

MODELADO ESPECTRAL DEL CLÚSTER METÁLICO DE FOTOSÍNTESIS OXIGÉNICA POR MEDIO DE COMPLEJOS DE MANGANESO CON 1,10-FENANTROLINA Y 2,2'-BIPIRIDINA

María de la Luz Pérez Arredondo (1), José de Jesús Nezahualcóyotl Segoviano Garfias (2)

1 Ingeniería Bioquímica, Instituto Tecnológico Superior de Irapuato | Dirección de correo electrónico: maluzpear@gmail.com

2 Departamento de Ciencias Ambientales, División de Ciencias de la Vida (DICIVA), Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: segovi@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se evalúa la estabilidad de complejos de manganeso(II) con 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina en metanol. Para esto se llevaron a cabo estudios espectrofotométricos a una temperatura de 25°C. La determinación de las constantes de formación β es obtenida usando el programa HypSpec mediante el procesamiento y refinamiento de los datos espectrofotométricos. El valor logarítmico de las constantes de formación obtenidas para Mn(II) con son: $\log\beta_{110} = 6.94$ y $\log\beta_{120} = 12.86$. También se presenta una comparación espectral de los complejos de manganeso(II)-1,10-fenantrolina, manganeso(II)-2,2'-bipiridina, *tris*(bipiridina)rutenio(II) y el complejo oxigénico del fotosistema II, permitiendo establecer el complejo con mayor acercamiento al espectro del clúster metálico en la fotosíntesis oxigénica para su posible funcionamiento como modelo parcial de este.

Abstract

In this work is reported the formation constant of manganese(II) with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline complex in methanol. A spectrophotometric study was carried on at 25°C. The determination of the formation constants β was obtained using the software HypSpec by processing and refining the spectrophotometric data. The logarithmic value of the formation constants obtained for Mn(II) with 1,10-phenanthroline are: $\log\beta_{110}=6.94$ and $\log\beta_{120}=12.86$. Also, a comparison is presented of the manganese(II)-1,10-phenanthroline, manganese(II)-2,2'-bipyridyl, *tris*(bipyridyl)ruthenium(II) complexes and the oxygen evolving complex of the photosystem II, allowing to establish the complex with spectral analogy of the metallic cluster in the oxygenic photosynthesis for its possible function like model partial of this.

Palabras Clave

Complejo; fenantrolina; clúster oxigénico.

INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de fotosíntesis en el fotosistema II se divide 2 moléculas de agua en 4 iones hidronio, 4 electrones y una molécula de O₂. La formación de O₂ se produce en el complejo oxigénico (OEC), el cual es un clúster de una estructura oxo-conectada con 4 átomos de Mn y uno de Ca [1]. Esta reacción es importante porque representa una relación con potencial de imitación para una generación sustentable de H₂ [2]. Por lo que se han investigado diversos compuestos metálicos para su posible aplicación en un proceso de fotosíntesis artificial [3], entre ellos se ha estudiado mucho el [Ru(bpy)₃]³⁺ [4]. Se han reportado pocos complejos de manganeso capaces de catalizar la oxidación del agua [2].

En este trabajo se reportan las constantes de formación de los complejos de Mn (II) con 1,10-fenatrolina en disolución de metanol y se discuten algunos aspectos relacionados con los sistemas de la tabla 1 y con el estudio previo con 2,2'-bipiridina, teniendo como propósito obtener un sistema que podría generar un espectro con máximos cercanos a 310 nm, la cual es la longitud de onda que muestra el sistema natural del OEC [5] y sistemas artificiales, como en el complejo [Ru(bpy)₃]³⁺ [6].

Tabla 1: Comparación de las constantes de estabilidad de complejos de mn(II) con en varias condiciones.

Método/ Disol.	Fuerza Iónica	°C	Log β ₁₁₀	Log β ₁₂₀	Log β ₁₃₀	Ref.
Cal./DMF	0.4M (C ₅ H ₅) ₄ NClO ₄	25	3.6	6.73	8.44	[7]
Cal./DMF	0.16M (C ₅ H ₅) ₄ NClO ₄	25	3.8	7	8.67	[7]
MC/Metan ol	0.2 M NaClO ₄	25	3.8	–	–	[8]
EV/Agua	0.1 KNO ₃	35	3.95	–	–	[9]
MC/DMF	0.2 NaClO ₄	19	3.89	–	–	[10]
Dis./Agua	0.1M KCl	25	4.5	8.65	12.7	[11]
EMF/Agua	0.1M KCl	25	3.5	7.75	9.75	[11]

* Cal.=calorimetría; MC= Métodos cinéticos; EV= Electrodo de vidrio; EMF= Métodos espectrofotométricos; Dis.= Distribución; DMF= N,N-dimethylformamida.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizó Metanol grado HPLC (Tecsiquim, Mexico), Mn(NO₃)₂·4H₂O, 1,10-fenatrolina (Sigma-Aldrich) grado reactivo, fueron utilizados sin purificación posterior. Para las mediciones espectrales se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Cary 50.

Mediciones físicas

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 β_{kjl} se realiza mediante el procesamiento y refinamiento de los datos espectrofotométricos a dos concentraciones utilizando el programa HypSpec [12]. El intervalo de espectro estudiado es de 200 a 350 nm.

Estudios de equilibrio Mn(II)–1,10-fenatrolina

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando dos soluciones de 1,10-fenatrolina (70 y 310 μM) y de Mn (NO₃)₂·4H₂O (48 y 11.1 μM). La concentración de 1,10-fenatrolina es variada de 1.4 a 14 μM y de 3.1 a 23 μM, en cada experimento. La concentración de Mn es constante en 4.8 y 1.11 μM, utilizando el método de Job modificado [13].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todas las determinaciones de equilibrio de este estudio no se utilizó la fuerza iónica debido puede ocasionar la precipitación temprana de los metales y proporciona una esfera iónica, que influye en la constante de estabilidad de complejos metálicos, encontrándose que la constante estabilidad disminuye conforme aumenta la concentración de la fuerza iónica [14].

Constantes de formación

Los espectros electrónicos obtenidos para el sistema Mn(II)–1,10-fenantrolina en metanol se muestran en la figura 1-(a), (b), observando un máximo a 225 nm y otro a 265 nm, que conforme la concentración de 1,10-fenantrolina es incrementada, estos máximos aumentan también en intensidad, generando un efecto hipercrómico. Los valores de absorbancia se midieron a 25°C. Considerando que sólo se encontraron dos especies coloridas, además de Mn²⁺ y 1,10-fenantrolina, el cálculo de las constantes de formación se realiza utilizando el siguiente modelo:

$$\text{Mn}^{2+} + \text{Phe} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{Phe})]^{2+} \quad \log \beta_{110}$$

$$\text{Mn}^{2+} + 2\text{Phe} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{Phe})_2]^{2+} \quad \log \beta_{120}$$

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 [15]. Los espectros electrónicos calculados para [Mn(Phe)]²⁺ y para [Mn(Phe)₂]²⁺ muestran una absorbancia máxima a 265 y a 225nm (Figura 2-(a)). Las constantes obtenidas en este trabajo en disolución de metanol son mucho mayores que las reportadas previamente (Tabla 1), esto puede deberse a factores como el método utilizado, el disolvente, así como las condiciones experimentales, cabe destacar que no se conoce ningún trabajo reportado sobre determinaciones de equilibrio en metanol puro.

Tabla 2: Parámetros experimentales para el sistema manganeso (II) -1,10-fenantrolina.

Composición de la solución	[T _L]rango de 1.4 a 14 μM, 3.1 a 23.3 μML ⁻¹		
	[T _M]constante a 4.8, 11.1 μML ⁻¹		
	Fuerza iónica, electrólito	No usado	
	Rango de pH	No usado	
Método experimental	Espectrofotometría		
Temperatura	25°C		
Número total de puntos	Complejos de Mn : 33 espectros de la solución		
Método de calculación	HypSpec		
Especies	Equilibrio	Logβ	σ
[Mn(Phe)] ²⁺	Mn ²⁺ +Phe⇌[Mn(Phe)] ²⁺	logβ ₁₁₀ = 6.94±0.08	0.005
[Mn(Phe) ₂] ²⁺	Mn ²⁺ +2Phe⇌[Mn(Phe) ₂] ²⁺	logβ ₁₂₀ = 12.86±0.1	

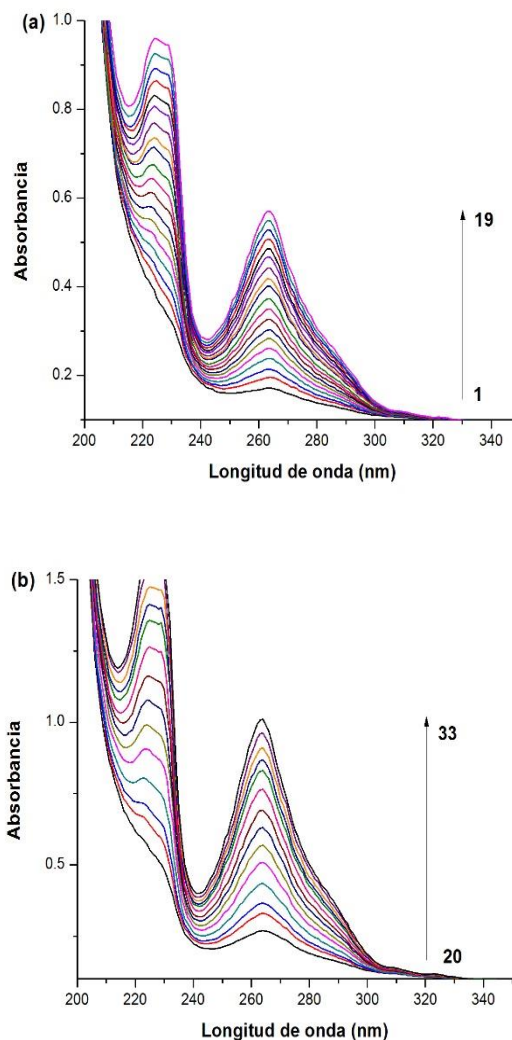


Figura 1. (a) Espectros de absorción del sistema Manganeso(II)-1,10-fenantrolina en disolución con metanol: Para los espectros del 1 al 19, [Mn(II)] = 48 μM y la concentración de 1,10-fenantrolina (μM): (1) 1.4; (2) 2; (3) 2.6; (4) 3.3; (5) 4; (6) 4.6; (7) 5.3; (8) 5.9; (9) 6.6; (10) 7.3; (11) 7.9; (12) 8.6; (13) 9.2; (14) 9.9; (15) 10.6; (16) 11.2; (17) 11.9; (18) 12.5; (19) 14. (b) Para los espectros del 20 al 33, [Mn(II)] = 11.1 μM y la concentración de 1,10-fenantrolina (μM): (20) 3.1; (21) 4.7; (22) 6.2; (23) 7.8; (24) 9.3; (25) 10.9; (26) 12.4; (27) 14; (28) 15.5; (29) 17.1; (30) 18.6; (31) 20.2; (32) 21.7; (33) 23.3.

Por otro lado la 1,10-fenantrolina actúa como una base fuerte con propiedades quelantes, además

de actuar como estabilizante redox por lo que se ha utilizado en la síntesis de complejos metálicos [16]. También se tiene que el Mn en sus estados de oxidación 2, 3 y 4 es clasificado como un ácido de Lewis duro, lo cual representa diversas ventajas para la interacción entre el metal y el ligante, aumentando la estabilidad de los complejos [17]. Estas características promueven un efecto de transferencia de carga metal→ligante, presentado normalmente en complejos de coordinación con iones metálicos como el Mn(II), con número de oxidación bajo y ligantes que actúan como donadores y orbitales π^* de bajo nivel de energía, como 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina. Los complejos de tienen absorbancias máximas a 235 y 280 nm y los de 2,2'-bipiridina, (de estudios realizados previamente [18]) muestran absorbancias máximas a 235 y 280 nm tienen un acercamiento a los valores que se tienen en la literatura para el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$; sin embargo al comparar con espectros del OEC, este tiene absorbancias máximas a longitudes de onda más largas.

Es de importancia comparar las constantes de formación del sistema Mn(II)-1,10-fenantrolina con los estudios realizados con 2,2'-bipiridina ($\beta_{110}=7.81$ and $\log \beta_{120} = 14.68$), debido a que si se considera el comportamiento aromático de 1,10-fenantrolina, esta es superior al de 2,2'-bipiridina, por lo que se esperaría un valor de constante más alto, sin embargo los resultados indican una conducta opuesta, por lo que se sugiere una relación con la flexibilidad rotacional de la 2,2'-bipiridina, que la 1,10-fenantrolina no podría poseer por su aromaticidad.

Curvas de distribución del sistema

El diagrama de especiación del sistema Mn(II)-1,10-fenantrolina se muestra en la Figura 2-(b). Para una solución a concentración equimolar de Mn(II) y 1,10-fenantrolina (a 4.8 u 11.1 μM , para los experimentos a dos concentraciones, alta y baja, respectivamente), se tiene una abundancia aproximadamente de 60% del complejo $[\text{Mn}(\text{Phe})]^{2+}$. Pero si se tienen dos equivalentes molares de 1,10-fenantrolina por manganeso se genera aproximadamente el 80% del complejo bis.

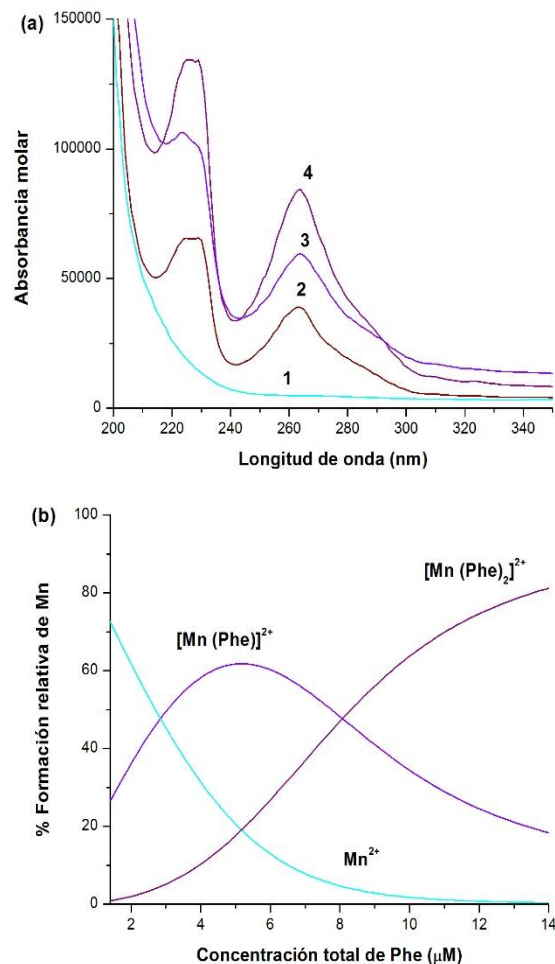


Figura 2. (a) Espectros electrónicos calculados de los complejos de Manganeso(II)-1,10-fenantrolina en metanol. (1) Mn^{2+} ; (2) Phe; (3) $[\text{Mn}(\text{Phe})]^{2+}$; (4) $[\text{Mn}(\text{Phe})_2]^{2+}$. (b) Curvas de formación de los complejos de Manganeso(II)-1, 10-fenantrolina en metanol. $[\text{Mn}]^{2+} = 48 \mu\text{M}$ y 1,10-fenantrolina en un rango de 1.4 a 14 μM .

CONCLUSIONES

El sistema presentado aunque tiene absorbancias molares mayores que el estudio con 2,2'-bipiridina, muestra que el complejo con 2,2'-bipiridina se acerca más a los valores de longitud de onda respecto al de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y el sistema natural, además de que tienen una constante de formación mayor que con 1,10-fenantrolina.

Para comprender más el comportamiento de los complejos con 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina y permitir proponer un modelo fotosintético cercano es necesario realizar diversos estudios para determinar su geometría, además de analizar su estabilidad, interacción y cambios espectrales en otros disolventes y con algunos pseudohalógenos.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría de Educación Pública (SEP) a través del programa PRODEP (SEP) por su apoyo económico en el proyecto "Equilibrios de formación de complejos de manganeso (II)-diamina para su aplicación en sistemas de fotosíntesis artificial", se les agradece su apoyo.

REFERENCIAS

1. Bruce, D.W., D. O'Hare, and R.I. Walton, *Molecular Materials*. 2010: Wiley.
2. Najafpour, M.M., 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*, 2011. 104: p. 111-117.
3. Arifin, K., et al., Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011. 37(4): p. 3066-3087.
4. Kobayashi, M., S. Masaoka, and K. Sakai, 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*. 2010 Jul 14;15(7):4908-23. doi: 10.3390/molecules15074908., 2010.
5. van Leeuwen, P., C. Heimann, and H. van Gorkom, Absorbance difference spectra of the S-state transitions in Photosystem II core particles. *Photosynthesis research*, 1993. 38(3): p. 323-330.
6. Montalti, M., et al., *Handbook of Photochemistry*, Third Edition. 2006: Taylor & Francis.
7. Komiya, M., S. Yoshida, and S.-i. Ishiguro, Ternary Complexation of Manganese(II) and Cadmium(II) with 1,10-Phenanthroline and Halide or Thiocyanato Ions in N,N-Dimethylformamide. *Journal of Solution Chemistry*, 2000. 29(2): p. 101-129.
8. Benton, D.J. and P. Moore, Rates of formation and dissociation of complexes of manganese(II) with the ligands 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyridine-5,5'-diolate in anhydrous methanol. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1973(4): p. 399-404.
9. Krishnamoorthy, C.R., S. Sunil, and K. Ramalingam, The effect of ligand donor atoms on ternary complex stability. *Polyhedron*, 1985. 4(8): p. 1451-1456.
10. Buck, D.M.W. and P. Moore, Rates of formation and dissociation, and the stability of some manganese(II) and zinc(II) complexes with bipyridyl-type ligands in dimethyl sulphoxide solution. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1976(7): p. 638-642.
11. Irving, H. and D.H. Mellor, 1962. The stability of metal complexes of 1,10-phenanthroline and its analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-bipyridyl. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1962(0): p. 5222-5237.
12. Gans, P. and A. Sabatini, *HypSpec 2014*. p. Software para la determinación de constantes de equilibrio por datos espectrofotométricos
13. Likussar, W., Computer approach to the continuous variations method for spectrophotometric determination of extraction and formation constants. *Analytical Chemistry*, 1973. 45(11): p. 1926-1931.
14. Zaid, A.A., et al., Effect of ionic strength on the stabilities of ciprofloxacin. *Metal complexes*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013. 17(1): p. 43-45.
15. Tuck, D.G., A proposal for the use of a standard format for the publication of stability constant measurements, in *Pure and Applied Chemistry*. 1989. p. 1161.
16. Basolo, F. and R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*. 1980: Reverta.
17. Miessler, G.L. and D.A. Tarr, *Inorganic chemistry*. 2004: Rex Bookstore, Inc.
18. Pérez-Arredondo, M.d.I.L. and J.J.N. Segoviano-Garfias, Determinación de constantes de formación de complejos de Mn(II)-diamina para su potencial aplicación en sistemas de fotosíntesis II. *Jóvenes Investigadores-Capítulo Gto.*, 2014.