

ACIDEZ GEOMETRICA

He de confesar que siempre me ha crispado la explicación (oral o escrita) según la cual "el enlace iónico se origina por la *tendencia* de la entidad oxidante o electronegativa a coger un electrón (o más) y de la entidad reductora o electropositiva a perderlo (o perderlos)". Esto es falso y por muy didáctica que una falsedad sea es inadmisibile en el establecimiento de un concepto fundamental: **en ningún caso** (como con detalle volveré a comentar a continuación) la energía liberada en la formación del anión compensa la energía que debe aportarse para la formación del catión.

Una idea falsa tan ampliamente manejada ha de impedir interpretar con claridad ciertos fenómenos y el tema me volvió a desazonar hace algún tiempo de la mano de un aldehydo, el *retinal*, el compuesto estrella en mis explicaciones universitarias de la *isomería cis/trans*. En el brillante trabajo de Luecke *et al.* (1), se estudian experimentalmente los cambios estructurales en la bacteriorodopsina al funcionar como una bomba protónica "foto-accionada"; el desencadenante molecular que hace funcionar la bomba es el *cambio geométrico* del cromóforo retinal al fotoisomerizarse y pasar de la configuración *all-trans* a la configuración *13-cis*. Aclararé que la bacteriorodopsina es una proteína relativamente pequeña (26 kD) organizada en siete hélices transmembránicas y que "enterrado" en el interior del sistema hay un residuo de lisina (que tiene un grupo NH₂ libre) al que el aldehydo retinal se une a través de una base de Schiff (2).

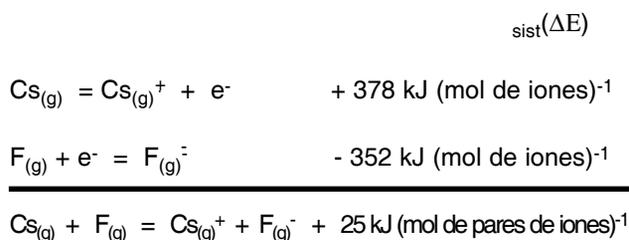
Independientemente de los detalles (obviamente fundamentales y sin los cuales cualquier otro comentario es pura especulación) ¿cuál es la base interpretativa global que justifica que una *simple perturbación geométrica* acabe elevando un protón a un potencial químico tan alto que le capacita para promover la formación de ATP a partir de ADP y P? Yo creo que estamos en uno de los temas en los que la falsa interpretación del enlace iónico no ayuda a (o, mejor, impide) encontrar una interpretación sencilla del fenómeno.



Dr. Josep Castells
Barcelona
jcastells@uoc.edu

ENLACE IONICO

El caso, diríamos casi límite, de la combinación del cesio (fuertemente electropositivo) con el fluor (fuertemente electronegativo) para dar la molécula-par iónico de fluoruro de cesio, puede servir para fijar ideas (4):

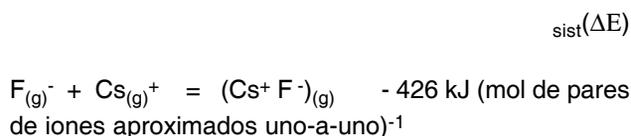


El proceso conjunto de formación del par de iones cesio y fluoruro es, pues, un proceso endoérgico.

Al considerar que ni la ionización del cesio está influenciada por la presencia del átomo de fluor, ni la anionización del fluor está influenciada por la presencia del átomo de cesio, se está presuponiendo (aunque no se haya afirmado explícitamente) que al comienzo del "experimento" ambos átomos estaban a distancia infinita (en términos atómicos) y que ambos procesos tienen lugar a distancia infinita: los iones formados, de distinto signo, están a distancia infinita y, al aproximarse liberarán energía. De acuerdo con las leyes de la electrostática, el balance energético U correspondiente a esta aproximación viene dado por

$$U = - \frac{N_A e^2}{(4\pi\epsilon_0) d_0} \quad (\text{mol de pares de iones aproximados uno-a-uno})^{-1}$$

En esta expresión, d_0 es la distancia de equilibrio en la molécula-par iónico considerada, distancia que en el caso del fluoruro de cesio la experiencia indica que es $d_0 = 327$ pm. Sustituyendo valores se encuentra:



Por tanto, el *balance energético* total en la formación de la molécula-par iónico es:

$$\text{sist}(\Delta E)$$



Es importante observar que la energía liberada por la *aproximación* de los iones compensa sobradamente la endoenergía del proceso global de ionización a partir de los átomos y hace que la formación, en fase vapor, de moléculas-par iónico sea un proceso fuertemente exoérgico. El sistema molécula-par iónico es *más estable* que los átomos aislados y esto, se expresa en otros términos diciendo que en la molécula-par iónico *hay* enlace químico.

En este punto -en particular con referencia a las dos últimas líneas- traicionaría mi permanente lucha por *un lenguaje químico correcto* si no añadiera: "Recuérdese que *en las condiciones ordinarias de la Química, exoenergía* equivale a *exotermicidad*; exotermicidad equivale a *aumento de la entropía de los alrededores*; y aumento de la entropía de los alrededores equivale a *aumento de la entropía del universo*". Y es por este aumento que el proceso tiene lugar, el sistema se designa "*estable*", etc., etc. (puestos a precisar, aun cabe indicar que debería hablarse de *entalpía* y no de energía si se trabaja a presión constante)

ESPECULACIÓN I: "DESENLACE" IÓNICO GEOMÉTRICO

Supongamos que, con recursos adecuados y aportando la energía que fuera necesaria, fuéramos capaces (o algún proceso natural fuera capaz) de forzar la separación de los iones de fluor y de cesio de la molécula-par iónico (que, inicialmente, están a una distancia de equilibrio de 327 pm). De acuerdo con lo explicado, al llegar a una separación de unos 1000 pm, el anión fluoruro pasaría su electrón al catión cesio y el *simple hecho de la separación geométrica* habría convertido una especie oxidativamente inerte (el anión fluoruro) en una especie oxidativamente fuerte (el átomo de fluor), ... frente a cualquier entidad ¡que se le pudiera acercar libremente! Lo mismo podríamos decir, en términos de reducción, del par Na^+/Na .

Extrapolación: Interpretación del intercambio ácido-base prótico, en medio no acuoso, como una variante del enlace iónico

El intercambio ácido-base prótico, en *medio no acuoso*, puede interpretarse como una variante del enlace iónico en la cual, en lugar de transferirse un electrón se transfiere un protón: prosiguiendo el paralelismo y considerando para simplificar que las dos especies iniciales sean eléctricamente neutras, hay un proceso exoérgico de protonización, en el que la Base B pasa a HB^+ , y un proceso endoérgico de desprotonización, en el que el ácido HA pasa a A^- ; la exoenergía de la protonización no compensa la endoenergía de la desprotonización

pero a causa de la *aproximación* del anión A^- y el catión HB^+ el proceso conjunto es exoérgico, tiene lugar, etc., etc.

ESPECULACIÓN 2: ACIDEZ Y BASICIDAD GEOMÉTRICA

Supongamos que en un medio proteico, en el que la movilidad de los iones está muy limitada, el anión A^- y el catión HB^+ están formando una molécula-par iónico y supongamos también que entre ellos hay una molécula acidicamente inerte cuya geometría permite la proximidad necesaria entre A^- y HB^+ para la existencia del sistema ácido-base; si la geometría de esta molécula varía bruscamente (por ejemplo, por la isomerización de un doble enlace *trans* a *cis*) y la variación tiene como consecuencia una separación tal entre A^- y HB^+ que la *energía de aproximación* no compensa la endoenergía del proceso estrictamente iónico (transferencia de H^+ de HA a B), H^+ volverá a A^- y el sistema final será HA y B. En otras palabras, el simple hecho de la separación habrá convertido una especie acidicamente inerte (el anión A^-) en una especie acidicamente fuerte (la molécula HA) ... *¡en frente de cualquier entidad básica que se le pueda acercar suficientemente!* Lo mismo podríamos repetir, en términos de basicidad, del par HB^+/B .

Yo creo que las anteriores consideraciones constituyen la *base conceptual mínima* para interpretar globalmente los resultados del espectacular estudio sobre la bacteriorodopsina.

Si se me permite introducir nuevos términos (cosa que a los autores nos apasiona), podríamos hablar de "acidez (y basicidad) de *origen geométrico* (simple aumento de distancia)".

Es probable que esté descubriendo el Mediterráneo y que todo lo que llevo dicho ya se haya dicho otras veces empleando palabras diferentes, pero no puedo evitar la fascinación que me producen este tipo de elucubraciones. Resumamos la situación: el retinal absorbe un fotón, un enlace pasa de *trans* a *cis*, y se desencadena una secuencia de "perturbaciones" geométricas que finalmente conducen a que en la superficie extracelular aparezcan unos "HA" capaces de protonar todo lo protonable. ¡El ADP y el P ya pueden reconvertirse en ATP! ¡Fantástico!

Y ahora me pregunto: ¿la acción proton-motora (teoría de Mitchell) de la cadena respiratoria, puede también interpretarse geoméricamente?

Nota. Hace unos años, al leer el artículo referenciado de Luecke *et al.*, redacté este trabajo con el objeto de insistir en unos sencillos conceptos que representan una constante en mi "ideario químico". Lo he re-encontrado hace poco, al poner en orden (¡una vez más!) mis papeles, y he pensado que quizá los nuevos *Anales* aceptarían una última aportación de un viejo colaborador. Veo que así ha sido. Agradezco la atención. El autor.

REFERENCIAS:

(1) H. Luecke, B. Schobert, H.-T. Richter, J.-P. Cartailier, J. K. Lanyi, "Structural Changes in Bacteriorhodopsin During Ion Transport at 2 Angstrom Resolution", *Science*, **1999**, *286*, 255-260 (8 October). Véase también el comentario de la p. 252 titulado "Proton Pump Caught in the Act".

(2) Me resulta profundamente intrigante que el mismo sistema químico (base de Schiff entre el retinal y la lisina) exista en los pigmentos visuales (rodopsina) de las célu-

las eucariotas y que, como se sabe desde hace bastantes años (3), el primer paso en el acto de la visión sea la fotoisomerización, (en unos 200 femtosegundos!), del retinal 11-*cis* a retinal *all-trans*.

(3) R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *Science*, **1991**, *254*, 412- 415 (18 October)

(4) José Castells, "Química General", Editorial Alhambra, Madrid 1981, pág. 488.

edición 2005

PREMIOS CIDETEC

de Investigación Científica y
de Jóvenes Investigadores en Electroquímica

CIDETEC
Centro de Tecnología Electroquímica
Centro de Electroquímica Tecnológica

Organiza:
Grupo Especializado de Electroquímica
de la Real Sociedad Española de Química

Sr. Secretario del Jurado de los Premios CIDETEC 2005

CIDETEC

Ref. Premios CIDETEC

Parque Tecnológico de San Sebastián
Pº Miramón 196
20009 Donostia - San Sebastián

PLAZO DE PRESENTACIÓN:

La fecha límite de presentación de las candidaturas es el 30 de Enero de 2006.

FALLO DEL JURADO:

Se comunicará el 30 de Marzo de 2006.

ENTREGA DE PREMIOS:

Se entregarán coincidiendo con la celebración de la edición 2006 de la Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ.