

EFEMÉRIDES

50 AÑOS DEL PREMIO NOBEL EN QUÍMICA DE 1967 POR ESTUDIOS DE REACCIONES QUÍMICAS “EXTREMADAMENTE RÁPIDAS”

En el año 1967 la Real Academia Sueca de Ciencias decidió conceder el Premio Nobel de Química a los investigadores Manfred Eigen, Ronald George Wreyford Norrish y George Porter, por sus estudios de reacciones químicas extremadamente rápidas, llevadas a efecto al perturbar el equilibrio por medio de pulsos muy cortos de energía. El premio se compartió de tal modo que se concedió una mitad a Eigen [1] y la otra mitad conjuntamente a Norrish [2] y a Porter [3].

Todos ellos habían llevado a cabo estudios experimentales que se adentraban en el mundo de los pasos elementales de las reacciones químicas. La trascendencia de sus trabajos estriba en que permitieron acceder a escalas de tiempo compatibles con reacciones tan rápidas que no se habían podido estudiar hasta ese momento con las técnicas tradicionales de la cinética química. Bien es cierto que para ello habían recurrido a métodos experimentales que en parte surgieron de la tecnología desarrollada en otros tiempos bélicos, ya fuese para el control de combustiones y explosiones, para fotografiar cohetes en vuelo o para detectar objetos mediante la propagación de ondas acústicas.

No obstante, conviene advertir que las reacciones que hace medio siglo se consideraron “extremadamente rápidas” por transcurrir dentro de la barrera del picosegundo ($1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$), ya no lo son tanto. Desde entonces, la escala de tiempo de las reacciones químicas medibles se ha ensanchado hasta alcanzar la frontera del femtosegundo ($1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$; 1 segundo contiene mil billones de femtosegundos). La diferencia es realmente significativa. Por tanto, al cumplirse el 50 aniversario de este Premio se dispone de una buena oportunidad para revisar la significación de los estudios que se realizaron en esa época, así como para valorar los avances posteriores en el conocimiento de la velocidad y los mecanismos de las reacciones químicas.

LOS PERSONAJES

En la época del Premio, Manfred Eigen (1927-) era investigador del Instituto Max Planck de Química Física de Göttingen, en la República Federal de Alemania, donde había desarrollado métodos experimentales innovadores para la cinética de las reacciones bioquímicas. Con ellos se abrió una nueva ventana para estudiar los detalles más finos de los mecanismos que rigen las reacciones químicas en general. Siguiendo una iniciativa suya, los Institutos de Química Física y de Espectroscopía se fusionaron en 1971 para constituir el Instituto Max Planck de Química Biofísica, de orientación multidisciplinar, donde prosiguió su labor investigadora dedicado a temas de vanguardia tales como la evolución molecular, los aspectos prácticos de la biotecnología evolutiva y el significado de la complejidad en muy diversos campos [4].



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Figura 1. Izquierda: Manfred Eigen. Derecha: Logotipo de la Sociedad Max Planck para la Promoción de la Ciencia, a la que pertenecía el Instituto de Química Física de Göttingen, donde Eigen desarrolló las investigaciones que le valieron el premio Nobel de Química de 1967. Entre otras muchas distinciones, esta organización ha recibido el premio Príncipe de Asturias de Cooperación internacional en 2013.

Por otra parte, Ronald G.W. Norrish (1897-1978) desarrolló prácticamente toda su actividad docente e investigadora como profesor de Química Física en la Universidad de Cambridge. Esta prestigiosa institución inglesa fue su alma mater y en su seno llegó a ser un pionero de la Fotoquímica, así como un experto en el mecanismo de las reacciones en cadena, tales como las que intervienen en los procesos de combustión. Sus conocimientos en estos campos, unidos a su extraordinaria energía y capacidad de trabajo, le permitieron desarrollar el método de fotólisis por destello (*flash photolysis*) para estudiar los detalles más finos del mecanismo de

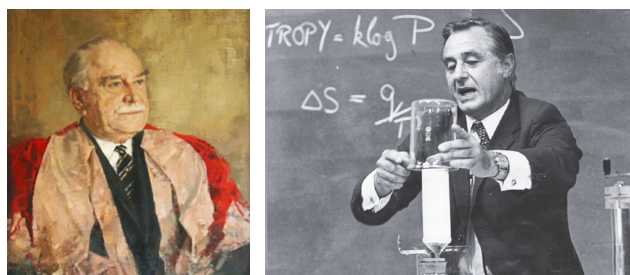


Figura 2. Izquierda: Ronald George Wreyford Norrish. Derecha: George Hornidge Porter.

reacciones rápidas en fase gaseosa, inducidas mediante pulsos de luz muy cortos e intensos, lo que le valió finalmente la concesión del Premio Nobel.

En cuanto a George H. Porter (1920–2002), realizó su labor investigadora en Cambridge, Sheffield, Londres y Leicester. Como alumno de Norrish consiguió obtener la evidencia experimental de que los radicales libres son especies intermedias de muy corta vida, cuya observación paso a paso revela el camino de las reacciones químicas. Con este objetivo contribuyó a desarrollar la técnica de fotólisis por destello, en gran parte con instrumentación de diseño propio construida en el taller de su laboratorio. Tras la concesión del Premio dedicó gran interés a la educación y divulgación científica, insistiendo especialmente en el uso creativo de la luz solar. En esta línea aplicó sus conocimientos de Fotoquímica al estudio de la fotosíntesis, que es tal vez la reacción química más importante de nuestro planeta y la más difícil de desentrañar [5]. Por sus méritos científicos recibió el título nobiliario de Lord Porter de Luddenham [6].

UNAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES CAPACES DE REVELAR EL MECANISMO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En general, las reacciones químicas evolucionan con mayor o menor rapidez desde un estado inicial en que sólo existen los reactivos, hasta un estado final caracterizado por un equilibrio entre reactivos y productos, tanto más desplazado en favor de éstos cuanto más favorecida esté la reacción. El camino concreto que lleva de uno a otro estado abarca la posible formación de compuestos intermedios más o menos efímeros, y recibe el nombre de “mecanismo”. Los métodos experimentales puestos a punto por Norrish y Porter se basan en inducir una reacción aplicando unos pulsos de luz muy rápidos, que además permiten seguir la evolución del proceso. Los métodos de Eigen se orientan más bien a perturbar

puntualmente el estado de equilibrio en que se encuentra una reacción dada, controlando el tiempo que tarda el sistema en recuperarlo de nuevo, que es la magnitud denominada “tiempo de relajación”. De un modo u otro resulta posible medir la velocidad de muchas reacciones químicas cuya evolución es tan rápida que no se puede seguir directamente con los medios clásicos. Además, la alta resolución temporal de los métodos utilizados permite identificar los pasos elementales que componen el mecanismo completo de los procesos estudiados, cuya sucesión determina la velocidad global con que se desarrollan.

Los procedimientos desarrollados por Eigen se suelen designar con el nombre conjunto de métodos de “relajación química”. El equilibrio inicial de la reacción se puede perturbar aplicando una señal mecánica tal como un cambio brusco de presión, que permite una resolución del orden de 1×10^{-6} s, o una señal eléctrica, tal como una alteración súbita de la intensidad del campo, que da una resolución mucho mayor, del orden de 1×10^{-10} s. También se puede provocar un cambio brusco de temperatura operando con medios mecánicos o eléctricos. Para observar la reacción que se produce hasta que se restablece de nuevo el equilibrio, que es lo que constituye propiamente la relajación química, se hace preciso un medio de detección suficientemente rápido. Los saltos electrónicos cumplen este objetivo. Por tanto, la instrumentación habitual en el laboratorio está compuesta por equipos ópticos o eléctricos tales como espectrofotómetros, fluorímetros y osciloscopios [1, 7, 8].

La escala de tiempo de los procesos propios de la Química y Bioquímica abarca el intervalo comprendido aproximadamente entre 10^2 s y 10^{-14} s [1, 9–11]. Con los métodos de relajación se puede cubrir el intervalo que va desde el microsegundo (1×10^{-6} s) a fracciones de nanosegundo (1×10^{-10} s), lo cual permite salvar el lapso entre las escalas de tiempo propias de la cinética clásica y de la espectroscopía molecular electrónica. Así se puede estudiar directamente la cinética de procesos químicos relativamente rápidos, tales como la disociación de la molécula de agua, la neutralización ácido–base, la formación y ruptura de enlaces de hidrógeno y los equilibrios entre tautómeros que implican la migración de protones, entre otros. En general, se trata de reacciones cuya velocidad global está condicionada por el reconocimiento inicial de las moléculas de los reactivos, que han de difundirse por el medio antes de contactar con éxito, tras lo cual puede ocurrir su interacción de mane-

ra casi instantánea. Por ello se dice que son reacciones “limitadas por la difusión” [8].

Por su parte, el método de fotólisis por destello desarrollado por Norrish y Porter se basa en excitar una muestra mediante pulsos luminosos procedentes de una lámpara de descarga de gran potencia. La energía procedente de estos pulsos, tan cortos e intensos como sea posible (típicamente del orden de milisegundos a microsegundos), rompe las moléculas de los compuestos iniciales en fragmentos más pequeños y más activos, tales como átomos, radicales libres y grupos excitados, que al encontrarse en alta proporción facilitan el estudio detallado del proceso que se desencadena a continuación. En principio, el método experimental es aplicable tanto a la mezcla inicial de reactivos como a la mezcla en equilibrio de reactivos y productos, ya sea en fase gaseosa o en disolución, a condición de que la duración de los pulsos sea inferior al tiempo de vida de los intermedios de la reacción, pues de lo contrario no se podrían detectar. Para ello se utiliza una instrumentación compuesta por un generador de pulsos, una lámpara, un contenedor para la reacción y un espectrógrafo que funciona como detector [2]. El objetivo experimental es obtener una colección de espectros de absorción consecutivos, resueltos dentro de la escala de tiempo empleada, que permiten identificar sin lugar a dudas las especies transitorias de la reacción investigada y desplegar su evolución paso a paso [3].

En principio, los métodos de fotólisis permiten cubrir un intervalo de tiempo desde milisegundos a microsegundos (1×10^{-3} - 1×10^{-6} s) si se utilizan lámparas, hasta nanosegundos a fracciones de picosegundos (1×10^{-9} - 1×10^{-13} s) si se utilizan láseres [3, 7].

CONSECUENCIAS

En procesos químicos complejos, la colección o “espectro” de tiempos de relajación que se determina experimentalmente permite obtener las constantes de velocidad de los pasos individuales que componen la reacción química global, aplicando el tratamiento matemático adecuado. Por tanto se puede reconstruir el mecanismo de cualquier proceso que transcurra mediante varias etapas, siempre que encajen dentro de una escala de tiempo compatible con las técnicas aplicadas. Las especies químicas que intervienen en este mecanismo se identifican convenientemente por los medios propios de la técnica utilizada.

En particular, los métodos de relajación se consideraron procedimientos idóneos para estudiar procesos bioquímicos, los cuales abarcan varias etapas intermedias que se ensamblan dentro de mecanismos de cierta complejidad, pero no soportan perturbaciones tan intensas como las que se suelen utilizar en la fotólisis. Se dedicó una especial atención a los procesos enzimáticos, por el evidente interés que presentan los detalles de su mecanismo de acción en relación con la interpretación molecular de muchos fenómenos biológicos [1, 10-11]. De modo similar se investigaron otros sistemas en los que el reconocimiento molecular se produce por medios no enzimáticos y que acaso correspondan a etapas más primitivas de la evolución biológica.

En cuanto a la fotólisis por destello, la sustitución de las lámparas iniciales por láseres permitió introducir la técnica de fotólisis por láser, que utiliza pulsos mucho más cortos y además más intensos. Mediante este refinamiento se consiguió rebasar la escala del picosegundo, accediendo a la nueva frontera del femtosegundo y extendiendo el uso de la técnica a la mayoría de los procesos químicos [7].

AVANCES Y PERSPECTIVAS

Tras el Premio reseñado se produjo una continuidad en los estudios de las etapas elementales de las reacciones químicas, y en particular de las reacciones rápidas, a fin de desplazar los límites de medición de las mismas hacia tiempos cada vez más cortos. Así, Hersbach, Lee y Polanyi recibieron el Premio Nobel de Química en 1986 por sus estudios teóricos y experimentales acerca de la dinámica de los procesos elementales de la Química. En 1999 Zewail recibió también el Premio Nobel de Química por sus estudios de los estados de transición de las reacciones químicas utilizando la espectroscopía de femtosegundo. Por este tipo de trabajos se le considera el padre de la Femtoquímica [9, 12]. Al desarrollar la técnica de estroboscopia con láser [13] permitió el estudio del mecanismo de las reacciones químicas con una resolución temporal tan detallada como si se rodasen a cámara lenta. En relación con ello, propuso que tan elevada resolución permitía localizar a los electrones como partículas clásicas bajo las condiciones adecuadas, superando así las limitaciones impuestas por el principio de Incertidumbre [14], lo que sin duda plantea un nuevo reto a nuestros conocimientos.

REFERENCIAS

- [1] Eigen, M.: *Immeasurably fast reactions*. Nobel Lecture, 1967.
- [2] Norrish, R.G.W.: *Some fast reactions in gases studied by flash photolysis and kinetic spectroscopy*. Nobel Lecture, 1967.
- [3] Porter, G.: *Flash photolysis and some of its applications*. Nobel Lecture, 1967.
- [4] Principalmente Eigen, M. y Winkler-Oswatitsch, R.: *Steps towards life. A perspective on evolution*. Oxford University Press, Oxford, 1992; Eigen, M.: *From strange simplicity to complex familiarity. A treatise on matter, information, life and thought*. Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [5] Porter, G. y Archer, M.D.: *Interdisciplinary Science Reviews*, 1, 119-143 (1976).
- [6] Phillips, D. y Barber, J., eds.: *The life and scientific legacy of George Porter*. Imperial College Press, London, 2006.
- [7] Robson-Wright, M.: *An introduction to chemical kinetics*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [8] Arnaut, L., Formosinho, S. y Burrows, H.: *Chemical kinetics. From molecular structure to chemical reactivity*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [9] Zewail, A.H.: *Journal of Physical Chemistry A*, 104, 5660-5694 (2000).
- [10] Gutfreund, H.: *Kinetics for the Life sciences. Receptors, transmitters and catalysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [11] Cornish-Bowden, A.: *Fundamentals of enzyme kinetics*. Wiley-Blackwell, Weinheim, 4ª edición, 2012
- [12] Zewail, A.H.: *Scientific American*, 262, 76-82 (1990).
- [13] Baskin, J.S. y Zewail, A.H.: *Journal of Chemical Education*, 78, 737-751 (2001).
- [14] Zewail, A.H.: *Nature*, 412, 279 (2001); *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 4371-4375 (2001).

Fernando Peral Fernández
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas