

En cambio, la molécula TOPO al ser voluminosa evita un empaquetamiento compacto y, al tener poca afinidad por la superficie de la nanopartícula, favorece el intercambio de ligandos. Además, se encontró que con la relación 5:1 entre ligando y nanopartícula se forman nanopartículas de óxido de hierro estables de un tamaño adecuado.

Una vez transferidas a fase acuosa, la estabilidad de las nanopartículas de óxido de hierro se debe a repulsiones electrostáticas entre nanopartículas ya que los grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ libres de las moléculas añadidas proporcionan carga y repulsiones estéricas entre las cadenas poliméricas. En el caso del glutatión, que presenta ambos grupos funcionales, se observa que los grupos $-\text{NH}_2$ se adsorben preferentemente en la superficie debido a la mayor afinidad de enlace comparada con los grupos $-\text{COOH}$. En este caso, los grupos $-\text{SH}$ entre cadenas adyacentes forman enlaces disulfuro que otorgan mayor estabilidad.

El estudio de la estabilidad de las nanopartículas a pH 5, 7 y 9 y en algunos buffers comúnmente utilizados en investigaciones biológicas como HEPES, MES y PBS indica que estas son estables a pH 7 y en HEPES y MES ($\text{pK}_a = 7,55$ y $6,15$, respectivamente). También se observa que el tamaño de las nanopartículas de óxido de hierro aumenta a pH 5 y 9, pero estas precipitan en PBS debido a la formación de puentes salinos con cationes divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}).

En términos generales, el comportamiento biológico de las nanopartículas de óxido de hierro depende de su tamaño, forma, polidispersidad, carga superficial y el tipo de agente estabilizante. Este comportamiento se ha tratado de optimizar en la investigación del grupo de Yuping Bao. Por ejemplo, al utilizar PAA como ligando se aumenta la estabilidad y biocompatibilidad

de las nanopartículas y se contribuye con la bioadhesión. La polietilimina, al ser un polímero catiónico, interactúa de forma no específica con el ADN, que posee carga negativa, y favorece la entrada en la célula (los compuestos con carga positiva interactúan mejor con las membranas biológicas y penetran más fácilmente al citosol).¹ El glutatión, por su parte, es un tripéptido que se oxida rompiendo enlaces disulfuro entre moléculas adyacentes lo cual les confiere mayor estabilidad a la vez que evita que radicales libres dañen las células.⁴

Hasta el momento, diferentes investigaciones han permitido obtener nanopartículas de óxido de hierro de gran estabilidad tanto en entornos orgánicos como acuosos. Sin embargo, para que este tipo de nanopartículas encuentre aplicación como sistema de liberación de fármacos o en diagnóstico de cáncer es importante que sean estables en agua, que posean tamaño uniforme y superficie apta para funcionalizar. Para lograr todo ello, son necesarias más investigaciones similares a las del grupo de Yupin Bao que permitan el control de los parámetros que afectan el proceso de intercambio de ligandos.

Bibliografía esencial

Xu, Y.; Qin, Y.; Palchoudhury, S.; Bao, Y. Water-soluble iron oxide nanoparticles with high stability and selective surface functionality. *Langmuir*, 2011, 27, 8990-8997

Completa tu información con recursos de la PUCP. Probablemente te interese:

Ozin, G. A. y Arsenault, A.N. *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2005.

Fotosistema II y fotosíntesis artificial: buscando una nueva alternativa energética

Con la elucidación de la estructura cristalina del Fotosistema II (PSII) se ha dado un paso importante en la búsqueda de nuevas alternativas de energía ambientalmente amigables. El intento de imitar la reacción que caracteriza a la fotosíntesis (para poder generar combustibles poco contaminantes), podría representar una nueva oportunidad en la reducción de nuestra dependencia de los combustibles fósiles.

Graciela Arismendi Romero*

* Graciela Arismendi es estudiante de la maestría de Química en la PUCP. Es licenciada en Química y trabaja como supervisora de control de calidad en la compañía BASF Construction Chemicals Perú S.A. (e-mail: graciela.arismendi@basf.com)

<http://revistas.pucp.edu.pe/quimica>

Considerado como uno de los diez mejores descubrimientos del 2011 por la prestigiosa revista científica *Science*, la elucidación de la estructura cristalina del núcleo del Fotosistema II, un complejo de proteínas sin el cual sería imposible concebir la vida tal como la conocemos hoy en día, podría mostrarnos un nuevo camino en la búsqueda de alternativas de energía limpia. Descubramos cómo.

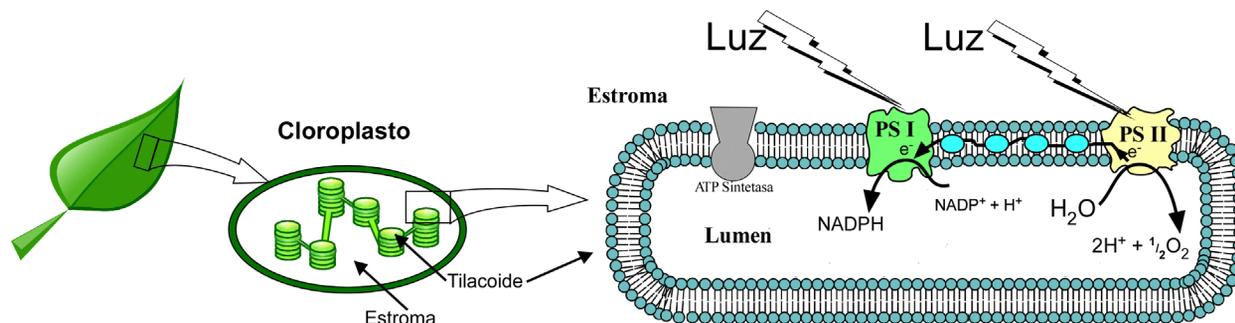


Figura 1.- Representación gráfica del proceso de conversión energética producido en las hojas de las plantas. Se muestra una ampliación de las membranas tilacoideas (en el interior de los cloroplastos de las células vegetales) en cuya superficie se encuentran los complejos proteicos (Fotosistemas I y II) responsables de absorber luz y empezar el ciclo de conversión de esa energía lumínica en energía química. (Elaboración propia. Hoja de de openclipart.org)

¿A qué denominamos Fotosistema II?

Se conoce como Fotosistema II (PSII, por sus siglas en inglés) al primer complejo de proteínas responsables de la fotosíntesis en todos los organismos fotosintéticos que utilizan oxígeno. En cierta medida, se puede considerar que el PSII es la base de la vida tal como la conocemos hoy en día, pues gracias a la fotosíntesis, las plantas fabrican su alimento y producen el oxígeno que respiramos.

Desde el colegio nos enseñan que el proceso de fotosíntesis consiste básicamente en la absorción de luz, agua y CO_2 para generar alimento suficiente (en forma de azúcares como glucosa) para el crecimiento y sobrevivencia de las plantas, según la reacción mostrada debajo:¹



Esta reacción implica la conversión de energía solar a energía química. Para ello, las plantas emplean dos complejos proteínicos localizados en las membranas tilacoideas de las hojas: el mencionado Fotosistema II (PSII) y el Fotosistema I (PSI), como se ve en la Figura 1. El primer paso se da en el PSII. Aquí, la energía solar divide dos moléculas de agua en cuatro iones hidronio (H^+), cuatro electrones y una molécula de oxígeno (O_2). El O_2 es eliminado como desecho (¡increíble!, desecho sin el cual no podríamos vivir), mientras que los protones y electrones son enviados al PSI, donde son empleados para la energización de la coenzima NADP^+ , que se convierte en NADPH , la cual, a su vez, participa en el proceso metabólico de la producción de los azúcares esenciales para las plantas.

Desde hace años se sabe que el fundamento del primer paso de la formación de oxígeno en el PSII se encuentra en su núcleo, formado por un cluster de átomos de manganeso. Resulta importante mencionar que este complejo proteico comparte casi el mismo núcleo en todos los organismos fotosintéticos –a pesar de los billones de años de evolución por los que se

ha pasado-. El primer acercamiento a la estructura atómica del PSII fue obtenido en el 2001, cuando investigadores alemanes obtuvieron un cristal con millones de copias del complejo y lo estudiaron por medio de difracción de rayos X con el fin de elucidar su arreglo atómico.² Esta técnica cristalográfica permite el mapeo de proteínas complejas con detalle atómico. Sin embargo, en aquel entonces, esto no fue posible debido a que la resolución disponible para la elucidación del PSII se encontraba entre 3,8 y 2,9 Å, lo cual daba lugar a mapas muy borrosos como para mostrar el ordenamiento atómico en el núcleo.

Los mapas han ido mejorando con los años y ha sido precisamente en 2011 cuando investigadores japoneses han logrado elucidar la estructura cristalina de la proteína con amplio detalle, exponiendo al mundo su núcleo constituido por átomos de manganeso, oxígeno y calcio.³ La imagen obtenida con una resolución de 1,9 Å reveló que estos átomos se encontraban formando un arreglo parecido a un cubo el cual presenta, además, una pequeña “cola” colgante en una de las aristas de esta figura geométrica (Figura 2).

La elucidación de esta estructura ha permitido identificar la existencia de átomos de oxígeno como puentes –oxo, uniendo a los átomos metálicos, los que a su vez se unen a los ligandos H_2O (los cuales podrían estar actuando como sustratos para la formación de oxígeno molecular). De aquí se puede desprender la importancia que tendría la llamada “cola” colgante, pues esta sería la responsable estructural de colocar a los átomos de oxígeno lo suficientemente cerca como para unirlos en forma de O_2 .

Ahora, si bien la elucidación de esta estructura nos ha permitido conocer (y entender) con mayor detalle el proceso de la fotosíntesis, no ha sido este precisamente el motivo por el que este novedoso descubrimiento ha sido considerado uno de los más relevantes del año. La clave se encuentra en las posibles aplicaciones que podría tener este descubrimiento en la producción de energía limpia.

1. Nelson, D. y Cox, M. “Lebninger principles of biochemistry”, 5ª ed. W. H. Freeman: Nueva York, 2008. Capítulo 9, p742-759.

2. Zouni, A. y col., *Nature*, 2001, 409, 739–743.

3. Y. Umena y col., *Nature*, 2011, 473, 55-60.

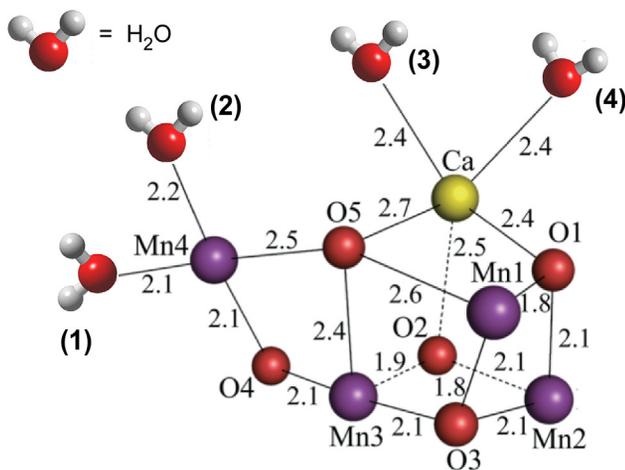


Figura 2.- Estructura cristalina del núcleo del PSII obtenida con una resolución de 1,9Å. Este núcleo se encuentra formado por el clúster Mn_4CaO_5 , junto con cuatro ligandos de agua, los cuales han sido numerados del 1 al 4. Se indican las distancias entre cada uno de los átomos en Å. (Adaptada con permiso de Macmillan Publishers Ltd: Nature, 2011, Vol 473, pp 55-60. © 2011).

Fotosíntesis artificial: ¿alternativa para una era de energía limpia?

No es un secreto que las sociedades modernas dependen casi exclusivamente de los combustibles fósiles para la generación de energía. En la actualidad, la población a nivel mundial consume energía a una tasa media de 700 millones de watts por persona y año, el 84% de los cuales provienen de los combustibles fósiles.⁴ Este alto consumo implica daños colaterales por la emisión de gases de efecto invernadero, con las consecuencias ya conocidas: cambio climático, acidificación de océanos, derrames de petróleo, etc.

Por esta razón, son diversas las investigaciones que se están realizando en los últimos años con la finalidad de hallar nuevas alternativas energéticas, menos contaminantes. Algunos ejemplos poco conocidos incluyen la producción de energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales, empleando celdas microbianas.⁵ Esta energía es producida a partir de la descomposición de diferentes sustancias presentes en el agua residual doméstica (tales como acetatos, lactatos y glucosa), empleando una celda de combustible microbiana de una cámara. Las aguas residuales también pueden emplearse como fuente de energía calorífica, a partir del calor específico de sus componentes.⁶ Esta energía puede ser capturada por bombas de calor de baja energía, lo que se ha vuelto una práctica común para la generación de calefacción en algunas zonas frías de Suecia.

- REN21. "Renewables 2011 Global Status Report". REN21 Secretariat, Paris, 2011. (acceso julio 2012).
- Liu, H. y col., *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 2281-2285.
- McCarty, P. y col., *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 7100-7106.
- R. F. Service, *Science*, 2011, 334, 925-927.

El problema principal de la mayor parte de las fuentes alternativas es el almacenamiento de la energía: ésta es difícil de almacenar a gran escala y debe ser consumida inmediatamente. Debido a ello, las investigaciones ahora se encuentran direccionadas al almacenamiento de energía eléctrica en forma de combustible: todo un reto para los científicos del presente siglo. Nuestro conocimiento actual solo nos ha permitido emplear los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica y ahora es necesario caminar en sentido inverso: la generación de combustibles a partir de una fuente de energía eléctrica renovable y barata, como la luz solar. En este sentido, el proceso de fotosíntesis resulta ser una fuente de inspiración inigualable.

El desarrollo de alternativas que permitan la producción de combustibles incluye las investigaciones para obtener metano (y otros hidrocarburos) a partir de la combinación de CO_2 con protones y electrones, o la de obtención de moléculas de oxígeno (O_2) e hidrógeno gaseoso (H_2) a partir de moléculas de agua.⁷ Esta última es interesante pues así el H_2 puede ser quemado en un motor o una celda de combustible donde el resultado de la reacción volvería ser agua y electricidad, sin contaminantes asociados.

Observando a las plantas, este proceso parece ser bastante sencillo, pues no se trataría más que de un movimiento de electrones. No obstante, las diversas investigaciones demuestran que lograr simular este proceso no es tarea fácil debido, principalmente, a las leyes que dicta la mecánica cuántica sobre la existencia de esta partícula fundamental.

Se puede considerar que un sistema de fotosíntesis artificial puede llegar a tener éxito si reúne las siguientes características:

- Debe ser capaz de absorber fotones. Con esta energía deberá crear electrones energizados (y, con ello, huecos debido a la vacancia del electrón) y dirigir estas cargas hacia los diferentes catalizadores para generar H_2 y O_2 .
- Debe ser rápido, económico y resistente.

Aun cuando son sólo dos los requisitos, estos resultan ser mucho más exigentes que los requerimientos establecidos para las celdas fotovoltaicas, que son sistemas limpios ya existentes, pero aún muy costosos y poco eficientes.

La simulación de la fotosíntesis para generar energía es un camino muy largo por recorrer pero, gracias al conocimiento de la estructura del núcleo del PSII, ahora hay más esperanzas de poder llegar al final del mismo.

Bibliografía esencial

- Umena, Y. Kawakami, K. Shen, J.-R. & Kamiya, N., "Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9Å," *Nature* 2011, 473, 55-60.
- R. F. Service, "Turning Over a New Leaf," *Science* 2011, 334, 925-927.
- Nelson, D. y Cox, M. Lehninger principles of biochemistry, 5ª ed. W. H. Freeman: Nueva York, 2008. Capítulo 9.