un nuevo miembro numerario es uno de los acontecimientos de mayor importancia para la vida de nuestra Academia. Su incorporación siempre trae consigo nuevas posibilidades para el cumplimiento de los fines fundamentales de la misma: fomentar, promover y difundir la Ciencia.

Esto se hace aún más evidente cuando en el nuevo académico se reúnen las cualidades humanas, la formación científica y la capacidad de contagiar entusiasmo por la investigación básica, presentes en quien hoy se nos incorpora oficialmente.

Querido amigo y compañero Francisco Sánchez Burgos, profesor e investigador sevillano cien por cien, bien venido a esta Real Academia que te recibe a la vez con justificado gozo y con la seguridad de los relevantes servicios que a ella vas a prestar.

Muchas gracias a todos por vuestra atención.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MENDER, F.M.; PORTNOY, C.E. "On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates". *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4698-4703.
- [2] LAIDLER, K.J. "Chemical Kinetics", Mc Graw Hill (1965) pp 267 y siguientes.
- [3] Ref. anterior, pp. 475 y siguientes.
- [4] OLSON, A.R.; SIMONSON, T.R. "Rates of Ionic Reactions in Aqueous Solutions". *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 1167-1173.
- [5] SCATCHARD, G. "Equilibria and Reaction Rates in Dilute Electrolyte Solutions". *Natl. Bur. Stand. U.S. Circular NE 524* (1953) 185-192.
- [6] BRÖNSTED, J.N. "Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit". *Z. Physik. Chem.* **102** (1922) 169-208.
- [7] LAIDLER, K.J. "Chemical Kinetics", Mc Graw Hill (1965) pp. 219 y siguientes.
- [8] MURIEL-DELGADO, F.; JIMÉNEZ, R.; GÓMEZ-HERRERA, C.; SÁNCHEZ, F. "Use of the Brönsted Equation in the Interpretation of Micellar Effects in Kinetics (II). Study of the Reaction $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-CNpy})]^{3-} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 4\text{-CNpy}$ in CTACl Micellar Solution". *Langmuir*, **15** (1999) 4344-4350.
- [9] BUNTON, C.A.; NOME, F.; QUINA, F.H.; ROMSTED, L.S. "Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces". *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 357-364.
- [10] ALMAGREN, M.; GRIESER, F.; THOMAS, J.K. "One-electron Redox Potentials and Rate of Electron Transfer in Aqueous Micellar Solutions. Partially Solubilized Quinones". *J. Phys. Chem.* **83** (1999) 3232-3236.
- [11] OHSAWA, Y.; SHIMAZKI, Y.; AOYAGUI, S. "The Half-wave Potential and Homogeneous Electron Transfer Rate Constant in Sodium Dodecylsulphate Micellar Solutions". *J. Electroanal. Chem.* **114** (1980) 235-246.
- [12] CARBONE, A.I.; CAVASINO, I.P.; SBRIZIOLO, PELIZZETTI, E. "Equilibrium and Kinetic Studies of Electron Transfer Reactions Involving Ferrocene and Cobalt(III) Complexes in Micellar Solutions". *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3578-3582.
- [13] PRADO-GOTOR, R.; JIMÉNEZ, R.; LÓPEZ, P.; GÓMEZ-HERRERA, C.; SÁNCHEZ, F. "Micellar Effects upon the Reaction between Acetonitrile Pentacyanoferrate(II) and Bis(Ethylenediamine) (2-pyrazine-carboxylate)Cobalt(III)". *Langmuir* **14** (1998) 1539-1543.
- [14] DE LA VEGA, R.; LÓPEZ-CORNEJO, P.; PÉREZ-TEJEDA, P.; SÁNCHEZ, A.; PRADO, R.; LÓPEZ, M.; SÁNCHEZ, F. "Influence of the Micellar Electric Field on Electron Transfer Processes (II): A Study of the $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ Reaction in SDS Micellar Solution Containing NaCl". *Langmuir* **16** (2000) 7986-7990.

- [15] LÓPEZ-CORNEJO, P.; DOMÍNGUEZ, M.; ROLDÁN, E.; MOZO, D.J.; SÁNCHEZ, P. "Kinetic Study of the Reaction $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in Solutions of Brij-35 at Premicellar and Micellar Concentrations". *Chem. Phys. Lett.* **352** (2002) 33-38.
- [16] LÓPEZ-CORNEJO, P.; PÉREZ, P.; GARCÍA, F.; DE LA VEGA, R.; SÁNCHEZ, F. "On the Use of Pseudophase Model in the Interpretation of Reactivity under Restricted Geometry Conditions. An Application to the Study of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Electron Transfer Reaction in Different Microheterogeneous Systems". *J. Am. Chem. Soc.* (en prensa).
- [17] PRADO-GOTOR, R.; JIMÉNEZ, R.; PÉREZ TEJEDA, P.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; SANCHEZ, F. "Electron Transfer Reactions in Micellar Systems: Separation of the True (Unimolecular) Electron Transfer Rate Constant in its Components". *Chem. Phys.* **262** (2001) 139-148.
- [18] SÁNCHEZ, F.; PÉREZ-TEJEDA, P.; PÉREZ, F.; LÓPEZ-LÓPEZ, M. "Procedure for the Determination of Redox Potentials of Chemically (and Electrochemically) Irreversible Inorganic Redox Couples from Spectroscopic Data". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3035-3039.
- [19] LÓPEZ-LÓPEZ, M.; PÉREZ-TEJEDA, P.; LÓPEZ-CORNEJO, P.; SÁNCHEZ, F. "Estimation of Electron Transfer Rate Constants by Static (Optical and Electrochemical) Measurements". *Chem. Phys.* **250** (1999) 321-334.
- [20] SÁNCHEZ, F.; LÓPEZ-LÓPEZ, M.; PÉREZ-TEJEDA, P. "Effect of the Micellar Electric Field on Electron Transfer Processes. A Study of the Metal-to-Metal Charge Transfer within the Binuclear Complex Pentaammineruthenium(III) (μ -Cyano)Pentacyanoruthenium(II) in Micellar Solutions of SDS and CTACl". *Langmuir* **14** (1998) 3762-3766.
- [21] NETO-PONCE, P.; SÁNCHEZ, F.; PÉREZ, F.; GARCÍA-SANTANA, A.; PÉREZ-TEJEDA, P. "Salt, Solvent and Micellar Effects on the Intervalence Transition within the Binuclear Complex Pentaammineruthenium-(III) (μ -Cyano)Pentacyanoiron(II). An Estimation of Rate Constant from Static (Optical and Electrochemical) Data". *Langmuir* **17** (2001) 980-987.