

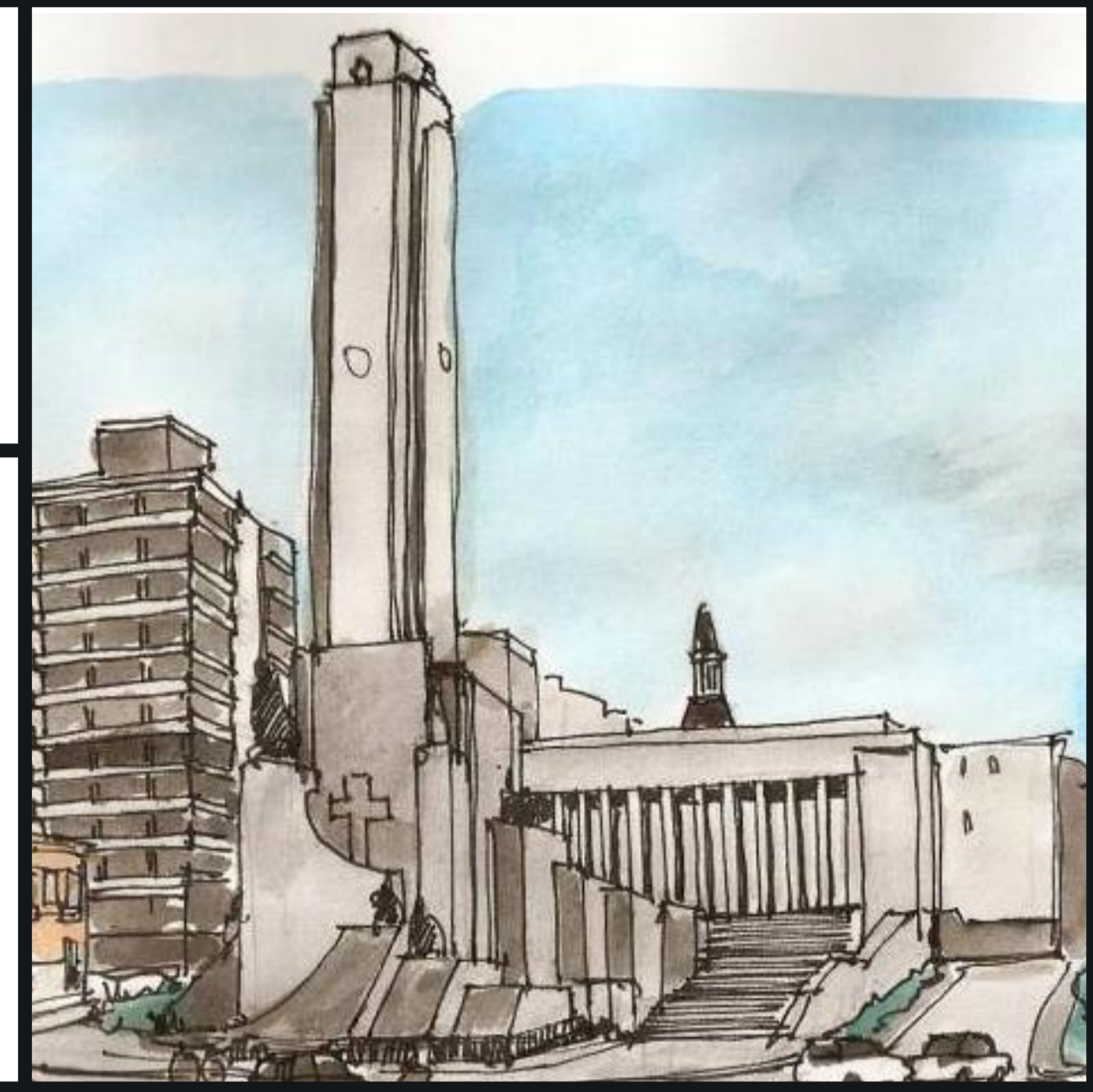
Joaquín Ferreyra, Claudia Palopoli y Sandra Signorella

Instituto de Química Rosario (CONICET). Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina.

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.

Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina.

E-mail: ferreyra@iquir-conicet.gov.ar



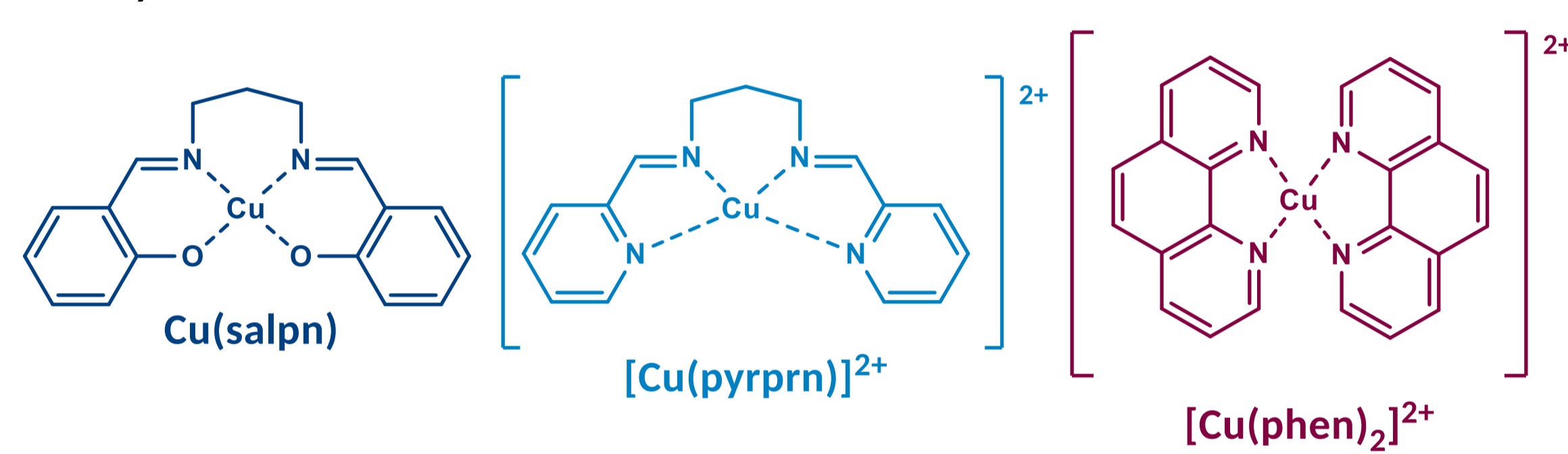
INTRODUCCIÓN

La lignina es la principal fuente renovable de unidades aromáticas presente en la naturaleza, por lo que constituye una alternativa sustentable para la producción de compuestos químicos y combustibles que actualmente se obtienen a partir de reservas fósiles. La existencia de metaloenzimas ligninolíticas en la naturaleza ha motivado el desarrollo de sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos, los cuales han sido utilizados con cierto éxito en estudios sobre transformaciones de modelos estructurales de lignina con oxidantes a base de oxígeno (H_2O_2 , O_2) [1]. Sin embargo, no existen trabajos reportados en la literatura en los que se realice un estudio sistemático que ponga de manifiesto los factores electrónicos y estructurales responsables de la actividad observada, información de carácter esencial en el diseño de catalizadores eficientes para oxidaciones selectivas. Con este objetivo, en este trabajo se estudió la oxidación de fenol con H_2O_2 catalizada por tres complejos de Cu(II) que difieren en el entorno de coordinación (N_2O_2 vs N_4) y en las propiedades electrónicas del centro metálico.

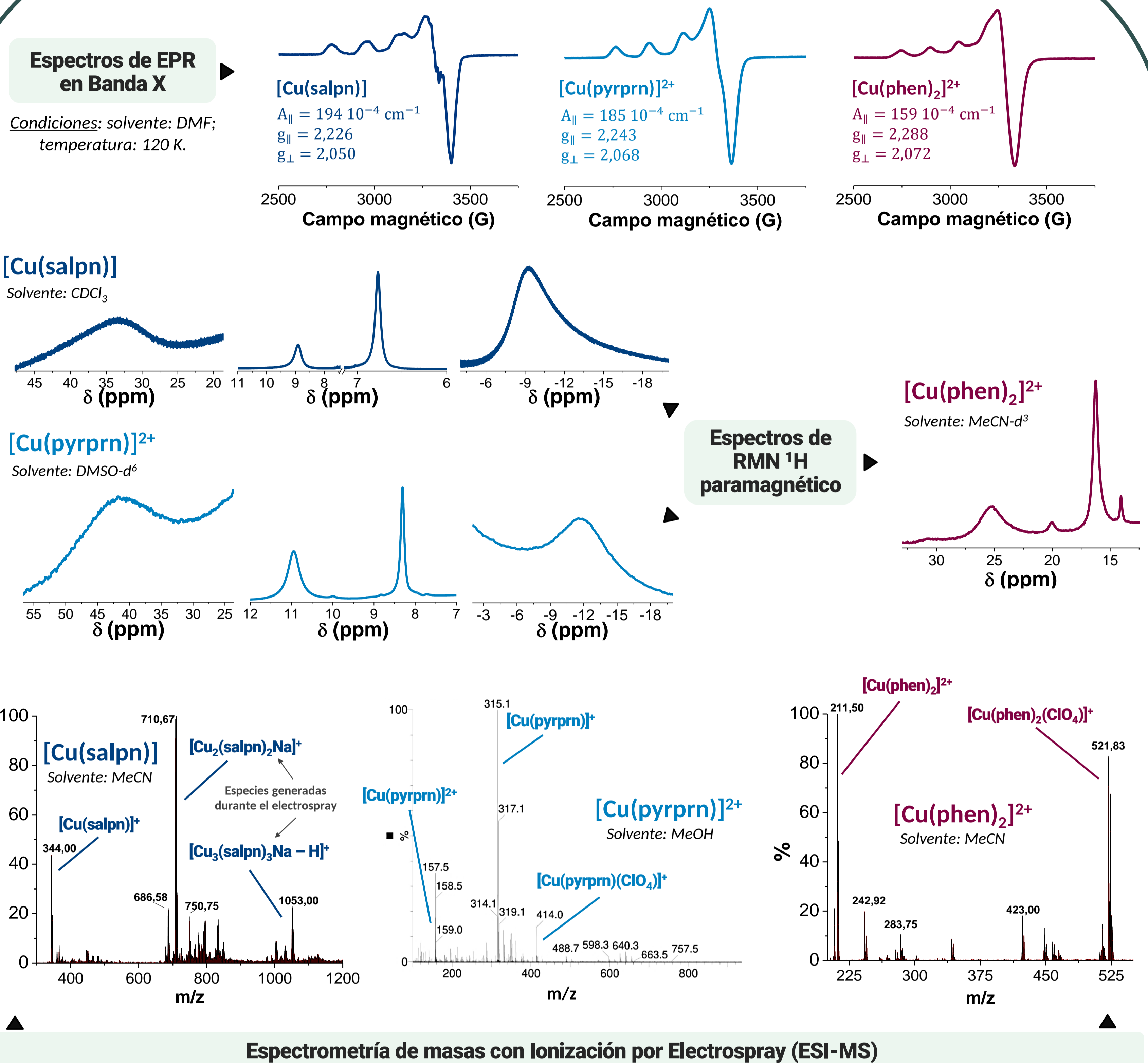
Obtención de ligandos y complejos

Las bases de Schiff fueron sintetizadas a partir de la reacción entre 1,3-diaminopropano y el aldehído correspondiente en una relación 1:2 (salicilaldehído, para la obtención del ligando H_2salpn , y 2-piridinacarboxaldehído, para la síntesis de $pyrprn$).

El complejo $Cu(salpn)$ se obtuvo mezclando acetato de cobre(II) monohidrato y la correspondiente base de Schiff en una relación 1:1. $[Cu(pyrprn)]^{2+}$ fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar (mezclando acetato de cobre(II) y el ligando en cantidades equimolares), pero en este caso fue necesaria la adición de 2 equivalentes de perclorato de sodio para precipitar el complejo. Por su parte, $[Cu(phen)_2]^{2+}$ fue obtenido poniendo en contacto perclorato de cobre(II) hexahidrato y 1,10-fenantrolina monohidrato en relación 1:2.



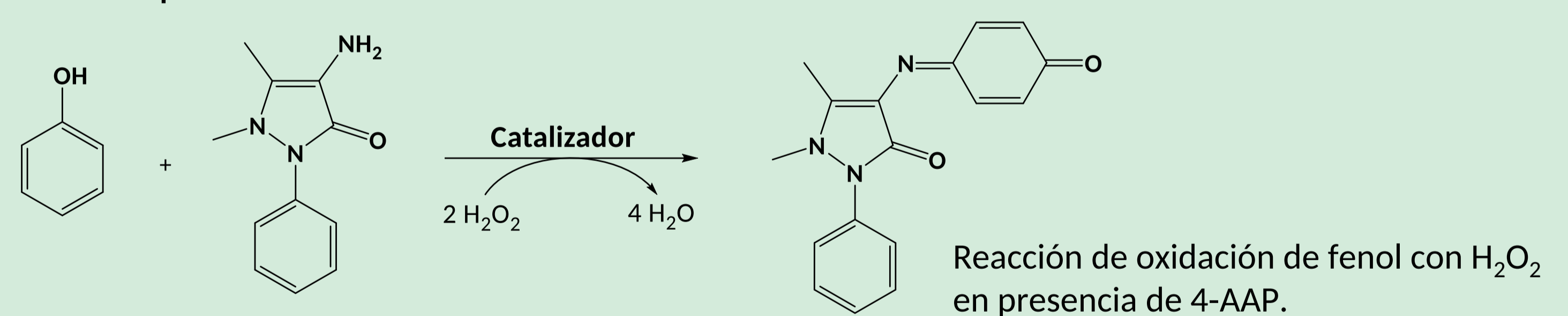
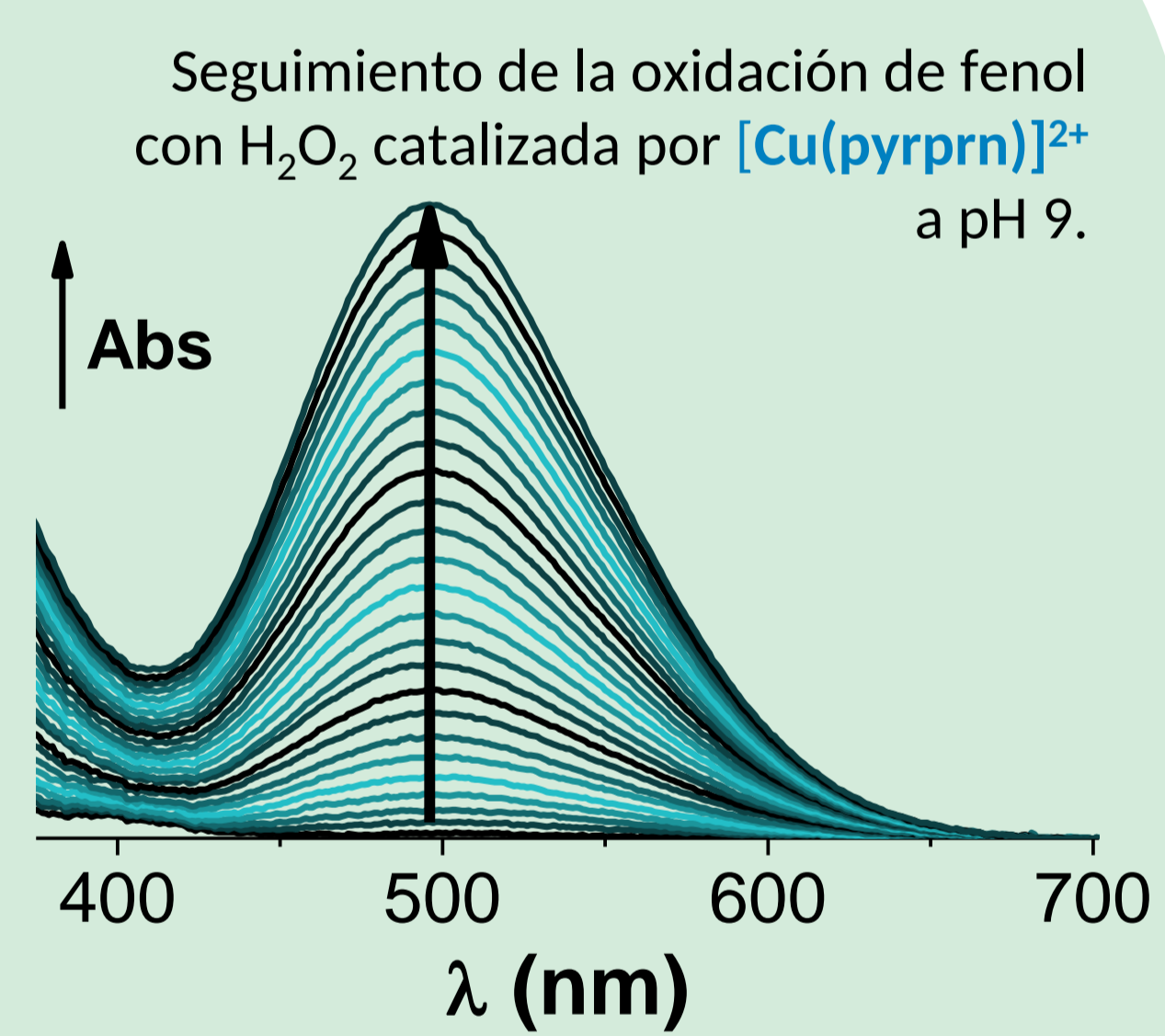
Caracterización de los complejos



Estudios de actividad - Oxidación de fenol

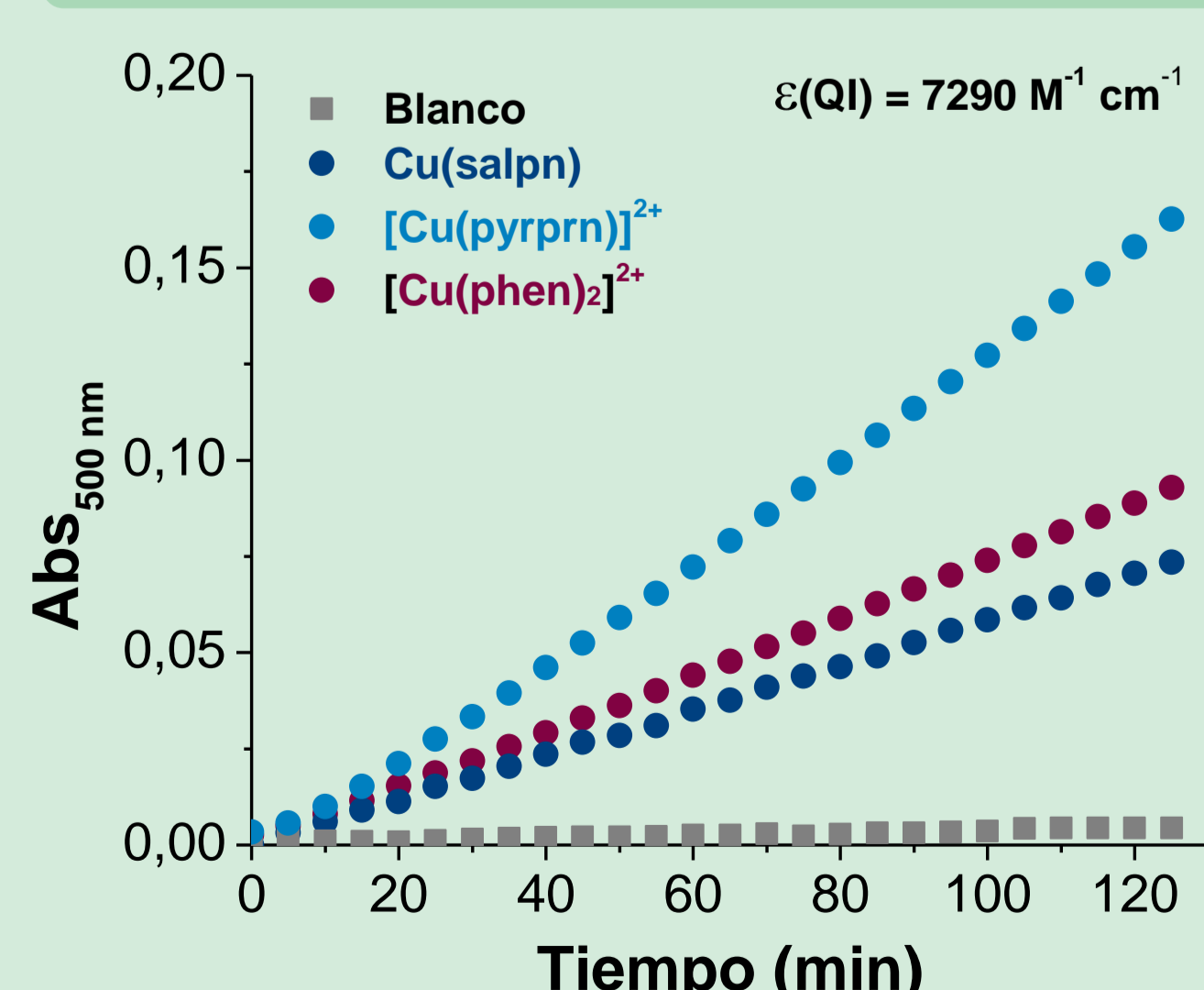
Se evaluó la capacidad de los distintos complejos para catalizar la oxidación de fenol como modelo estructural de lignina, empleando H_2O_2 como oxidante terminal y a pH 7 (buffer fosfato) y 9 (buffer borato).

El seguimiento de dicha reacción se llevó a cabo en presencia de un exceso de 4-aminoantipirina (4-AAP) a 500 nm, máximo de absorción del aducto quinonaimida (QI), a 25°C y durante un tiempo de 2 h.

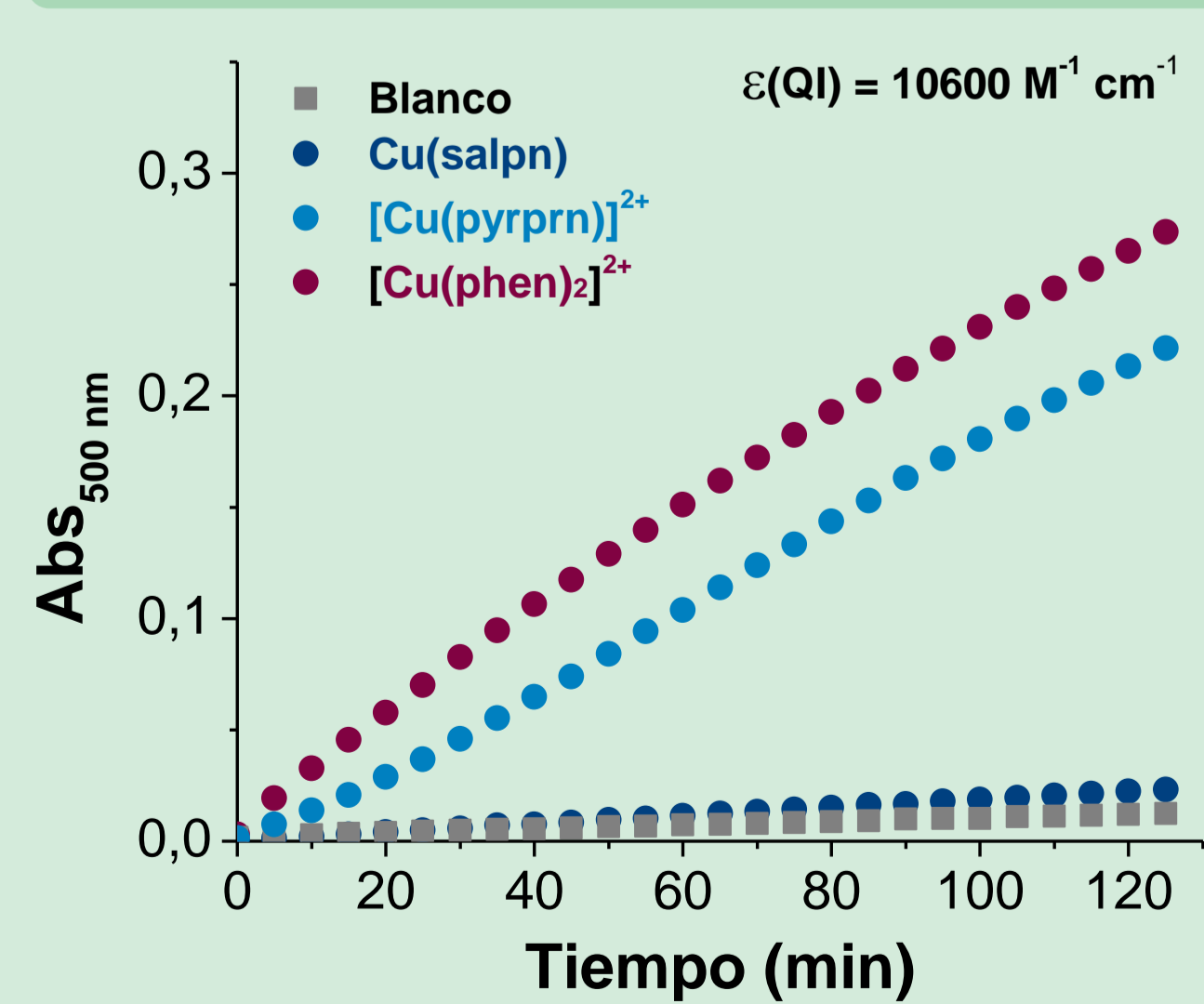


El coeficiente de absorción molar del aducto quinonaimida a 500 nm se determinó a partir de la oxidación completa de fenol con enzima peroxidasa de rábano (200 U/mL) bajo las mismas condiciones de reacción.

Oxidación de fenol a pH 7



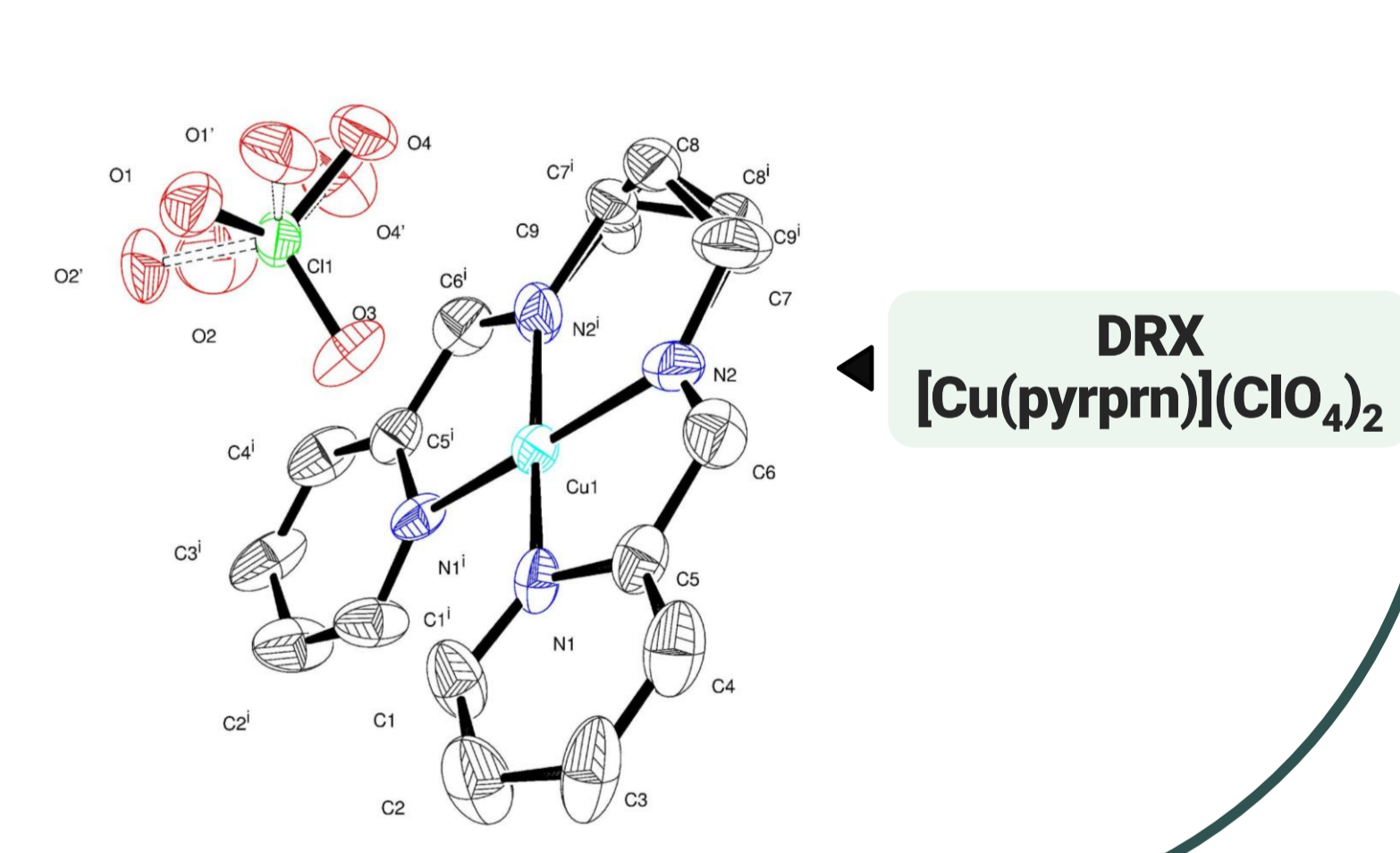
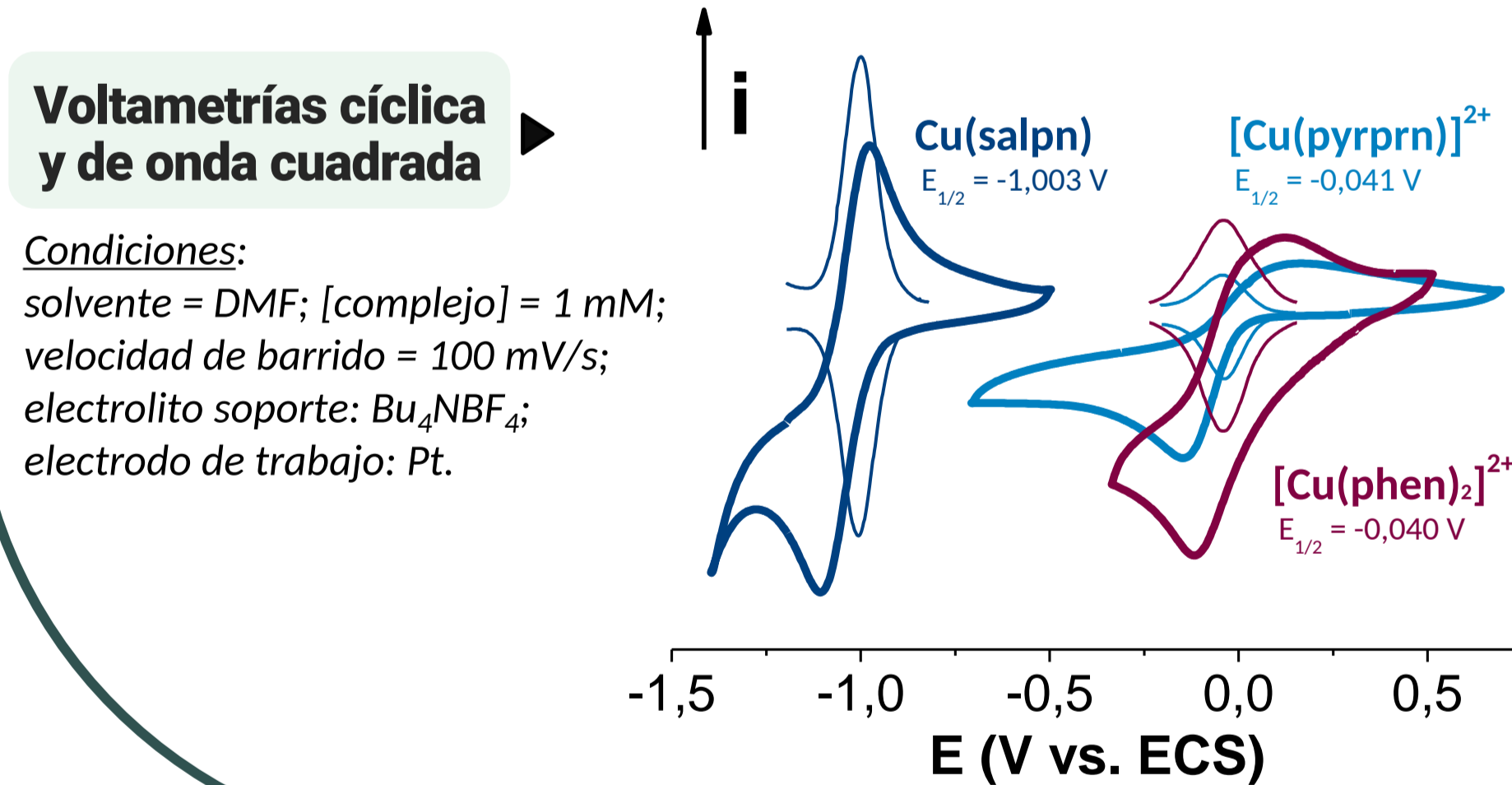
Oxidación de fenol a pH 9



Condiciones: [Fenol] = 0,27 mM; [4-AAP] = 0,68 mM; [H_2O_2] = 3,3 mM; [Complejo] = 2,7 mM (Proporción de solventes en la mezcla de reacción: $H_2O:MeCN/DMF = 5:1$)

Catalizador	TON _{2h} - pH 7	TON _{2h} - pH 9
$Cu(salpn)$	3,7	0,81
$[Cu(pyrprn)]^{2+}$	8,3	7,8
$[Cu(phen)_2]^{2+}$	4,7	9,6

Número de recambio (TON) de cada uno de los complejos en estudio para la oxidación de fenol a pH 7 y 9 (tiempo de reacción: 2 h).



CONCLUSIONES

- El análisis de los rendimientos catalíticos a ambos pH permite observar que la capacidad de $[Cu(phen)_2]^{2+}$ para oxidar fenol aumenta significativamente en medio básico, mientras que, en las condiciones bajo estudio, la actividad catalítica de $[Cu(pyrprn)]^{2+}$ es la menos sensible al cambio en el pH del medio de reacción. Por su parte, la actividad de $Cu(salpn)$ disminuye marcadamente en medio básico, exhibiendo un desempeño muy cercano al del correspondiente blanco de reacción.
- Tomados en conjunto, los resultados de este trabajo sugieren que es posible establecer una correlación entre los rendimientos catalíticos y los potenciales redox de los complejos de Cu(II) en estudio: en comparación con un entorno de coordinación de tipo N_2O_2 , uno de tipo N_4 aumenta notablemente el potencial redox de la cupla Cu(II)/Cu(I), incrementando el poder oxidante del centro metálico y proporcionando mejores resultados en la oxidación de fenol por H_2O_2 .