

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MANGANESO (II)-DIAMINA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN SISTEMAS DE FOTOSÍNTESIS II

María de la Luz Pérez Arredondo¹ y José de Jesús Nezahualcóyotl Segoviano Garfias¹

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la estabilidad en disolución del complejo manganeso (II) –2,2'-bipiridina, con la intención de que pueda funcionar como modelo parcial del clúster oxigénico de manganeso-calcio con la intención de contribuir a la tecnología de generación de hidrógeno. Este complejo es el encargado del rompimiento fotocatalítico del agua. Se llevaron a cabo estudios espectrofotométricos de la especiación del sistema manganeso (II) – 2,2'-bipiridina en disolución con metanol, a 24°C. La determinación de las constantes de formación se realizó mediante el procesamiento y refinamiento de los datos espectrofotométricos obtenidos con ayuda del programa HypSpec. Las constantes de formación obtenidas para el sistema Mn (II) –2,2'-bipiridina son: $\log \beta_{110} = 6.99$ y $\log \beta_{120} = 12.99$.

PALABRAS CLAVE

Constante de formación, bipiridina, clúster oxigénico

¹ Departamento de Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico Superior de Irapuato. Carretera Irapuato – Silao Km.12.5. C.P: 36821. Irapuato, Gto. Teléfono: (473)1147530. jesus.nezahualcoyotl@itesi.edu.mx

INTRODUCCIÓN

El rompimiento fotocatalítico del agua en hidrógeno y oxígeno molecular es una de las reacciones más importantes para los seres vivos y es, potencialmente una de las maneras más prometedoras para la conversión fotoquímica y almacenamiento de energía solar. Lo cual, se plantea que es el punto de partida para una economía basada en la generación sustentable de hidrógeno (Najafpour 2011). El proceso de fotosíntesis consiste en la absorción de luz, agua y CO_2 para generar alimento en forma de azúcares, como glucosa, que funciona para el crecimiento y sobrevivencia de las plantas. Para este propósito, las plantas emplean dos complejos proteínicos localizados en las membranas tilacoides de las plantas, algas y cianobacterias; el Fotosistema II (PSII) y el Fotosistema I (PSI) (Zhang 2007; Barber 2008; Najafpour 2011; Arismendi Romero 2013). En el PSII la energía solar divide dos moléculas de agua en cuatro iones hidronio (H^+), cuatro electrones y una molécula de oxígeno (O_2). En el PSI se utilizan los protones y electrones para el ciclo de la coenzima NADP^+ , que se convierte en NADPH (Arismendi Romero 2013). La formación de oxígeno en el PSII se encuentra en el complejo oxigénico (oxygen-evolving complex, OEC) el cual es un cluster de una estructura oxo-conectada con cuatro átomos de Mn y un átomo de Ca, cuya fórmula empírica es $\text{Mn}_4\text{CaO}_x\text{Cl}(\text{HCO}_3)$ (Bruce, O'Hare.2010; Arismendi Romero 2013). Se han propuesto varias hipótesis sobre la formación del oxígeno por el OEC; los detalles del mecanismo catalítico de la oxidación del agua continúan siendo polémicos, debido a las incertidumbres de la estructura, la secuencia de los cambios de oxidación y el patrón de liberación de protones. Sin embargo, existe un consenso de que al menos dos estados **S** de transición ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ y $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$) involucran la oxidación del manganeso. Las transiciones $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$ y $\text{S}_3 \rightarrow \text{S}_4$ todavía son una controversia en cuanto a si ocurre una oxidación en el centro del metal o en el centro del ligante. La rápida oxidación del sustrato de las dos moléculas de agua ocurre en la transición $\text{S}_4 \rightarrow \text{S}_0$ (Najafpour 2011).

La generación de modelos de clústeres metálicos oxigénicos y el desarrollo de la fotosíntesis artificial, es un campo potencial de gran aplicación. Se han investigado diversos compuestos metálicos para su aplicación en la fotosíntesis artificial (Arifin, Majlan.2011). Uno de los oxidantes estudiados más importantes, en sistemas de oxidación en agua es el tris (2,2'-bipiridina) rutenio (III) ó $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^3$. (Arifin, Majlan.2011; Najafpour, Rahimi.2012).

Con el objetivo de imitar la estructura del OEC del PSII, se han sintetizado muchos compuestos de manganeso. Al ser ambientalmente amigable y de bajo costo, lo hace un buen candidato para su aplicación en la fotosíntesis artificial (Arifin, Majlan.2011; Najafpour 2011). Se han reportado pocos complejos de manganeso capaces de catalizar la oxidación del agua (Najafpour 2011; Najafpour, Rahimi.2012). Sin embargo, algunos óxidos de manganeso como catalizadores heterogéneos, muestran una actividad prometedora frente a la oxidación en agua en presencia de oxidantes de

transferencia no-oxo (Najafpour, Rahimi.2012). Algunos otros catalizadores han sido reportados como poseedores de capacidades para la oxidación del agua, sin embargo, se basan en metales de costo elevado y/o sales con efectos teratogénicos (Liu and Wang 2011).

El Mn(II), que es un d^5 , generalmente minimiza las repulsiones ligando-ligando mediante la formación de compuestos tetraédricos u octaédricos (Pfxoraro 1988). En los estados 2, 3 y 4 de oxidación, de manganeso se clasifica como un ácido de Lewis duro (Pfxoraro 1988; Miessler and Tarr 2004). Por lo tanto, forma los complejos más estables con bases de Lewis duros, tales como oxoaniones. Algunos oxoaniones biológicamente relevantes incluyen al carboxilato, fenolato, alcóxido e hidróxido. El cambio de ligantes en el manganeso esta regido por dos factores: el primero es el cambio en LFSE en la formación de las especies intermedias y el segundo es la energía necesaria para romper la interacción electrostática entre el metal y el donante. Se puede perder ligeramente la energía de estabilización. En mayor proporción se pierde cuando Mn (II) o Mn (III) forman complejos pentacoordinados(Pfxoraro 1988).

El ligante 2,2'-bipiridina es un compuesto neutro, usado como agente quelatante. Se comporta como ligante bidentado, y usualmente los complejos metálicos con bipiridina presentan propiedades fotoquímicas(Balboa Benavente 2007). En este trabajo se reportan las constantes de formación de los complejos de manganeso (II) con 2,2'-bipiridina en disolución de metanol, determinando las especies predominantes en este sistema. Así mismo se plantea evaluar la estabilidad de los complejos encontrados, para que puedan funcionar como modelo parcial del cluster manganeso-calcio. En la Tabla 1, se muestra una revisión de constantes de equilibrio para el manganeso (II) con 2,2'-bipiridina en diferentes disolventes y condiciones, determinadas por espectrofotometría, se discuten también, algunos aspectos relacionados con estos sistemas.

Tabla 1. Comparación de las constantes de estabilidad de complejos de manganeso (II) con 2,2'-bipiridina bajo varias condiciones determinadas por el metodo de espectrofotometria.

Complejo	Log β , temperatura,(°C)	Fuerza iónica/sal	Disolvente	Referencia
[Mn(Bpy)] ²⁺	2.5, 25°C	0.06 M NaClO ₄	DMSO (Dimetilsulfóxido)	(Abe and Wada 1987)
[Mn(Bpy)] ²⁺	2.73, 21°C	0.30M NaClO ₄	Agua	(Doss and Van Eldik 1982)
[Mn(Bpy)] ²⁺	3.1, 25°C	0.06M NaClO ₄	HMPA (hexametilfosfórico triamida)	(Abe and Wada 1981)
[Mn(Bpy)] ²⁺	2.57, 25°C	0.30M NaClO	Agua	(Hague and Martin 1974)
[Mn(Bpy)] ²⁺	2.5, 27°C	0.50M LiClO ₄	Agua	(Sone, Krumholz.1955)

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales. Se utilizó como disolvente al Metanol grado HPLC (Tecsiquim, Mexico), para la determinación de constantes de formación, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 2,2'-bipiridina (Sigma-Aldrich) grado reactivo, se utilizaron sin purificación posterior. Para las mediciones espectrales se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Cary 50.

Estudios de equilibrio espectrofotométricos. Todas las mediciones espectrales se realizan en una celda estándar de cuarzo con 1cm de longitud óptica y 3ml de volumen. La determinación de las constantes de formación se realiza mediante el refinamiento de los datos espectrofotométricos utilizando el programa HypSpec (Gans and Sabatini 2014). El intervalo de espectro estudiado es de 200 a 350 nm.

Estudios de equilibrio de manganeso (II)-2,2'-bipiridina. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando dos soluciones de concentraciones diferentes de 2,2'-bipiridina (0.00025 y 0.00035 M) y de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.00016 y 0.000216 M). La concentración de 2,2'-bipiridina se varía de 0.0000025 a 0.00005 M y de 0.0000035 a 0.00007 M, respectivamente, en cada experimento. La concentración de manganeso es constante en 0.000016 y 0.0000216 M, respectivamente, utilizando el método de Job modificado (Harris and Navarro 2007).

RESULTADOS

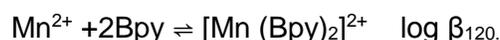
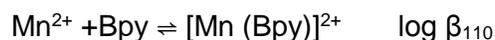
Constantes de formación del complejo manganeso (II) –2,2'-bipiridina

A pesar de que el sistema manganeso (II) –2,2'-bipiridina ha sido estudiado por el método de espectrofotometría en diversos disolventes como DMSO y HMPA (Tabla 1), hasta donde sabemos, no se ha reportado su constantes de formación en metanol. Las constantes obtenidas en este trabajo en disolución con metanol son mucho mayores que las de referencia, esto puede ser debido a que el metanol al tener un número donador menor que el DMSO y la HMPA, solvatará menos al metal permitiendo así una mejor unión del ligante al metal, aunque esto no se puede afirmar debido a que no se tienen las mismas condiciones entre un experimento y otro, puede ser tomado como alguno de los factores que influyen en el valor de las constantes.

Los espectros electrónicos obtenidos de las soluciones manganeso (II) –2,2'-bipiridina en metanol están disponibles en la figura 1-(a), (b). Para este sistema, se puede observar que un máximo a 232

nm y otro a 281 nm, comienzan a aparecer a baja concentración de ligante, y conforme la concentración de 2,2'-bipiridina aumenta, se observa un efecto hipercrómico.

La determinación de las constantes de formación β , corresponden al procesamiento de los espectros obtenidos en los dos experimentos a dos concentraciones diferentes de manera simultánea. Los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda se registraron a 24°C. Considerando que sólo se encontraron dos especies coloridas, además de Mn^{2+} y 2,2'-bipiridina, el cálculo de las constantes de formación se realiza utilizando el siguiente modelo:



Los valores logarítmicos de las constantes de formación y los parámetros experimentales son reportados en la Tabla 2 usando el formato TUCK, sugerido por la IUPAC (Tuck 1989). El espectro electrónico calculado para $[Mn(Bpy)]^{2+}$ y para $[Mn(Bpy)_2]^{2+}$ muestran una absorción máxima a 281 nm con $\epsilon = 19550 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\epsilon = 35296 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (Figura 2-(a)).

Tabla 2. Parámetros experimentales para el sistema manganeso (II) 2,2'-bipiridina.

Composición de la solución	[T _L] rango de 0.00000256 a 0.0000486, 0.00000348 a 0.0000661 mol L ⁻¹		
	[T _M] constante a 0.000016, 0.0000216 mol L ⁻¹		
	Fuerza iónica, electrólito	No usado	
	Rango de pH	No usado	
Método experimental	Espectrofotometría		
Temperatura	24°C		
Número total de puntos	Complejos de Mn : 35 espectros de la solución		
Método de calculación	HypSpec		
Especies	Equilibrio	Log β	σ
$[Mn(Bpy)]^{2+}$	$Mn^{2+} + Bpy \rightleftharpoons [Mn(Bpy)]^{2+}$	$\log \beta_{110} = 6.9 \pm 0.6$	0.018
$[Mn(Bpy)_2]^{2+}$	$Mn^{2+} + 2Bpy \rightleftharpoons [Mn(Bpy)_2]^{2+}$	$\log \beta_{120} = 12.9 \pm 0.5$	

Curvas de distribución de complejos manganeso (II) – 2,2'-bipiridina. El diagrama de especiación del sistema Mn (II) – 2,2'-bipiridina se muestra en la Figura 2- (b). Para una solución a concentración equimolar de manganeso (II) y 2,2'-bipiridina (a 0.000016 M o 0.0000216 M, para los experimentos a baja y alta concentración respectivamente), se tiene una abundancia aproximadamente de 47% del complejo $[Mn(Bpy)]^{2+}$. Pero si tienen dos equivalentes molares de 2,2'-bipiridina por manganeso se genera aproximadamente el 95% del complejo bis.

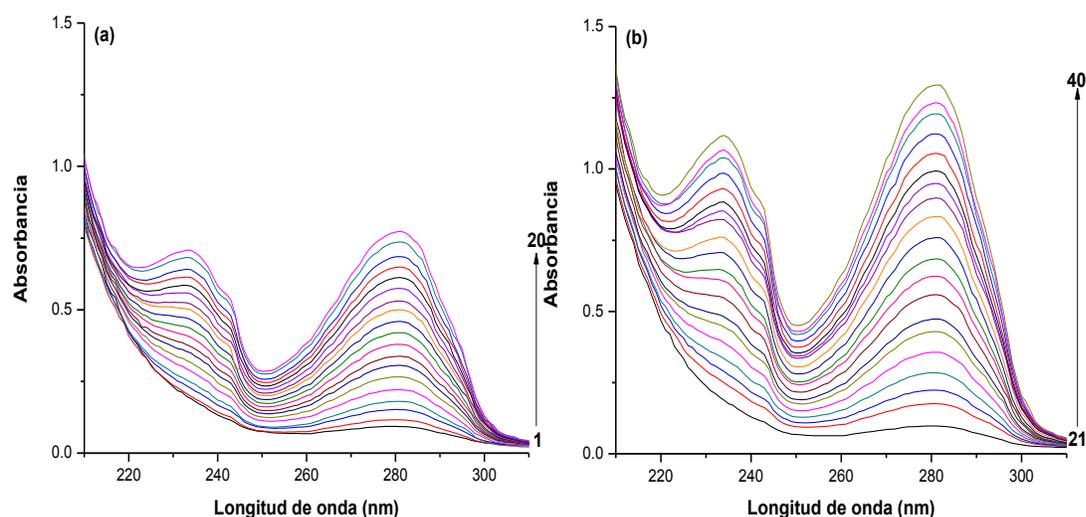


Figura 1. (a) Espectros de absorción del sistema manganeso (II) – 2, 2'- bipiridina en solución de metanol para los espectros del 1 al 20, $[Mn(II)] = 0.000016$ M y la concentración de 2, 2'- bipiridina (M): (1) 0.0000025; (2) 0.000005; (3) 0.0000075; (4) 0.00001; (5) 0.0000125; (6) 0.000015; (7) 0.0000175; (8) 0.00002; (9) 0.0000225; (10) 0.000025; (11) 0.0000275; (12) 0.00003; (13) 0.0000325; (14) 0.000035; (15) 0.0000375; (16) 0.00004; (17) 0.0000425; (18) 0.000045; (19) 0.0000475; (20) 0.00005. (b) Para los espectros del 21 al 40, $[Mn(II)] = 0.0000216$ y la concentración de 2, 2'- bipiridina (M): (21) 0.0000035; (22) 0.000007; (23) 0.0000105; (24) 0.000014; (25) 0.0000175; (26) 0.000021; (27) 0.0000245; (28) 0.000028; (29) 0.0000315; (30) 0.000035; (31) 0.0000385; (32) 0.000042; (33) 0.0000455; (34) 0.000049; (35) 0.0000525; (36) 0.000056; (37) 0.0000595; (38) 0.000063; (39) 0.0000665; (40) 0.00007.

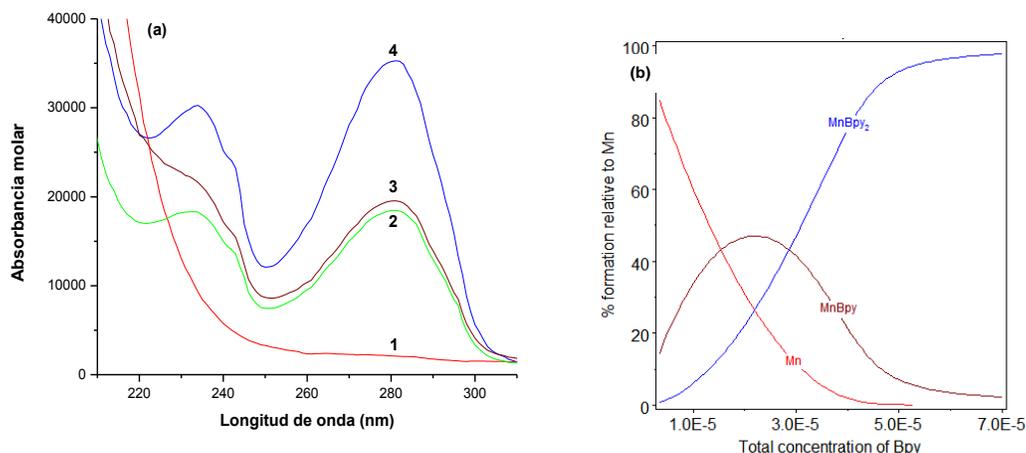


Figura 2. (a) Cálculos de los espectros electrónicos de los complejos manganeso (II) – 2, 2'- bipiridina en metanol. (1) Mn²⁺; (2) Bpy; (3) [Mn (Bpy)]²⁺; (4) [Mn (Bpy)₂]²⁺. (b) Curvas de formación de los complejos manganeso (II) – 2, 2'- bipiridina en metanol. [Mn]²⁺ = 0.0000216 M y 2, 2'- bipiridina para el intervalo de 0.0000035 a 0.00007 M.

CONCLUSIONES

Debido a que no se usó la fuerza iónica, las constantes de formación determinadas en este trabajo sólo se pueden utilizar cuando se compara con sistemas medidos en condiciones similares y debido a esto, los valores obtenidos aquí, no deben ser considerados como constantes de estabilidad termodinámica. Es necesario realizar estudios de estabilidad en disolución del complejo manganeso (II) – 2,2'-bipiridina con halógenos, para evaluar el comportamiento, la estabilidad y transferencia de carga del sistema, así como comparar espectralmente con el clúster manganeso-calcio para encontrar las similitudes y diferencias entre estos y así promover que el complejo manganeso (II) – 2,2'-bipiridina–pseudohalógeno forme parte de un modelo espectral del clúster manganeso–calcio.

REFERENCIAS

- ABE, Y. AND G. WADA (1981). "The Formation Constants and Configurations of the Complexes of Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with 2,2'-Bipyridine and of Co(II) with 2,2'-Terpyridine in Hexamethylphosphoric Triamide." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54(11): 3334-3339.
- ABE, Y. AND G. WADA (1987). "The Relationships between the Formation Constants of 2,2'-Bipyridine Metal(II) Complexes and the Donor Numbers of Solvents." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60(5): 1936-1938.
- ARIFIN, K., E. H. MAJLAN (2011). "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.
- BALBOA BENAVENTE, S. (2007). Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de alfa-hidroxicarboxilatos, Univ Santiago de Compostela.
- BARBER, J (2008). "Crystal Structure of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II." *Inorganic Chemistry* 47(6): 1700-1710.
- BRUCE, D. W., D. O'HARE. (2010). *Molecular Materials*, Wiley.
- DOSS, R. AND R. VAN ELDIK (1982). "High-pressure temperature-jump evidence for a mechanism for substitution reactions of manganese (II) in aqueous solution." *Inorganic Chemistry* 21(11): 4108-4109.
- GANS, P. AND A. SABATINI (2014). HypSpec Software para la determinación de constantes de equilibrio por datos espectrofotométricos.
- HAGUE, D. N. AND S. R. MARTIN (1974). "Kinetics of ternary complex formation between manganese (II) species and 2, 2'-bipyridine." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (3): 254-258.
- HARRIS, D. C. AND V. B. NAVARRO (2007). *Análisis químico cuantitativo*, Reverté.
- LIU, X. AND F. WANG (2011). "Transition metal complexes that catalyze oxygen formation from water: 1979 to 2010." *Coordination Chemistry Reviews* 256(11-12): 1115-1136.
- MIESSLER, G. L. AND D. A. TARR (2004). *Inorganic chemistry*, Rex Bookstore, Inc.
- 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(12): 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.
- PFXORARO, V. L. (1988). "Structural proposals for the manganese centers of the oxygen evolving complex: an inorganic chemist's perspective*." *Photochemistry and Photobiology* 48(2): 249-264.
- SONE, K. Z., P. KRUMHOLZ. (1955). "Studies on the Coordinate Bond. III. Absorption Spectra of Mono-dipyridyl and Mono-o-phenanthroline Complexes1." *Journal of the American Chemical Society* 77(3): 777-780.
- 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.
- ZHANG, C. (2007). "Low-barrier hydrogen bond plays key role in active photosystem II A new model for photosynthetic water oxidation." *Biochimica Biophysica Acta* 1767(6): 493-499.