

Z = 25, manganeso, Mn

El metal del centro generador de O₂
en la fotosíntesis

CE: [Ar] 3d⁵4s²; PAE: 54,938; PF: 1244 °C; PE: 1962 °C; densidad: 7,44 g/cm³; χ (Pauling): 1,55; EO: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7; isótopo más estable: ⁵⁵Mn; año de aislamiento: 1744 (Johan Gottlieb Gahn, Suecia).

El origen de su nombre es dudoso; puede provenir del latín *magnes*, que significa imán, porque la pirolusita, el mineral más común de este metal, tiene propiedades magnéticas. Otra posibilidad es que el nombre se origine de *magnesia nigri*, refiriéndose al mineral conocido como magnesia negra, que es un óxido de manganeso que se usaba para decolorar el vidrio.^[1]

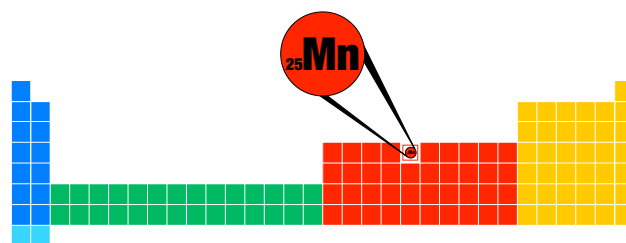
Los compuestos de manganeso se conocen desde épocas muy antiguas, porque el dióxido de manganeso (MnO₂, pirolusita) se utilizaba como pigmento en pinturas rupestres y en la manufactura artesanal del vidrio en la época romana, para eliminar la coloración verdosa debida a la presencia de hierro.

Es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre, con una concentración media de 1000 ppm (0,1 %). Los minerales de manganeso más abundantes son la ya citada pirolusita (MnO₂), la rodocrosita (MnCO₃) y diferentes formas de óxidos (psilomelana, criptomelana) y oxohidróxidos (manganita, MnO(OH)). Pero una de las fuentes más sorprendente de manganeso se encuentra en el fondo de los océanos, porque se estima que existen 10¹² toneladas en nódulos ricos en manganeso, especialmente en la zona noreste del Pacífico.

El manganeso metálico es un metal grisáceo muy frágil (Figura 1) y no se usa en estado puro, sino como aleaciones, especialmente en el acero, donde un 1 % de Mn mejora la dureza y resistencia. El acero de manganeso contiene 12-14 % de este metal, es extraordinariamente duro y resistente a la abrasión, y recibe usos especiales como en las vías del tren, cascos o la manufactura de rifles. Otros compuestos de manganeso de interés comercial son el dióxido, el sulfato y el permanganato de potasio; el primero se utiliza como catalizador y en baterías, el segundo en la manufactura del manganeso metálico y en la preparación de fungicidas, y el tercero es un oxidante común, que sirve para purificar gases y aguas residuales que contienen materia orgánica. Asimismo, el dióxido de manganeso es



Figura 1. Fragmentos de Mn puro (99,99 %) refinado electrolíticamente, con el aspecto típico de una superficie oxidada por el aire, así como un cubo de 1 cm³ de Mn de alta pureza (99,99 %), para comparar [https://bit.ly/2TEd7Le, visitada el 12/03/2019]



responsable del descubrimiento del cloro, ya que cuando se añade MnO₂ a una solución de ácido clorhídrico, se genera cloro gaseoso.

El manganeso es un metal esencial para prácticamente todos los seres vivos. Algunos organismos como las diatomeas, los moluscos y las esponjas marinas lo acumulan, de forma que los peces pueden tener hasta 5 ppm y los mamíferos hasta 3 ppm. Los compuestos de manganeso se añaden como fertilizantes y en el alimento de animales de granja, porque este elemento puede ser escaso en algunos suelos. El manganeso es esencial para los seres humanos, si bien su función metabólica no es completamente conocida. Un caso importante es la enzima superóxido dismutasa de manganeso que se encuentra en las mitocondrias y regula el estrés oxidativo.^[2] El ion Mn²⁺ es la forma más común de este metal en los seres vivos y no es venenoso, si bien la forma activa es Mn³⁺. En cambio, el ion permanganato, MnO₄⁻, es tóxico, aunque se ha utilizado históricamente como antiséptico y antiolores, por ejemplo, en preparados contra la halitosis. Por otro lado, el manganeso juega un papel clave en la fotosíntesis.^[3] El centro generador de oxígeno de las plantas verdes contiene un clúster con cuatro átomos de manganeso. Este centro acumula secuencialmente una carga correspondiente a la pérdida de cuatro electrones hasta oxidar la molécula de agua, mediante la formación de un enlace O-O, generando O₂. La variedad de estados de oxidación y de espín de los compuestos de manganeso hace que este metal tenga una química especialmente rica y compleja, en muchos casos parecida a la del hierro. Los compuestos multimetálicos de manganeso tienen mucho interés en el campo de los imanes moleculares.^[4] Otros compuestos de manganeso también tienen un interés creciente como catalizadores en síntesis orgánica; dos casos paradigmáticos son el catalizador de Jacobsen-Katsuki utilizado en la epoxidación enantioselectiva de olefinas, y los catalizadores porfirínicos con un uso diverso en reacciones de funcionalización de hidrocarburos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Emsley, *Nature's building blocks*, Oxford University Press, Nueva York, 2001.
- [2] I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological inorganic chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, 2007.
- [3] J. Yano, V. Yachandra, Mn₄Ca Cluster in photosynthesis: Where and how water is oxidized to dioxygen, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*(8), 4175–4205.
- [4] G. Aromí, E. K. Brechin, Structure and Bonding, En R. Winpenny (Ed.), *Single Molecule Magnets and Related Phenomena*, vol. 122, Springer, 2006, pp. 1–67.

MIQUEL COSTAS SALGUEIRO
Grup de Química Bioinspirada
Supramolecular i Catalisi (QBIS-CAT)
Institut de Química Computacional i Catalisi (IQCC)
Departament de Química, Universitat de Girona
miquel.costas@udg.edu