

## ACTIVIDAD CATALASA Y ESTABILIDAD DE COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE (II).

Hugo Bobadilla C., Lucía Gil A., Ricardo Valenzuela H. y Hernán Chávez G.

Depto. de Análisis Químico, Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

La propiedad de actuar como catalizadores en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno que presentan numerosos complejos de Cobre (II) y de otros iones metálicos ha sido ampliamente investigada (1,2).

En trabajos anteriores hemos estudiado la actividad catalasa de complejos mixtos de Cobre (II), con una base heterocíclica y un aminoácido quirral como ligantes (3,4,5).

El presente estudio tiene por objeto correlacionar las propiedades catalíticas de estos complejos ternarios con las concentraciones de las especies provenientes de los equilibrios de disociación del complejo mixto a diferentes pH iniciales. Se empleó como catalizador el complejo  $[\text{Cu bipy L-prolinato}]^+$  y se determinaron los parámetros cinéticos a pH: 6,52; 7,7 y 8,5.

Los materiales, aparatos y métodos utilizados tanto en la síntesis del complejo mixto como en las determinaciones cinéticas y experimentos controles han sido informadas anteriormente (3,4,5). Las determinaciones de Constantes de Estabilidad de éste y de otros complejos mixtos de Cobre (II) de estructura similar se están llevando a cabo mediante métodos potenciométricos (6), utilizando un peachímetro PHM-62 DIGITAL STANDARD, con un electrodo combinado. Las valoraciones se efectúan a temperatura de 25°C, y a fuerza iónica 0,1 M mediante  $\text{KNO}_3$ , ambas constantes y utilizando reactivos Merck p.a. Para trabajar los datos obtenidos se usa un computador IBM 3031, mediante el desarrollo de un Programa SCOGS (7).

Dificultades en la obtención de una convergencia adecuada, tanto en los resultados de las constantes de estabilidad como en las concentraciones de las distintas especies en equilibrio con el complejo mixto, han sido subsanadas utilizando la curva de distribución para el sistema Cobre (II)-  $\alpha,\alpha'$ - bipyridina L-biocetina, de estructura similar al empleado en este trabajo (8).

TABLA

Los resultados de los parámetros cinéticos determinados a los pH: 6,52, subíndices (a); pH: 7,7, subíndices (b) y pH: 8,52, subíndices (c), se encuentran resumidos como se indica:

$m_{(a)}$	$m_{(b)}$	$m_{(c)}$	$n_{(a)}$	$n_{(b)}$	$n_{(c)}$	$E_{(a)}$	$E_{(b)}$	$E_{(c)}$
0,7	0,8	1,0	1,9	1,0	1,2	67	59	53

donde:  $m$  y  $n$ , corresponden a los órdenes de reacción de las concentraciones de ion complejo y de peróxido de hidrógeno respectivamente y  $\Delta E$ , la energía de activación.

Debido a que el sistema Cobre (II) -  $\alpha,\alpha'$ - bipyridina-L-prolina presenta una estructura parecida al sistema antes citado (8), es dable aceptar una curva de distribución de concentraciones de las especies en equilibrio en solución acuosa semejantes en ambos casos. Por lo tanto, debe esperarse que los pH iniciales empleados existan principalmente las especies  $[\text{Cu bipy-L-prolinato}]^+$  y  $[\text{Cu bipy}]^{+2}$ , con concentraciones crecientes del complejo ternario y decrecientes del complejo binario y del ion L-prolinato, a medida que aumenta el pH.

En las determinaciones cinéticas, la adición de peróxido de

hidrógeno al complejo ternario, a pH iniciales: 6,52; 7,7 y 8,5; genera el ion hidróperóxido,  $\text{HO}_2^-$ , cuya concentración es mayor mientras mayor es el pH. Siendo este ion, una base más fuerte que el ion L-prolinato probablemente pueda desplazarlo de la esfera de coordinación del ion metálico. Este último parece ser una etapa importante en el mecanismo planteado, que permite explicar los valores de los órdenes de reacción y de energía de activación que aparecen en la Tabla.

El valor del orden de reacción con respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno a pH 6,52 cercano a 2 está en desacuerdo con lo encontrado por H. Sigel cuando utiliza como catalizador el complejo binario  $[\text{Cu}-\alpha, \alpha' \text{-bipy}]^{+2}$ .

Agradecemos al Departamento de Desarrollo de la Investigación, Universidad de Chile, por el financiamiento de estos trabajos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Dutta R., Dé D., J. Indian Chem Soc., 46, 74. (1969)
2. Bunel S., Ibarra C., Rodríguez M., Urbina A., J. Inorg. Nucl. and Chem, 43, 967, (1981).
3. Gil L., Bobadilla H., Bunel S., Libro de Resúmenes XI Jornadas Chilenas de Química. Vol. XXIV, Nº 2; Nº QI-1, 1979.
4. Bobadilla H., Gil L.; Memoria I, 228ii. XIV Congreso Latinoamericano de Química. 1981.
5. Bobadilla H., Gil, L., Boletín de la Sociedad Chilena de Química. XIII Jornadas Chilenas de Química, 27 (2), 43, 1982.
6. Malik G.S., Singh. S. P. and Tandon J.P., Monatshefte für Chemie, 110, 149 (1979).
7. Sayce J.G.; Talanta, 15, 1937, (1968).
8. Griesser R., Prijs B. Sigel H., Fory W., Mc Cormick D., Biochemistry, 9, (17), 3285, (1970).