

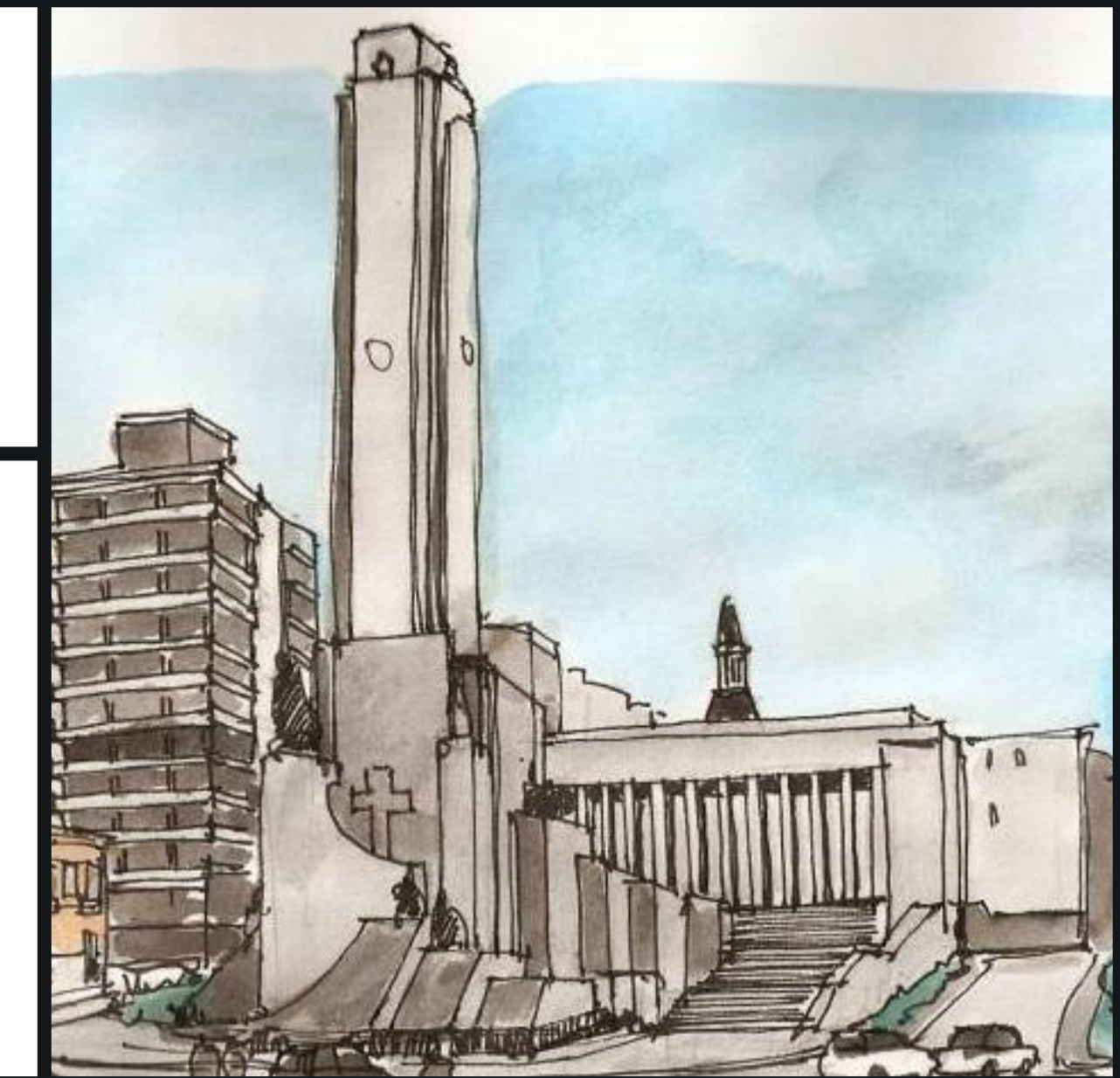
Joaquín Ferreyra, Claudia Palopoli y Sandra Signorella

Instituto de Química Rosario (CONICET). Ocampo 210 bis - predio CCT, S2000E2P, Rosario, Argentina.

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

Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina.

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

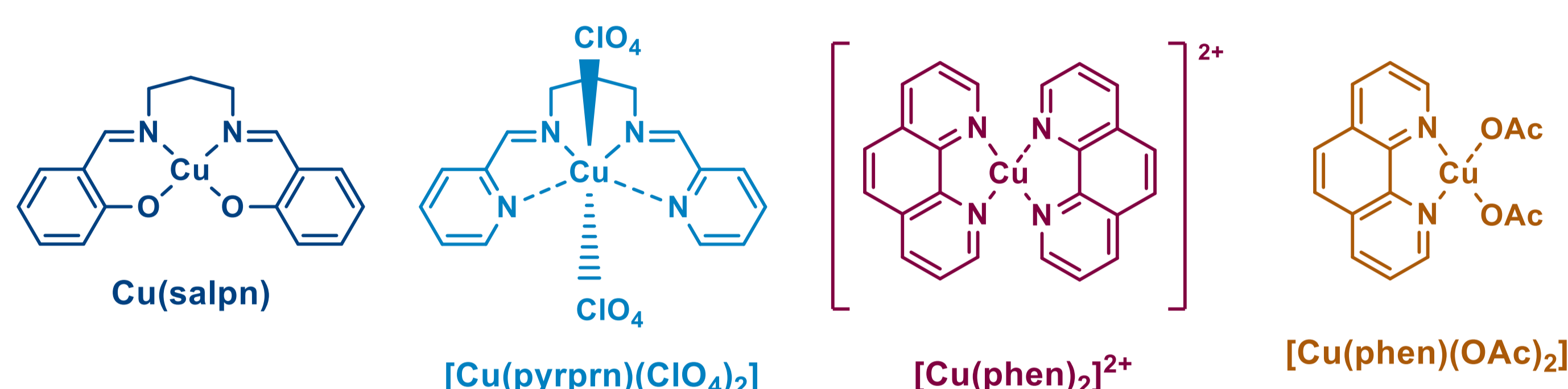


INTRODUCCIÓN

La lignina es el biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y desde el punto de vista estructural constituye la mayor fuente renovable de compuestos aromáticos. La existencia de metaloenzimas naturales capaces de degradarla eficientemente ha motivado el desarrollo de sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos, los cuales han sido utilizados con cierto éxito en diversos estudios sobre transformaciones de modelos estructurales de lignina con oxidantes a base de oxígeno (H_2O_2 , O_2) [1]. Sin embargo, al día de hoy no existen trabajos reportados en la literatura en los que se lleve a cabo un estudio sistemático que ponga de manifiesto los factores electrónicos y estructurales responsables de la actividad observada, información esencial en el diseño de catalizadores eficientes para oxidaciones selectivas. Con este objetivo, en este trabajo se estudió la oxidación de tres fenoles por H_2O_2 catalizada por una serie de complejos de Cu(II) que difieren en la identidad de los átomos donores (N_2O_2 vs N_4) y en las propiedades electrónicas del centro metálico.

Obtención de complejos

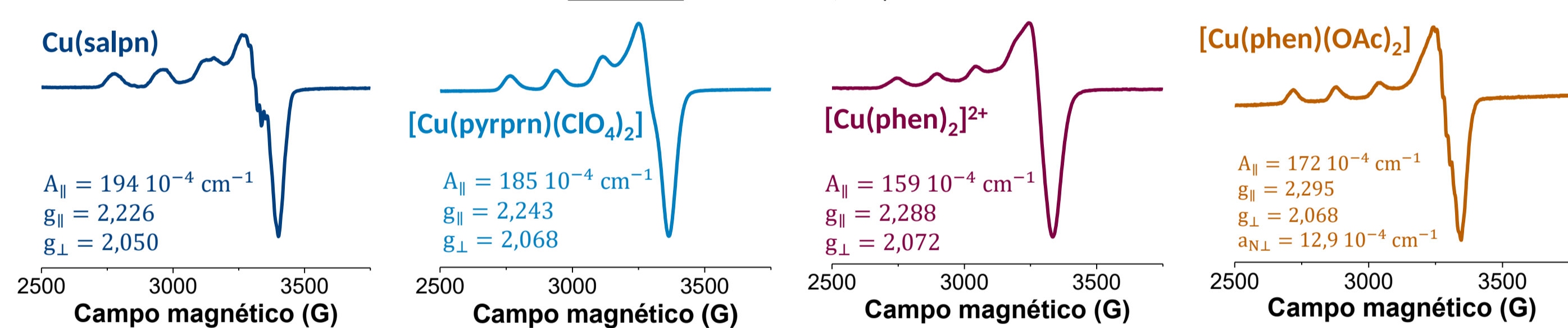
El complejo **Cu(salpn)** se obtuvo mezclando $Cu(OAc)_2$ monohidrato y la correspondiente base de Schiff en una relación 1:1. **[Cu(pyrprn)(ClO₄)₂]** fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar (mezclando $Cu(OAc)_2$ y el ligando en cantidades equimolares), pero en este caso fue necesaria la adición de 2 eq. de $NaClO_4$ para precipitar el complejo. Por su parte, **[Cu(phen)₂]²⁺** fue obtenido poniendo en contacto $Cu(ClO_4)_2$ hexahidrato y 1,10-fenantrolina monohidrato en relación 1:2, mientras que para sintetizar **[Cu(phen)(OAc)₂]** se utilizó $Cu(OAc)_2$ y cantidades equimolares de ambos reactivos.



Caracterización de los complejos

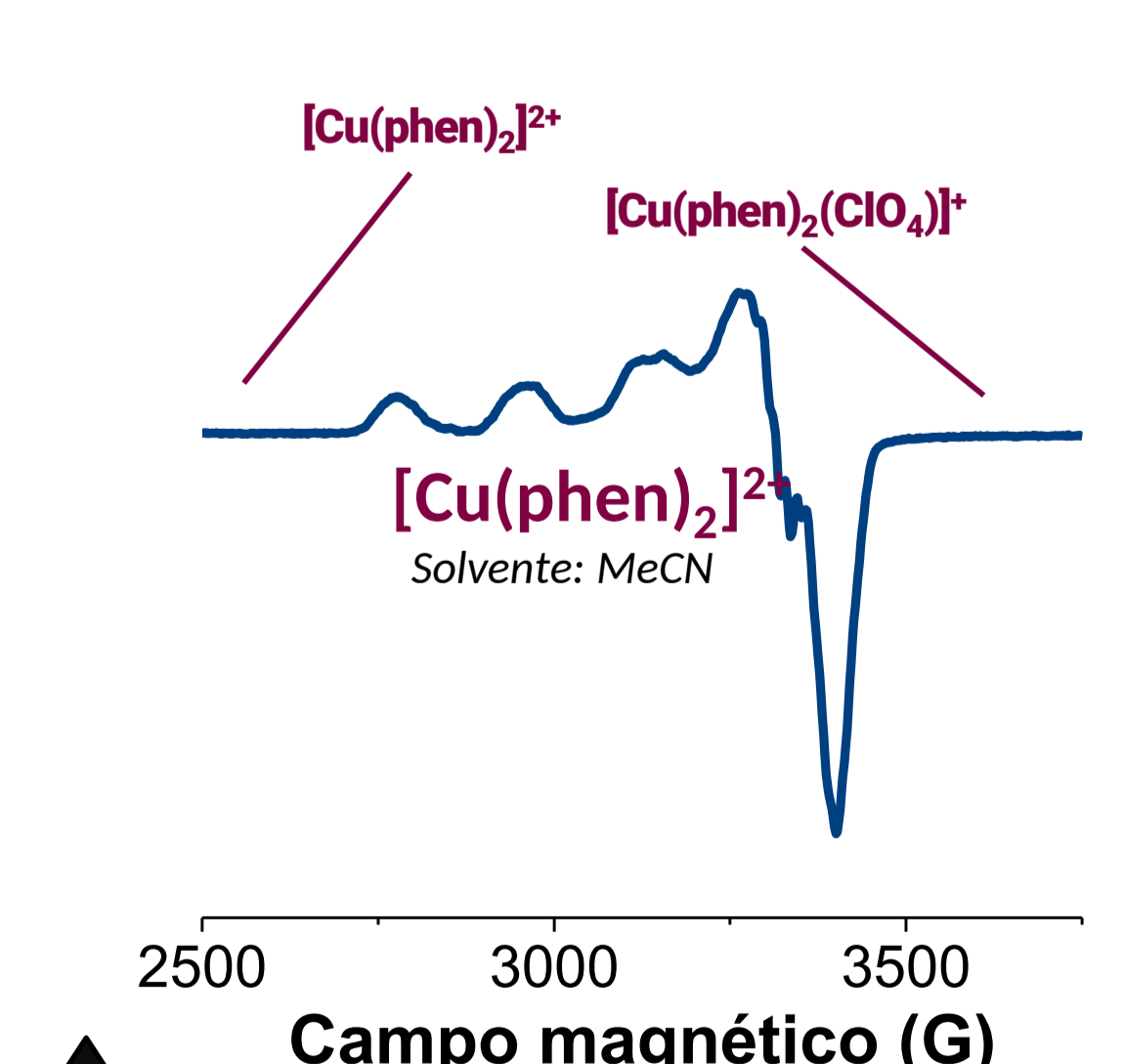
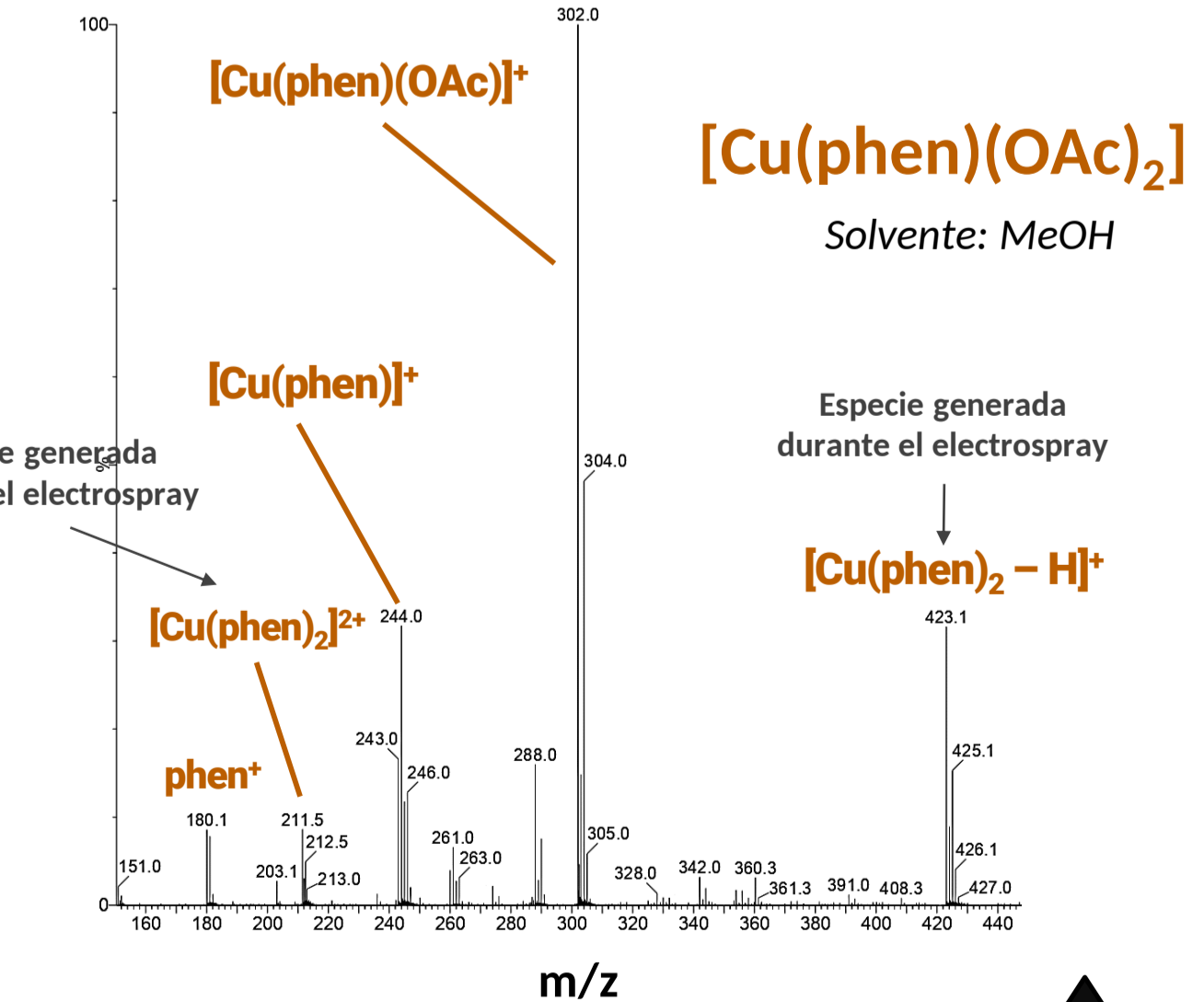
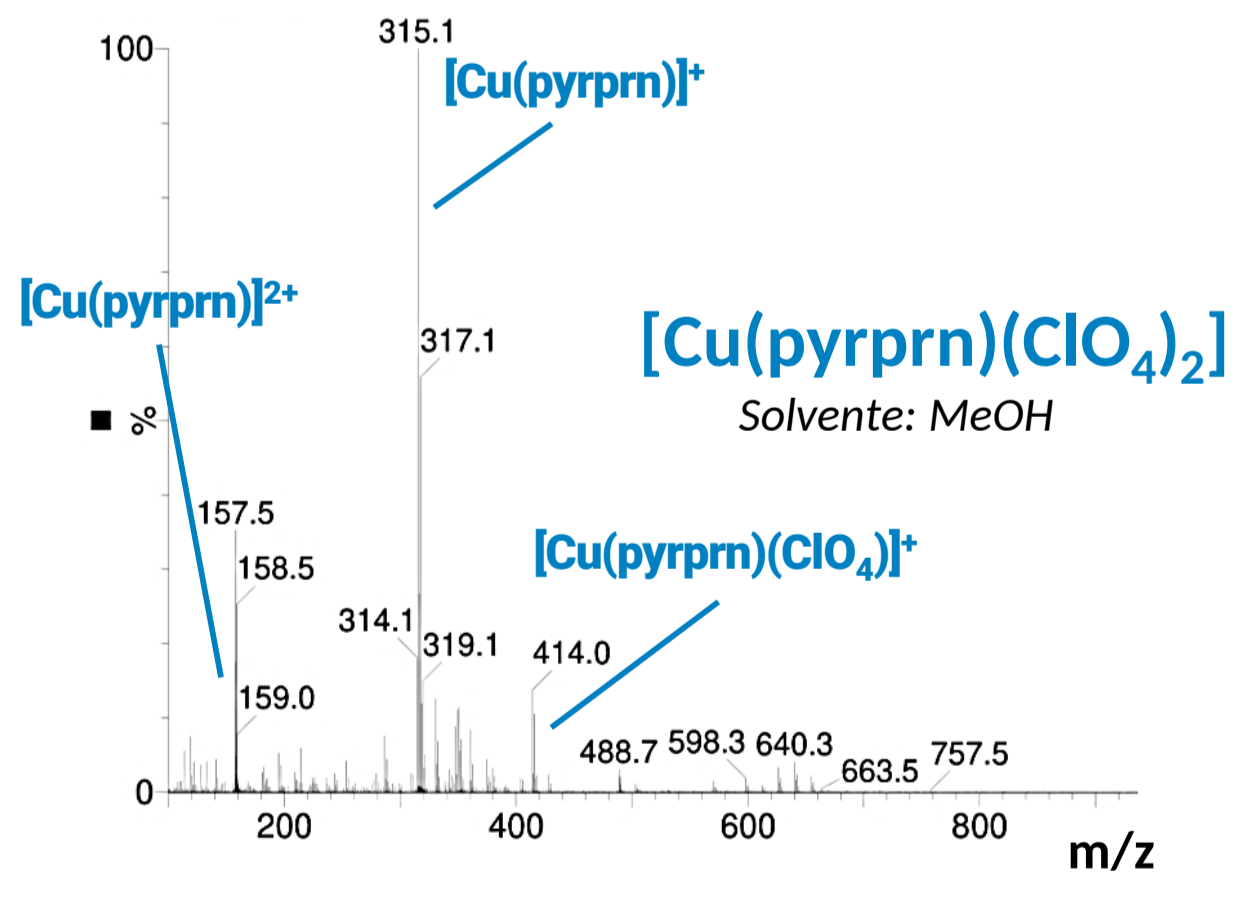
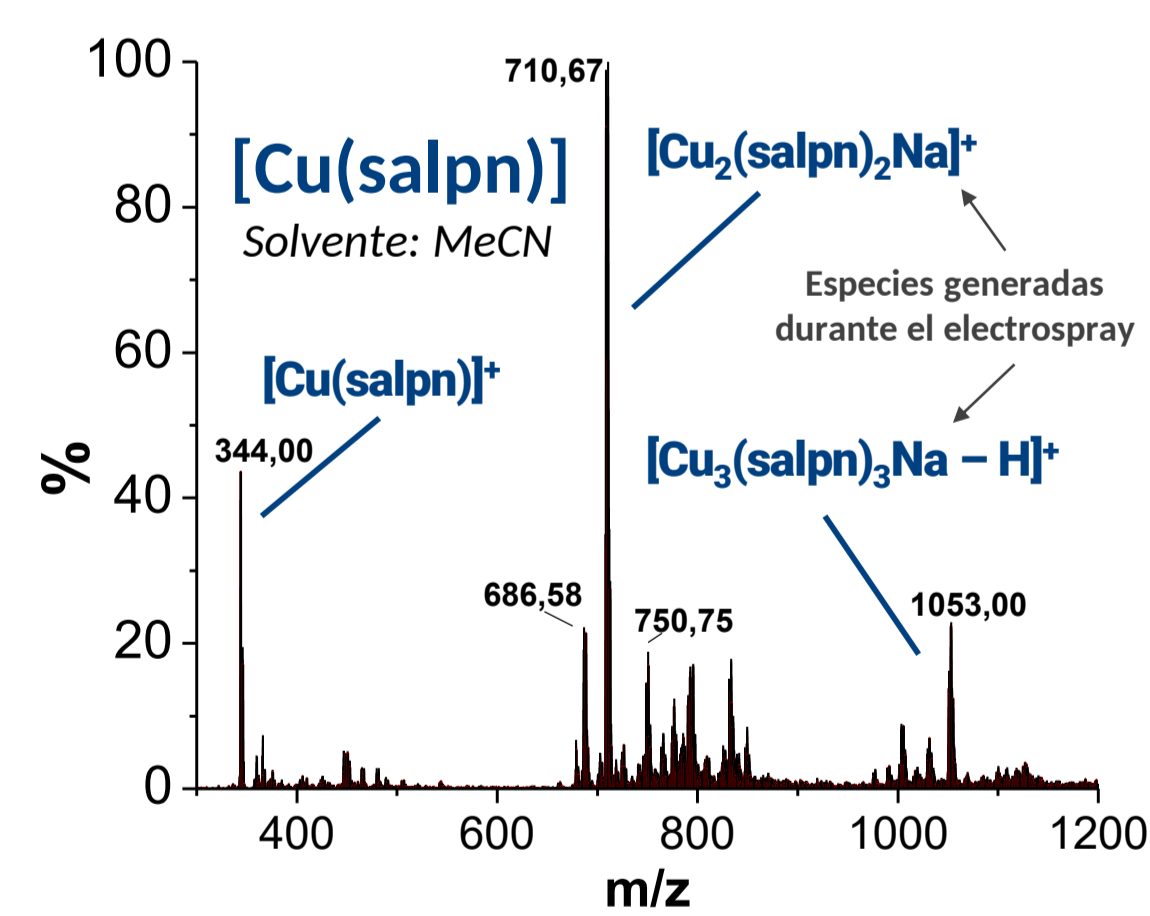
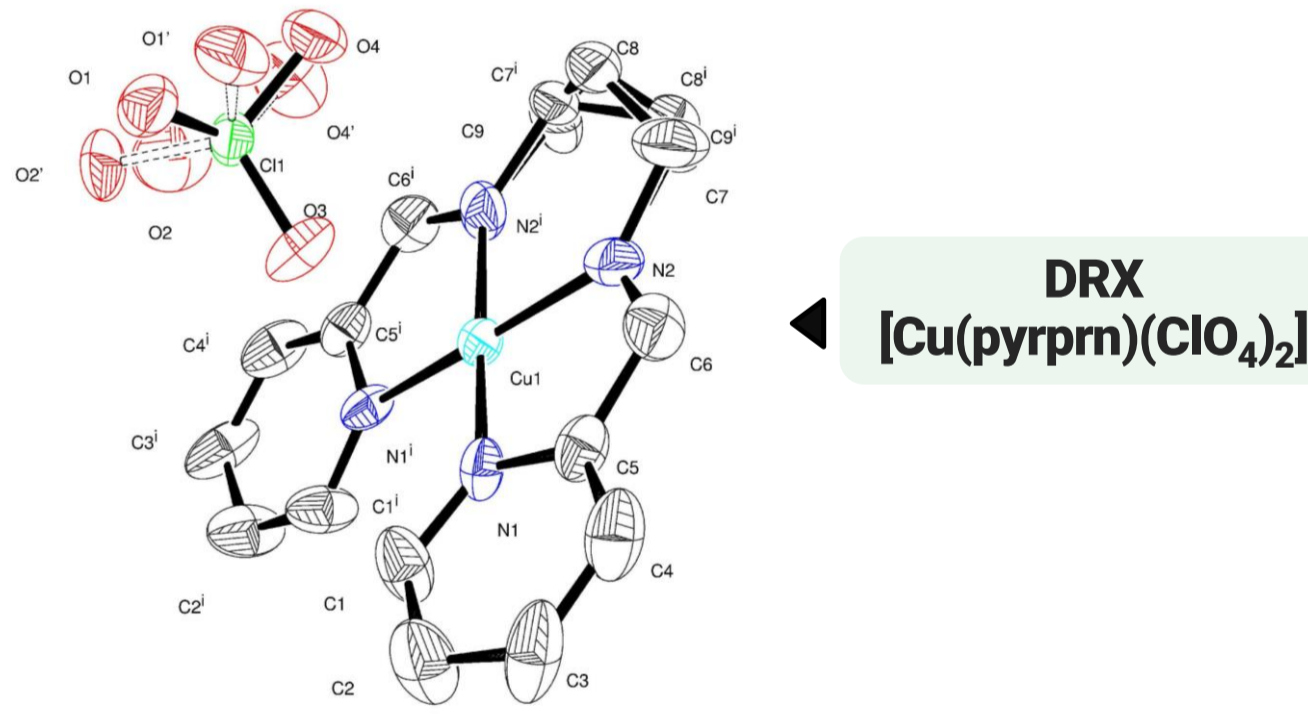
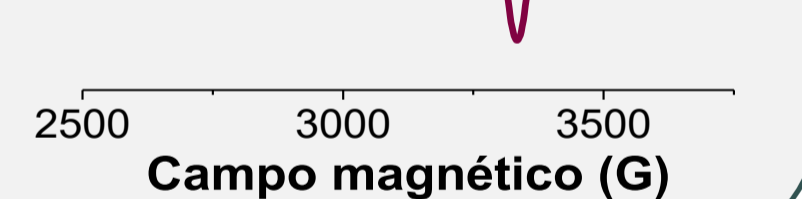
Espectros de EPR en Banda X

Condiciones: solvente: DMF; temperatura: 120 K.



Voltametrías cíclica y de onda cuadrada

Condiciones: solvente = DMF; [Complejo] = 1 mM; velocidad de barrido = 100 mV/s; electrolito soporte: Bu₄NBF₄; electrodo de trabajo: Pt.



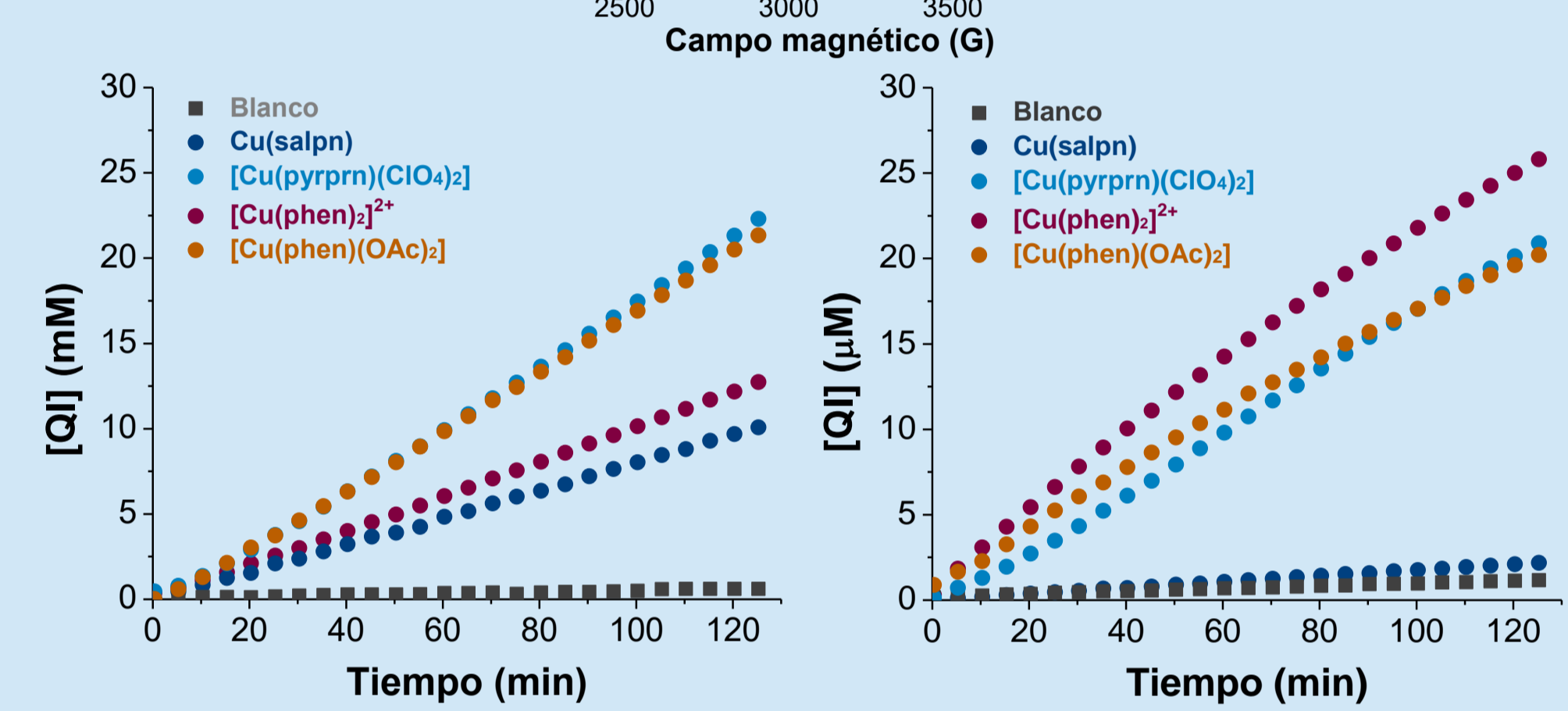
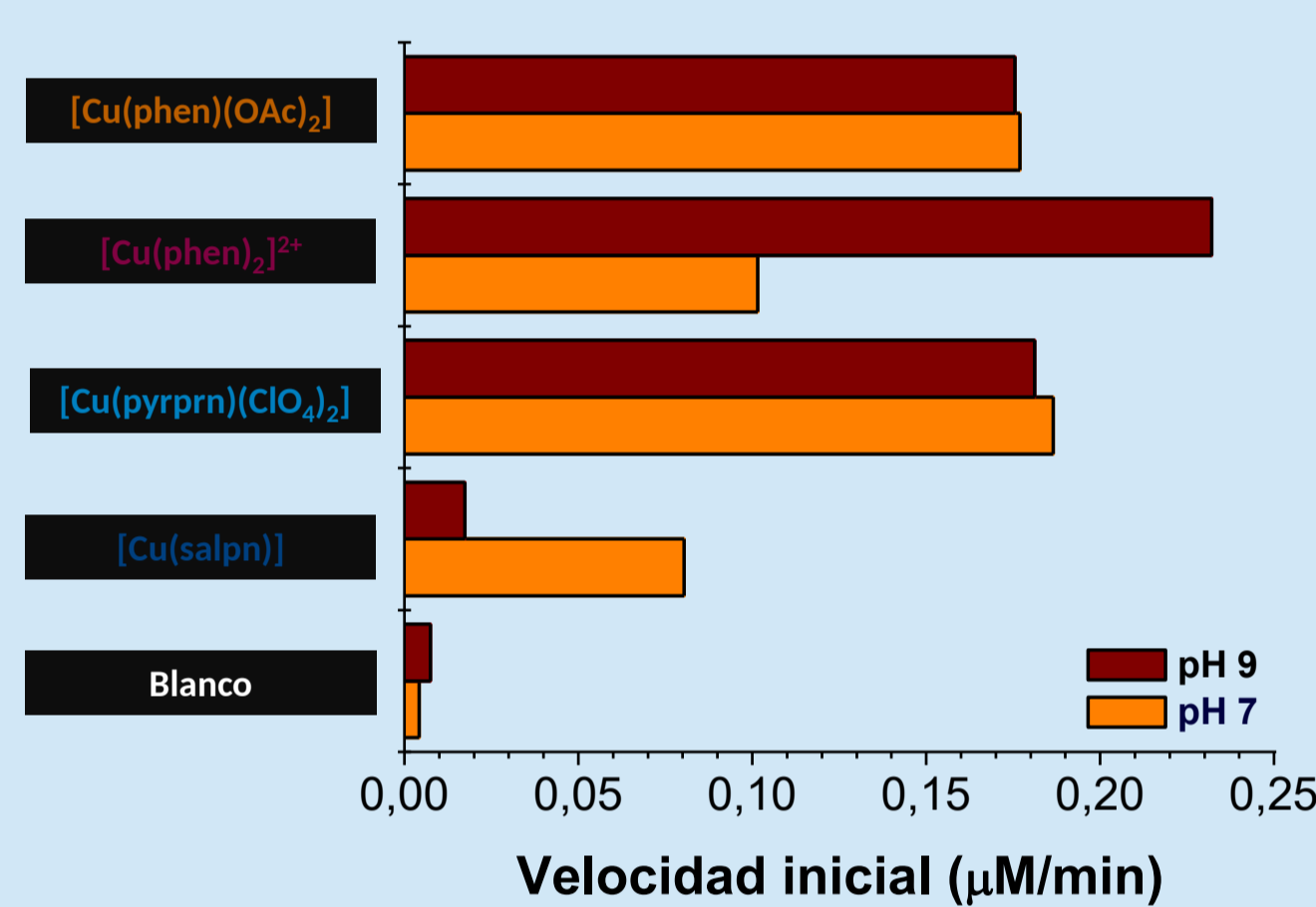
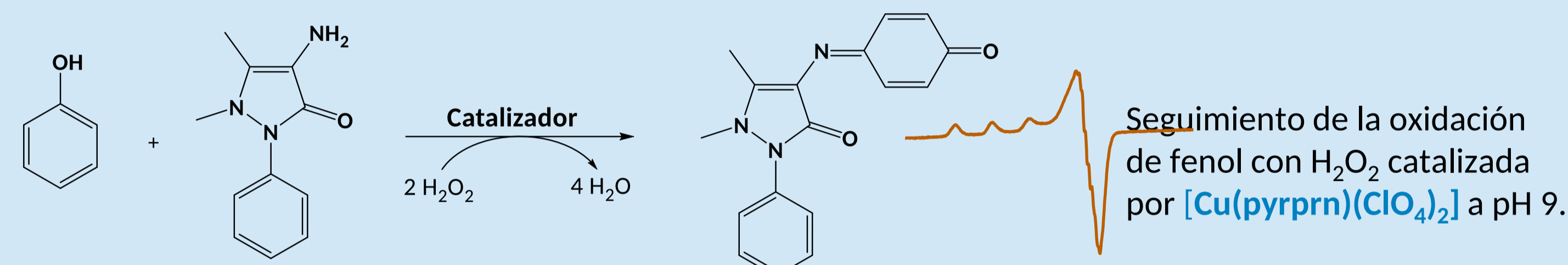
Espectrometría de masas con Ionización por Electrospray (ESI-MS)

Estudios de actividad - Oxidación de fenoles

Se evaluó la capacidad de los distintos complejos para catalizar la oxidación a 25°C de fenol, 2-metoxifenol (2-MP) y 2,6-dimetoxifenol (2,6-DMP) como unidades estructurales fenólicas de lignina, utilizando H_2O_2 como oxidante terminal y a pH 7 (buffer fosfato) y 9 (buffer borato).

OXIDACIÓN DE FENOL

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo en presencia de un exceso de 4-aminoantipirina a 500 nm, máximo de absorción del aducto quinonaimida (QI).



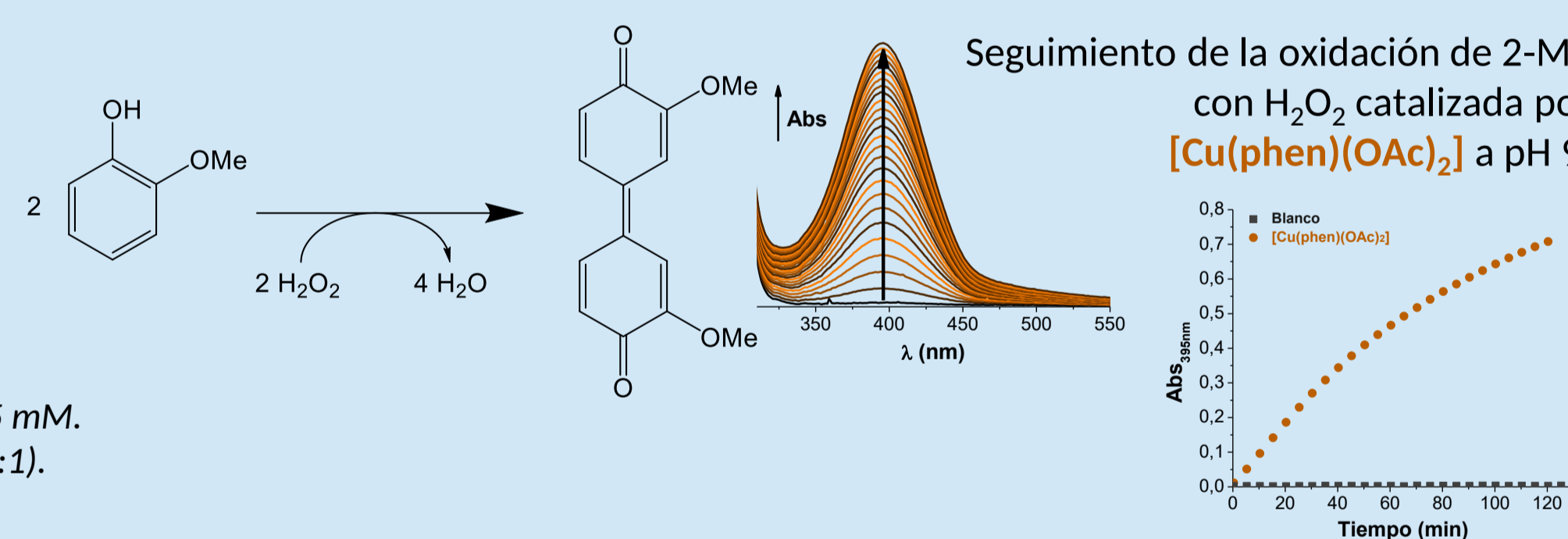
Condiciones: [Fenol] = 0,27 mM; [4-AAP] = 0,68 mM; [H_2O_2] = 3,3 mM; [Complejo] = 2,7 μ M. (Proporción de solventes en la mezcla de reacción: $H_2O:MeCN:DMF = 5:1$).

Oxidación de fenol a pH 7

Oxidación de fenol a pH 9

OXIDACIÓN DE 2-METOXIFENOL

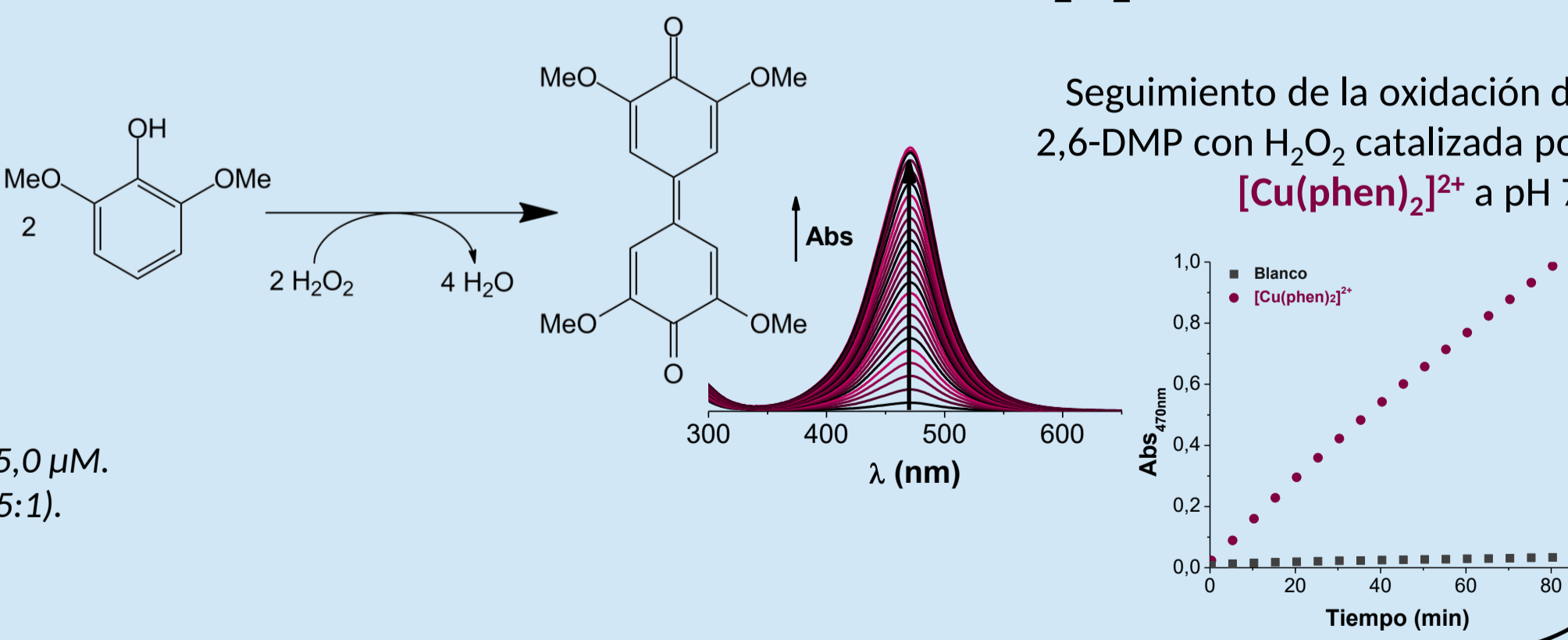
A pH básico, la oxidación del 2-MP se siguió a 395 nm, máximo de absorción presuntamente asignado al dímero 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenoquinona. En contraste, a pH 7 no se observó avance significativo de la reacción en 2 h, aun en presencia de catalizador.



Condiciones: [2-MP] = 1,5 mM; [H_2O_2] = 6,6 mM; [Complejo] = 0,015 mM. (Proporción de solventes en la mezcla de reacción: $H_2O:MeCN = 5:1$).

OXIDACIÓN DE 2,6-DIMETOXIFENOL

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a pH 7 a 470 nm, máximo de absorción del producto coeruleignona. A pH 9, la rápida oxidación aeróbica del 2,6-DMP impidió la evaluación de la influencia del medio básico en la oxidación por H_2O_2 .



Condiciones: [2,6-DMP] = 0,86 mM; [H_2O_2] = 3,3 mM; [Complejo] = 5,0 μ M. (Proporción de solventes en la mezcla de reacción: $H_2O:MeCN = 5:1$).

PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Como trabajo futuro, se realizará el seguimiento de las reacciones de oxidación por LC-MS con el propósito de identificar la naturaleza de los productos de reacción y de evaluar la selectividad de cada uno de los catalizadores de Cu(II) en estudio.

CONCLUSIONES

En todos los casos, **Cu(salpn)** fue el complejo menos activo de la serie. Se observó que la capacidad de **[Cu(phen)₂]²⁺** para activar el H_2O_2 y oxidar fenol aumenta fuertemente en medio básico, mientras que los perfiles de reacción de **[Cu(phen)(OAc)₂]** y **[Cu(pyrprn)(ClO₄)₂]** son similares y sus rendimientos catalíticos poco sensibles frente al cambio en el pH del medio de reacción. En el caso del 2-MP y el 2,6-DMP, **[Cu(phen)(OAc)₂]** resultó ser el complejo más eficiente, catalizando la oxidación de dichos fenoles hasta 5 veces más rápido que el resto de los complejos. En conjunto, los resultados de este trabajo sugieren que los rendimientos catalíticos de los complejos de Cu(II) en la oxidación de los compuestos fenólicos bajo estudio pueden explicarse tomando en consideración no sólo el poder oxidante del centro metálico (medido a través del potencial redox de la cupla Cu(II)/Cu(I)) sino también factores estéricos.