

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO Mn(II)-NARINGINA

Ramón Farfán¹, José Molina¹, Rodrigo Silva², Sebastián Suarez² y Gustavo Céliz^{1,3}.

¹ Fac. de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta.

² Dto. Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, INQUIMAE-CONICET, CABA.

³ Instituto de Investigaciones para la Industria Química, INQUI (UNSa-CONICET). Av. Bolivia 5150 (A4408FVY), Salta, Argentina. Tel/Fax +54 387 4251006. E-mail: gceliz@unsa.edu.ar

1- INTRODUCCIÓN

Argentina es un importante productor mundial de cítricos, siendo el grupo de frutas más producido en el país. Tucumán, Salta, Jujuy y Catamarca concentran 66% de la producción nacional. Más de un 40% de la producción se industrializa para elaborar jugos, lo que deja miles de toneladas al año de desechos sólidos. Estos desechos contienen flavonoides que pueden aprovecharse económicamente. Los flavonoides son compuestos exclusivos del reino vegetal. Protegen a los organismos de agentes ambientales como los rayos UV, la polución ambiental y químicos exógenos. Actúan en plantas como antioxidantes, antimicrobianos, fotorreceptores, repelentes de insectos, atrayentes de polinizadores o presas, entre otras funciones [1, 2].

Dentro de las diferentes subclases de flavonoides, las flavanonas se presentan casi exclusivamente en frutas cítricas. Entre las más relevantes está naringina que se obtiene del pomelo. Se sospecha que los beneficios sobre la salud que poseen los flavonoides se debe a sus actividades antioxidantes y a la capacidad que poseen de quelar metales [3]. Más aun, se ha determinado que la actividad antioxidante real *in vivo* se debe tanto a la capacidad de neutralizar las especies radicalarias como la de eliminar los metales de transición que dan origen a las mismas (por ejemplo Fe⁺²) [4]. Además, se ha determinado que en general un complejo metal-flavonoide es más antioxidante que el grupo quelante sólo [5].

En este sentido, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la síntesis del complejo Mn-Naringina, caracterizarlo y estudiar en forma teórica alguna de sus propiedades moleculares con el doble propósito de ayudar a su caracterización estructural y a obtener indicadores moleculares que permitan conocer que influencias genera el metal sobre las propiedades del ligando.

2- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Naringina se extrajo de desechos de la industria cítrica de acuerdo al método descrito por Geronazzo *et al* [6] el cual consiste en extraer con soluciones hidroalcohólicas residuos de pomelo inmaduros. La naringina usada tiene 95 % de pureza, siendo las mayores impurezas agua, azúcares no reductores, y un residuo de calcinación de metales menor a 20 mg/ kg de naringina. El ion Manganeso (II) fue aportado desde una sal de acetato. Todas las demás drogas utilizadas fueron de grado analítico.

2.2 Síntesis

La síntesis consistió en mezclar los reactivos bajo agitación a 50 °C en relación molar Nar:Mn, 2:1, añadiendo el quelante al ion metálico. El sistema se dejó en digestión y luego el pH fue ajustado entre 7 y 8. Un precipitado amarillo pardo fue obtenido, el cual

se filtró, lavó y secó en estufa a 50 °C. Una vez seco, se lavó con acetona para eliminar cualquier vestigio del ligando.

2.3 Caracterización

La estequiometría del producto se determinó disgregando el complejo en medio ácido añadiendo gotas de HCl 6N a una suspensión acuosa del complejo hasta pH 2. Luego una fracción se analizó por absorción atómica para cuantificar el metal y otra se usó para cuantificar naringina por UV-Vis a 280 nm. El sólido fue caracterizado espectroscópicamente por UV-Vis en DMF en un equipo Beckman DU-520) e IR (espectrómetro GX-IPerkin Elmer con muestra en pastilla de KBr, en el rango de 4000 a 500 cm^{-1}). Finalmente se realizó un análisis térmico del producto por TGA y DSC (desde 25 a 400 °C).

2.4 Cálculos computacionales

La optimización de geometría y los cálculos de frecuencias vibraciones se hicieron mediante el programa ORCA versión 3.0.3, a través de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el funcional PW91 y el conjunto de funciones base cc-pVDZ.

3- RESULTADOS

3.1 Síntesis y determinación de la relación molar.

El proceso de síntesis fue sencillo y es escalable. La relación molar metal:ligando fueron contundentes asegurando una relación de 2 moléculas de quelante por átomo de ion central.

3.2 Caracterización espectroscópica

La Figura 1 las estructuras tentativas del complejo y los espectros de naringina y del sólido obtenido. Naringina presentó una banda con absorción máxima en 284 nm (Banda II) y una banda de menor intensidad a 326nm (Banda I). La banda II corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo A del ligando y la banda I a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo B. El espectro del producto presentó un aumento muy importante de la absorptividad de la Banda I, lo cual puede atribuirse a nuevas transferencias electrónicas ligando-ligando y al solapamiento con una tercera banda amplia y de baja intensidad con máximo en 385 nm, que desciende paulatinamente hasta llegar a cero a 450 nm. Esta banda, es exclusiva del complejo y puede relacionarse a transición metal-ligando.

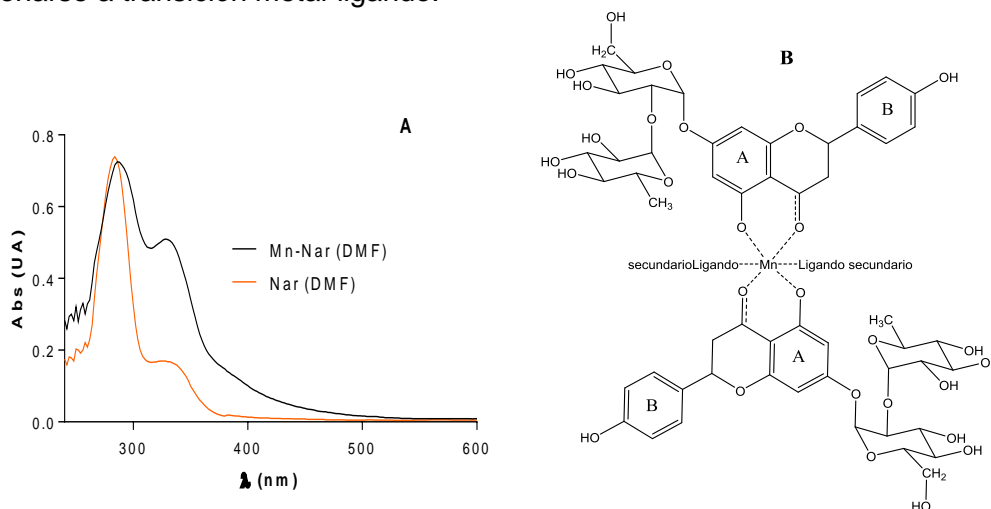


Figura 1. A- Espectros UV-Vis de naringina y del producto obtenido. Ambos disueltos en DMF. B- Estructura estimada para el complejo.

Los espectros IR son coherentes con los cambios inducidos por la coordinación con el metal, observándose un desplazamiento hacia frecuencias menores de la banda del grupo C=O. También se utilizan como referencia valores de frecuencias de los espectros IR del flavonoide puro y de productos obtenidos de la reacción NAR con Na y NAR con K. Los valores de frecuencias y las probables asignaciones de las bandas que se producen en el IR del compuesto se presentan en la Tabla 1.

La desaparición de la banda en la zona de los 1578 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C-OH en el ligando NAR y el desplazamiento hacia valores de frecuencias más bajos de la banda del grupo carbonilo es indicativo de que el grupo carbonilo de naringina se encuentra involucrado en la coordinación del metal.

Tabla N°1: Valores comparativos, experimentales (exp.) y teóricos(t) de frecuencias IR(cm-1)

| NAR (exp.) | Na | K | NAR(t) | NAR-Mn | Asignación |
|------------|------|------|---------------|--------|---------------------------|
| 1646 | 1637 | 1638 | 1653 | 1600 | Est.C=O |
| 1615 | 1600 | 1600 | 1621 | | |
| 1578 | | | 1582 | | Est. C-O-H |
| | | | | 1538 | Est. C-C |
| 1519 | 1541 | | 1541 | 1518 | Est. C-C y |
| | 1505 | | | | def.C=C _{anillo} |
| 1265 | 1263 | 1263 | 1279- 1206 | 1256 | Est.C-O _{Fen.} |

3.3 Análisis térmico

El análisis termogravimétrico de naringina y del sólido obtenido se hizo bajo corriente de nitrógeno. Los resultados muestran que naringina se descompuso térmicamente a una temperatura inferior a la del producto, lo cual indicaría una estabilización de su estructura al formar el complejo. Las pérdidas de masa, también son consistentes con una relación molar ligando-metal 2-1.

4- CONCLUSIONES

Se pudo confirmar la formación de un complejo Mn-Naringina con una relación estequiométrica 1:2. El estudio simultáneo entre los espectros teóricos y experimentales permitió establecer los grupos del ligando involucrados en el enlace metal-ligando. Se requieren otros ensayos para determinar totalmente la conformación espacial del complejo y los grupos secundarios.

Este trabajo aporta a la finalidad de estudiar y diversificar los flavonoides cítricos. Esto posiblemente se traduzca en nuevas aplicaciones, nuevos nichos y a un mayor interés por parte de los sectores productivos por extraerlos y transformarlos, lo que colaboraría en reducir la contaminación que genera la industrialización de cítricos y daría mayor valor agregado a esta actividad productiva.

Agradecimientos

El Dr. Céliz agradece al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (P. N°2227-2014), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 0696-2012) y a la Secretaría de Políticas Universitarias (PN° 33-63-029-2014) por el financiamiento que soportó este trabajo. Los autores agradecen a FGF Trapani SRL por la colaboración prestada al proyecto.

Referencias.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

1. Hernández, I., et al., *How relevant are flavonoids as antioxidants in plants?* Trends in Plant Science, 2009. **14**(3): p. 125-132.
2. Iwashina, T., *Flavonoid Function and Activity to Plants and Other Organisms.* Biological Sciences in Space, 2003. **17**(1): p. 24-44.
3. Andersen, O.M. and K.R. Markham, *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Application.* 2006, Boca Raton: CRC. Taylor & Francis Group.
4. Hajji, H.E., et al., *Interactions of quercetin with iron and copper ions: Complexation and autoxidation.* Free Radical Research, 2006. **40**(3): p. 303-320.
5. Kostyuk, V.A., et al., *Influence of metal ions on flavonoid protection against asbestos-induced cell injury.* Archives of Biochemistry and Biophysics, 2001. **385**(1): p. 129-137.
6. Geronazzo, H., et al., *Aprovechamiento integral de residuos de producción y procesamiento de pomelos. Un proyecto de innovación tecnológica.* In Actas VIII Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Argentina: Santa Fe., 2000: p. 119-120.
7. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* 1986: Wiley Online Library.