

DETERMINACION DE CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS DE CALCIO-2,2'-bipiridina PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN SISTEMAS DE FOTOSINTESIS II.

Jacqueline González González¹, José de Jesús Nezahualcóyotl Segoviano Garfías¹

RESUMEN

La reacción del rompimiento fotocatalítico del agua, ocurre de forma natural mediante la fotosíntesis que tiene lugar en plantas, algas y cianobacterias. El fotosistema II es el encargado de facilitar la reacción, ya que su centro de reacción se compone de un clúster metálico manganeso-calcio, conocido como complejo oxigénico (OEC). Utilizando como método de estudio a la espectrofotometría, en el presente trabajo, se plantea la posibilidad de evaluar la estabilidad en disolución de acetonitrilo de un complejo de calcio-2'2-bipiridina, que pueda funcionar como modelo electrónico parcial del clúster manganeso-calcio. El valor logarítmico de la constante de formación obtenida en las condiciones empleadas en este estudio es $\text{Log} K_{\text{f}} \pm 0.65$.

PALABRAS CLAVE

Fotosíntesis artificial, complejo oxigénico (OEC), 2'2-bipiridina, espectrofotometría, acetonitrilo.

¹ Departamento de Ingeniería Bioquímica, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato. Carretera Irapuato - Silao Kilómetro 12.5, C.P: 36821 Irapuato, Guanajuato. Teléfono: 4731147530

INTRODUCCIÓN

Una de las reacciones más importantes para los seres vivos es el proceso del rompimiento del agua en hidrógeno y oxígeno molecular por medio de luz (AMOUYAL 1995). El rompimiento fotocatalítico del agua ocurre de manera natural durante el proceso de la fotosíntesis (NAJAFPOUR 2011). El fotosistema II (PSII) es una enzima fotosintética, que cataliza la reacción donde se lleva a cabo el rompimiento del agua (BARBER 2008). En este sitio, la energía luz divide dos moléculas de agua en cuatro iones hidronio, cuatro electrones y una molécula de oxígeno (ARISMENDI ROMERO 2013). Un requisito esencial para la comprensión y posiblemente imitación de la reacción de disociación del agua del fotosistema II, es la elucidación de la estructura tridimensional de las subunidades macromoleculares que participan en el complejo oxigénico (OEC) (BARBER 2008). Este clúster consiste en un arreglo de manganeso tetranuclear, calcio y cloruro (VRETTOS, LIMBURG 2001). Datos obtenidos recientemente, apoyan la idea del papel importante que desempeña el calcio en el interior del complejo. Los posibles papeles que desempeñan el calcio en el OEC, son principalmente funcionales y estructurales, estos incluyen:

- (1) la asistencia en la deshidrogenación de los enlaces $\text{Mn-OH}_x\text{O}$
- (2) estabilización de cargas, al desarrollar cargas negativas en las especies oxo deshidratadas, que pueden estimular y/o prevenir la oxidación avanzada;
- (3) regulan el acceso de moléculas de agua a los sitios activos de Manganeso (REEDIJK and BOUWMAN 1999). Se ha reportado que el calcio puede ser reemplazado por cationes de tamaño similar, pero el sólo Sr^{2+} es capaz de mantener parcialmente la actividad, que desempeña el calcio.

En la estructura complejo oxigénico (EOC), el Ca tiene siete ligandos, tres con oxígeno, dos puentes carboxilato y dos moléculas de agua (NAJAFPOUR, RAHIMI 2012).

El hidrógeno molecular no está disponible en la Tierra en forma pura, sin embargo, existen métodos para su producción. Sin embargo uno de los que se cree que se pueden utilizar es el rompimiento fotocatalítico del agua, mediante una imitación de la tecnología de la naturaleza denominada fotosíntesis artificial. La imitación de la fotosíntesis se lleva a cabo por medio del desarrollo de complejos que imiten la estructura del clúster OEC (ARIFIN, MAJLAN 2012). En 1980, un complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ fue investigado ampliamente, por su posible aplicación potencial en la reacción del rompimiento del agua (KOBAYASHI, MASAKA 2010).

Desde el descubrimiento de la 2,2'-bipiridina en el siglo XIX, ha sido utilizada ampliamente para la formación de complejos con iones metálicos por sus propiedades quelatantes, debido a su estabilidad redox y facilidad de funcionalización (SCHUBERT ESCHBAUMER, 2002). La 2-2'-

bipiridina es un compuesto neutro y actúa como un fuerte aceptor π . La presencia de los anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π - π . Entre los factores que han destacado interés, debido a que se describe que los complejos metálicos con bipiridina presentan propiedades fotoquímicas de gran interés, que los hacen potencialmente adecuados para aplicaciones en la conversión de la energía solar (KAES, KATZ 2000).

En el presente trabajo, se reportan las constantes de formación del complejo calcio-2,2-bipiridina. Nuestro trabajo busca la identificación de las especies de calcio que absorben luz, cálculo de los valores de absorbancia molar y el diagrama de distribución de especies en disolución de acetonitrilo. La intención es evaluar si la absorbancia molar del complejo calcio-2'2-bipiridina pueda funcionar como modelo electrónico parcial del clúster manganeso-calcio.

Métodos y materiales

En la determinación de constantes de formación, se utiliza como disolvente el acetonitrilo grado HPLC (Tecsiquim), Nitrato de calcio tetrahidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 2,2'-bipiridina ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2$) (Sigma-Aldrich) de grado analítico, todos son de grado reactivo y se utilizaron sin purificación posterior.

Estudios de equilibrio espectrofotométricos: Todas las mediciones espectrales se realizan en un sistema de espectroscopia Cary UV, en una celda de cuarzo estándar con 1 cm de longitud óptica y 3 ml de volumen, una temperatura ambiental de 25 °C. La determinación de las constantes de formación se realiza mediante el refinamiento de los datos espectrofotométricos con el programa HypSpec. El intervalo espectral estudiado es de 200 nm a 300 nm.

Estudios de equilibrio de Ca-2'2-bipiridina: Se realizan dos experimentos A y B, en el experimento A se realizan dos disoluciones, una conteniendo nitrato de calcio tetrahidratado con concentración de 0.00016 M y una de 2,2-bipiridina con una concentración de 0.000250 M, en matraces de 25 ml. En un matraz de 10 ml, se coloca un volumen de 1 ml de calcio en el cual la concentración de calcio se mantiene constante para cada una de las 15 soluciones stock y un volumen de 0.1 ml hasta de 1.5 ml de 2,2-bipiridina para generar una concentración final de 0.0000538 M. Para el experimento B se realizaron dos disoluciones, una de nitrato de calcio tetrahidratado con concentración de 0.000237 M y una de 2,2-bipiridina con una concentración de 0.000358 M, en matraces de 25 ml. En un matraz de 10 ml, se toma un volumen de 1 ml de calcio en el cual la concentración de calcio se mantiene constante para cada una de las 14 de soluciones stock y un volumen de 0.1 ml hasta de 1.4 ml de 2,2-bipiridina con una concentración final de 0.00004 M.

DISCUSION DE RESULTADOS

Constantes de formación del complejo Ca-2'2-bipiridina

En la Figura 1a, se muestran los espectros electrónicos del experimento (A) en acetonitrilo (C_2H_3N) del complejo de calcio-2'2-bipiridina. Los espectros electrónicos del experimento (B) en acetonitrilo (C_2H_3N) del complejo de calcio-2'2-bipiridina se muestran en la figura 1b. Se puede observar que en ambos sistemas comienza a aparecer a baja concentración de ligante, un máximo de 280, y a medida que la concentración de 2,2'-bipiridina aumenta, se observa un efecto hipercrómico. Para la determinación de la constantes de formación, que corresponde al equilibrio de Ca^{2+} y 2'2-bipiridina, se realiza un procesamiento de todos los espectros obtenidos de los dos experimentos a concentraciones altas (B) y concentraciones bajas (A) de forma simultánea. Los valores de absorbancia observados en diferentes longitudes de onda se midieron a 25 °C, la determinación de la constante de formación, se logró utilizando el siguiente modelo:

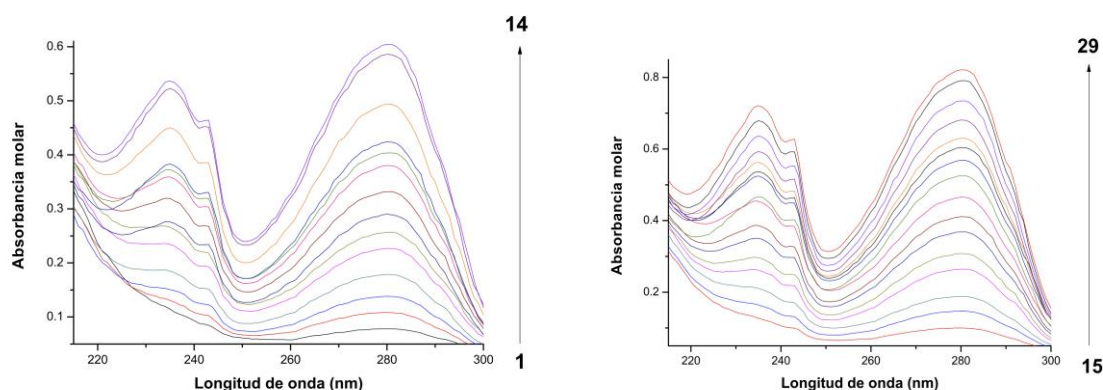


Fig. 1a. Espectros de absorción del sistema de Ca- 2'2-bipiridina en solución de acetonitrilo, para los espectros 1-14: $[Ca^{2+}] = 0.00001661$ M y 2'2-bipiridina: (1) 0.00000250; (2) 0.00000501; (3) 0.00000752; (4) 0.00001; (5) 0.0000125; (6) 0.0000150; (7) 0.0000175; (8) 0.0000200; (9) 0.0000225; (10) 0.0000250; (11) 0.0000275; (12) 0.0000300; (13) 0.0000376 (14) 0.0000401. Fig. 1b. Para los espectros 15-29: $[Ca^{2+}] = 0.0000237$ M y [2'2-bipiridina]: (15) 0.00000358; (16) 0.00000716; (17) 0.0000107; (18) 0.0000143; (19) 0.0000179; (20) 0.0000215; (21) 0.0000250; (22) 0.0000286; (23) 0.0000322; (24) 0.0000358; (25) 0.0000394; (26) 0.0000430; (27) 0.0000465; (28) 0.0000501; (29) 0.0000537.

Los valores logarítmicos de la constante de formación obtenida en las condiciones empleadas en este estudio y el resumen de los parámetros experimentales se presentan en la Tabla 1 usando el formato de TUCK (TUCK 1989).

Tabla 1. Parámetros experimentales para el sistema de Ca-2'2-bipiridina en acetonitrilo

Especies	Equilibrio	Log β
[Ca (bipy)] ²⁺	$\text{Ca}^{2+} + \text{Bipy} \rightleftharpoons [\text{Ca (bipy)}]^{2+}$	Log β = 7.19 $\pm$ 0.65
Composición de la disolución	[TL] Rango de 2.508 x10⁻⁰⁶ a 5.016x10⁻⁰⁵ mol L⁻¹ y de 3.584e-06 a 7.168 x10⁻⁰⁵ mol L⁻¹ [TM] Constante en 1.661x10⁻⁰⁵ mol L⁻¹ y 2.372 x10⁻⁰⁵ mol L⁻¹ Fuerza iónica, electrolito No utilizado Rango de pH No utilizado	
Método experimental	Valoración espectrofotométrica.	
Temperatura	25°C	
Número total de datos de los puntos	Formación de complejos de Ca: 29 puntos	
Método de cálculo	HYPESPEC	

Debido a que el refinamiento de los datos en el programa HypSpec aún está en proceso, las absorbancias molares presentadas en este estudio, son absorbancias molares preliminares. Un refinamiento mas a detalle puede cambiar ligeramente los valores que se están reportando aquí.

En la figura 2a, se muestra el espectro electrónico del complejo calculado de [Ca(bipy)]²⁺ en acetonitrilo, al igual que el espectro del calcio libre y de la 2'2-bipiridina libre. El espectro electrónico calculado del complejo [Ca (bipy)]²⁺ muestra un máximo de absorción a 280 nm, con una absorbancia molar de 16943 L mol⁻¹ cm⁻¹ mientras que para el espectro de la 2'2-bipiridina, se observa un máximo de absorción a 281 nm con una absorbancia molar de 14137 L mol⁻¹ cm⁻¹. En las figuras 1a y 1b no es posible apreciar desplazamientos en la longitud de onda de máxima de cada experimento, lo que puede estar relacionado con un inexistente cambio de geometría en el complejo. Se encuentra que solo existe una especie que absorbe luz y por tanto la formación del complejo mono. El diagrama de distribución de especies del sistema Ca-2,2'-bipiridina se muestra

en la Figura 2b. Una solución con concentración equimolar de calcio y 2,2'-bipiridina, para los experimentos a baja y alta concentración, tiene un abundancia de 18 % aproximadamente el cual corresponde al equimolar ca:bipy 1:1.05 del complejo Ca-2,2'-bipiridina, así como calcio libre con un 82 %. Pero en el equimolar ca:bipy 1:2.10, se observa que el complejo aumenta su abundancia al 30% aproximadamente y disminuye la abundancia del calcio libre a un 70 %.

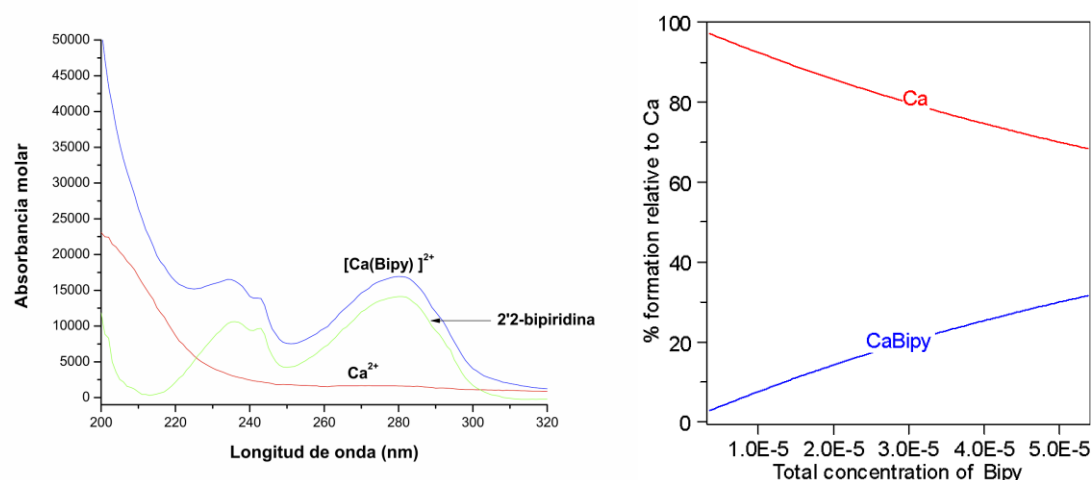


Fig. 2a) Concentraciones molares de los espectros calculados del sistema Ca-2'2-bipiridina:Ca²⁺; 2'2-bipiridina; [Ca (bipy)]²⁺ Fig 2 b): Diagrama de distribución de especies del sistema [Ca (bipy)]²⁺

En la Tabla 2, se muestra una revisión de constantes de equilibrio para el calcio-2,2'-bipiridina en diferentes disolventes y condiciones. N(C₂H₅)₄ClO

Tabla 2. Contantes de equilibrio calcio-2,2'- bipiridina en diferentes disolventes y condiciones.

Complejo	Log β , T(°C)	Fuerza iónica	Solvente	Método	Referencia
[Ca(bipy)] ²⁺	1.97, 25 °C	0.05 M N(C ₂ H ₅) ₄ ClO	Etanol	Espectrofotometría	(GHASEMI and SHAMSIPUR 1993)
		Perclorato de tetraetilamonio			

$[Ca(bipy)]^{2+}$	2.71, 25 °C	1.0 M Perclorato de tetraetilamonio	Acetonitrilo, acetona y metanol	Fluorimetria	(GHASEMI and SHAMSIPUR 1992)
$[Ca(bipy)_2]^{2+}$	4.81, 25 °C	1.0 M Perclorato de tetraetilamonio	Acetonitrilo, acetona y metanol	Fluorimetria	(GHASEMI and SHAMSIPUR 1992)

En el sistema propuesto, se muestra un efecto de transferencia de carga metal→ligando, este se presenta comúnmente en complejos de iones metálicos que tienen número de oxidación bajo y orbitales llenos o casi llenos, con ligantes que poseen orbitales π^* de baja energía como lo es la 2,2-bipiridina. La efectividad del acetonitrilo como donador de pares de electrones, es expresada por su número donador (14.1), el cual juega un papel importante en la solvatación de compuestos iónicos, se ha relacionado con las capacidades de disolventes para aceptar y donar pares de electrones. En comparación con los disolventes reportados que fueron utilizados en la determinación de constantes de formación ilustradas en la tabla 2, el acetonitrilo al tener un número donador inferior que el etanol, acetona y agua, tiene la capacidad de solvatar menos al metal permitiendo la unión del ligante al metal, esta capacidad es tomada en cuenta como un factor importante en la diferencia significativa entre las constantes obtenidas en estudios anteriores. Sin embargo aunque el complejo ha sido estudiado y se tienen constantes de formación reportadas, no se ha reportado constantes de formación del complejo utilizando acetonitrilo y en ausencia de la fuerza iónica.

CONCLUSIONES

En el presente estudio, no se utiliza la fuerza iónica debido a que puede ocasionar la precipitación en el sistema de calcio. En este estudio se evalúa la estabilidad en disolución de un complejo de calcio-2'2'-bipiridina, para comparar a este sistema al que posee naturaleza. Con la finalidad que pueda funcionar como modelo electrónico parcial del clúster manganeso-calcio. Se pretende realizar estudios análogos con diferentes ligantes como lo son 1,4-butanodiamina y 1,10-fenantrolina, y así evaluar al sistema que represente un modelo electrónico más adecuado al espectro del calcio presente en el clúster OEC.

REFERENCIA

- AMOUYAL, E. (1995). "Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 38(1&2): 249-276.
- ARIFIN, K., E. H. MAJLAN. (2012). "Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: A review." *International Journal of Hydrogen Energy* 37(4): 3066-3087.
- ARISMENDI ROMERO, G. (2013). Fotosistema II y fotosíntesis artificial: buscando una nueva alternativa energética.
- BARBER, J. (2008). "Crystal Structure of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II." *Inorganic Chemistry* 47(6): 1700-1710.
- GHASEMI, J. and M. SHAMSIPUR (1992). "Fluorimetric Study of Complexation of Alkali and Alkaline Earth Cations with 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridine and 8-Hydroxyquinoline in Nonaqueous Solvents." *Journal of Coordination Chemistry* 26(4): 337-344.
- GHASEMI, J. and M. SHAMSIPUR (1993). "Spectrophotometric study of complex formation between some alkali and alkaline earth cations and several conventional (N,N), (N,O) and (O,O) ligands in 95% ethanol." *Journal of Coordination Chemistry* 28(3-4): 231-236.
- KAES, C., A. KATZ. (2000). "Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2, 2'-bipyridine units." *Chemical Reviews* 100(10): 3553-3590.
- KOBAYASHI, M., S. MASAKA. (2010). "Syntheses, Characterization, and Photo-Hydrogen-Evolving Properties of Tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) Derivatives Tethered to an H₂-Evolving (2-phenylpyridinato) platinum (II) Unit." *Molecules* 15(7): 4908-4923.
- NAJAFPOUR, M. M. (2011). "Calcium-manganese oxides as structural and functional models for active site in oxygen evolving complex in photosystem II: Lessons from simple models." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 104(1&2): 111-117.
- NAJAFPOUR, M. M., F. RAHIMI. (2012). "Nano-sized manganese oxides as biomimetic catalysts for water oxidation in artificial photosynthesis: a review." *Journal of The Royal Society Interface* 9(75): 2383-2395.
- REEDIJK, J. and E. BOUWMAN (1999). *Bioinorganic Catalysis*, Taylor & Francis.
- TUCK, D. G. (1989). A proposal for the use of a standard format for the publication of stability constant measurements. *Pure and Applied Chemistry*. 61: 1161.
- VRETTOS, J. S., J. LIMBURG. (2001). "Mechanism of photosynthetic water oxidation: combining biophysical studies of photosystem II with inorganic model chemistry." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1503(1&2): 229-245.