

REACTIVIDAD DE UN COMPUESTO ORGÁNICO UTILIZADO COMO AGROQUÍMICO EN PRESENCIA DE METALOMICELAS

Rizzo A*1; Monserratt R2

1Grupo de Físicoquímica de Hidrocarburos; Departamento de Ingeniería Química Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Barquisimeto-3001, Venezuela.

2Laboratorio de Polímeros Departamento de Ingeniería Química Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre, Barquisimeto-3001, Venezuela. (*)
arizzo@unexpo.edu.ve.

RESUMEN. La resistencia química a la degradación por el medio ambiente de compuestos orgánicos presentes en fungicidas, favorece la contaminación de aguas y suelos. Sin embargo estos compuestos orgánicos son posibles eliminarlos aumentando su reactividad con el agua en presencia de surfactantes. En este trabajo se estudió la reactividad en agua de compuestos orgánicos utilizados como fungicidas en presencia de un compuesto metalomicelar. Para tal fin se usó la metalomicela *N, N, N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminoetano de cobre (II) **1**, para estudiar el efecto en la velocidad de hidrólisis de la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina **2**, y la *N*-(triclorometilitio)-ftalamida **3**. El perfil de velocidad observado para la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina **2** *versus* concentración de la metalomicela **1**, presentó un máximo cercano a la concentración crítica micelar. En el caso del perfil cinético para **3**, se observó un aumento concomitante de la velocidad *versus* concentración de la metalomicela. Los resultados mostraron que el compuesto orgánico presente en el fungicida, reaccionan hasta 12 veces más rápido en presencia de los catalizadores tensoactivos que en agua. La actividad catalítica de este compuesto tensoactivo favorece no sólo la solubilización del componente orgánico activo del fungicida, sino su completa eliminación mediante la hidrólisis de éste.

Palabras claves: Agroquímicos, reactividad, micelar, metalomicela.

REACTIVITY OF AN ORGANIC COMPOUND USED LIKE AGROCHEMICAL IN PRESENCE OF METALLOMICELLES

ABSTRACT. The chemical resistance to the degradation of organic present compounds in fungicides favors the water pollution, and to the incorporation of these in soils, and to the environment in general. Nevertheless these organic compounds increase his solubility and reactivity in water in presence of surfactantes favoring his elimination. In this work the reactivity was studied in systems of metallomicelles of a compound organic synthesized and another present in fungicides (FOLPET distributed by the business firm VINCARE). In this work the reactivity was studied in systems of metallomicelles of an organic synthesized compound and another present in fungicides (FOLPET distributed by the business firm VINCARE). For such an end I use the metallomicelle *N, N, N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminetane of copper the (II) **1**, to study the effect in the speed of hidrólisis of 2-(4-cianofenoxi) quinoxaline **2**, and the *N* - (triclorometilitio)-ftalamida **3**. The speed profile observed for 2-(4-cianofenoxi)quinoxaline **2** *versus* concentration of the metallomicelles **1**, present a maximum near to the critical concentration micellar. In case of the kinetic profile for **3**, a concomitant increase of the speed observed *versus* concentration of the metallomicelles **1**. The results of these investigations showed that the organic present compound in the fungicide, they react even 12 times more rapid in presence of the catalysts tensoactives that in water. The catalytic activity of this compound tensoactive favors not only the solubilization of the organic active component of the fungicide, but his complete elimination by means of the hidrólisis of this one.

Key words: Agrochemical, reactivity, micellar, metallomicelles.

1. INTRODUCCIÓN.

Los pesticidas son sustancias químicas destinadas a combatir plagas en el más amplio sentido. Hoy los pesticidas tienen acciones muy variadas: insecticidas, herbicidas, **fungicidas**, acaricidas, y reguladores del crecimiento entre otros. Estos compuestos han beneficiado e incrementado la producción agrícola y combaten enfermedades humanas y animales; no obstante, su uso de manera continuada y descontrolada hace que se produzcan efectos negativos sobre la salud humana, la supervivencia de multitud de especies y el medio ambiente en general. Sin embargo el uso inadecuado de los pesticidas pueden desencadenar problemas de salud pública, es así como Tagliaferro [1], presentó registros que indican que en la depresión de Quíbor, existe presencia en leche materna de residuos de compuestos órgano clorados (Hexaclorobenceno), organofosforados y carbamatos además de diferentes tipos de malformaciones en neonatos.

La resistencia química a la degradación de los pesticidas favorece la contaminación de aguas, la incorporación a suelos, vegetales y animales, es así como residuos de insecticidas en diferentes hortalizas han sido publicados a nivel mundial [2]. Estos investigadores concluyeron que el uso inadecuado de plaguicidas tiene relación con la acumulación de residuos en los productos cosechados incide negativamente en su calidad alimenticia y su seguridad toxicológica. La evaluación realizada por estos investigadores con respecto al problema de contaminación presentada en la región del valle de Quíbor por la presencia de residuos agrotóxicos en las cosechas, se enfoca básicamente en la utilización de cantidades inadecuadas y frecuencia de aplicación del agroquímico correspondiente. Los fungicidas bencimidazólicos y carbamatos, utilizados en la región agrícola de la depresión de Quíbor, son pesticidas sistémicos, es decir, que la sustancia se activa dentro de la planta y su uso está ampliamente extendido en agricultura para el tratamiento pre- y post-cosecha de un amplio rango de patógenos; Estos presentan características muy definidas en cuanto a su comportamiento frente a una gran variedad de hongos. La FAO acepta el uso de los fungicidas para el control de enfermedades en cultivos agrícolas, que según estimaciones de esta organización evitaría pérdidas causados por plagas entre un 30 y 50% [1].

En trabajos ampliamente reseñados en la literatura, compuestos con propiedades tensoactivas (surfactantes), son capaces de acelerar (catálisis micelar) o inhibir reacciones de hidrólisis en agua [3,4]. Tal es el caso de las metalomicelas son micelas funcionalizadas en la que

el grupo cabezal del surfactante es un complejo metálico. La metalomicela es el producto de un complejo formado entre un metal de transición (Zn^{2+} , Cu^{2+}) y un surfactante funcionalizado de cadena larga hidrocarbonada que actúa como ligando [3,4].

La importancia fundamental de estas estructuras supramoleculares es su capacidad para catalizar reacciones de compuestos orgánicos en soluciones acuosas, debido a la presencia combinada de un metal que actúa como catalizador y una estructura coloidal que favorece la incorporación del sustrato hidrofóbico

En trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación, se demostró que componente químicos orgánicos activos presentes en fungicidas comerciales (Benomyl, Bravo y otros) utilizados en la zona del valle de Quíbor, presentan alta reactividad con el agua a pH básico (hidrólisis básica) en presencia de compuestos tensoactivos del tipo metalomicelar [5]. Los resultados de estas investigaciones mostraron que los componentes activos presentes en estos fungicidas reaccionan más rápido en presencia de los catalizadores tensoactivos que en agua [5]. En este trabajo, se presenta un estudio de la reactividad de dos compuestos orgánicos 2 y 3 en agua y en presencia de sistema metalomicelares. El compuesto 3, es componente activo mayoritario presente en el FOLPET, distribuido por la casa comercial VINCARE que actúa como fungicida inhibidor multisitio.

Los resultados de este estudio, pudieran plantear la utilización de compuestos metalomicelares 1, para la eliminación de compuestos como 3, que pudieran estar presentes en cosechas agrícolas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Síntesis de la metalomicela *N, N, N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminoetano de cobre (II) y la 2-(4- cianofenoxi)quinoxalina.

La síntesis de la metalomicela *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminoetano de cobre (II) ($C_{21}H_{46}N_2Cl_2Cu$) se realizó empleando el método publicado en un trabajo previo [6]. La síntesis de la metalomicela *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminoetano de cobre (II) ($C_{21}H_{46}N_2Cl_2Cu$) tiene dos etapas: a. la síntesis del ligando, b. la síntesis de la metalomicela. La síntesis del ligando se realiza disolviendo 4,8 g (48 mmol) de *N, N, N'*-trimetil-1,2 diaminoetano y 5,6 g (20 mmol) de 1-bromohexadecano en 30 ml de etanol absoluto y refluendo por espacio de 10 minutos. Este

semi-sólido amarillo fué añadido lentamente a una solución de 10 ml de CuCl_2 en etanol lentamente y bajo agitación. La solución resultante se colocó en un baño de hielo y etanol hasta alcanzar una temperatura de 0°C , dejando la mezcla de reacción durante 30 minutos. Al filtrar la solución se obtuvo un sólido verdoso el cual fué recristalizado en etanol. En una segunda recristalización se utilizó acetonitrilo como solvente. El sólido azul-verdoso resultante de la recristalización fundió a $96-98^\circ\text{C}$ (lit. $99-101^\circ\text{C}$). El espectro infrarrojo de la metalomicela fue obtenido en KBr, mostrando las siguientes bandas en cm^{-1} : 2956, 2921, 2852 y 1468 vibraciones de enlace C-H de grupos CH_3 y CH_2 . El análisis elemental calculado obtenido para la metalomicela fue de: C, 54,70; H, 10,00; N, 6,10 y el experimental de: C, 54,04; H, 10,03; N, 6,43, similar al obtenido en trabajos previos [6].

El compuesto la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina fue sintetizado y caracterizado en un trabajo previo [6].

Para el seguimiento de la cinéticas de reacción y determinaciones de las constantes de velocidad, estas se realizaron en un espectrofotómetro de ultravioleta-visible, equipo GESESYS 10, modelo UV, de un solo haz, lámpara de xenón, rango espectral: 190-1100 nm y ancho de ranura espectral 5nm.

2.2 Reacciones de Hidrólisis en presencia de la metalomicela *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hexadeciletilendiamina de Cu (II) 1.

Como extensión de nuestras investigaciones del efecto de sistemas coloidales en la reactividad de compuestos orgánicos, en este trabajo se utilizó específicamente la metalomicela 1 para obtener información acerca de la reactividad del compuesto orgánico la N-(triclorometiltio)-ftalamida 3 presente en el fungicida FOLPET, y compararlo con compuestos sintetizados como la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina 2.

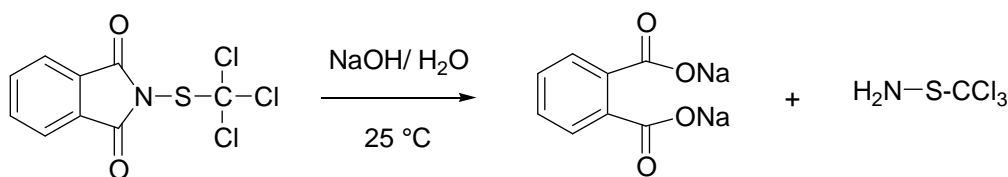
Para evaluar la reactividad de 2 y 3, se procedió a realizar reacciones de hidrólisis en ausencia y presencia de la metalomicela. Para el caso de este último se realizó la hidrólisis básica ($\text{pH} = 8$).

2.2.1. Hidrólisis de la 2-(4- cianofenoxi)quinoxalina 2

Para la determinación de las constantes de velocidad de la hidrólisis la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina 2 en medio metalomicelar, fueron seguidas cinéticas por espectroscopía ultravioleta-visible a una temperatura de 25 °C. La concentración de sustrato fué de $2,7 \times 10^{-5}$ M. El pH de la mezcla de reacción fué de 6,4 permaneciendo constante durante el desarrollo de la misma. El estudio cinético en medio metalomicelar del compuesto 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina 2 fué seguido observando la desaparición de la banda de absorción característica del sustrato en solución acuosa a una $\lambda_{\text{max}} = 245,0$. Para la determinación de las constantes de velocidad de la hidrólisis la 2-(4- cianofenoxi)quinoxalina en medio metalomicelar, fueron seguidas cinéticas por espectroscopía ultravioleta-visible a una temperatura de 25 °C. Las constantes de velocidad observada, k_{v} , fueron obtenidas en un intervalo de concentraciones de metalomicela *N, N, N'*-trimetil- *N'*-hexadeciletilendiamina 1 por debajo y por encima de la concentración micelar crítica (cmc). La cmc usado fue de de $2,7 \times 10^{-4}$ M, utilizado en trabajo anterior [6].

2.2.2 Hidrólisis de N-(triclorometiltio)-ftalamida.

La reacción de hidrólisis de la N-(triclorometiltio)-ftalamida 3, se intentó estudiar en agua a pH 7, sin embargo dicha reacción no fue posible medirla debido a que es sumamente lenta a una temperatura ambiente. El compuesto N-(triclorometiltio)-ftalamida 3 se hidrolizó en una solución de hidróxido de sodio $1,18 \times 10^{-4}$ M para la obtención del ftálato sódico y el triclorotioamina según el esquema 1.



Esquema 1

La constante de velocidad de hidrólisis básica de la N-(triclorometiltio)-ftalamida obtenida a partir de los datos cinéticos es $k_0 = 0,051 \text{ min}^{-1}$ y el tiempo de vida medio 3,67 min. La concentración de sustrato fue $6,67 \times 10^{-5}$ M en acetonitrilo a 25 °C. A concentraciones superiores de hidróxido no fue posible determinar la cinética de la reacción debido a que esta ocurre muy rápidamente.

La hidrólisis básica de la N-(triclorometiltio)-ftalamida 3 se estudió en presencia de sistemas micelares de la *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hexadecildiaminoetano 1 a 25 °C por debajo del cmc de este y

siguiendo la desaparición por espectroscopía ultravioleta-visible del sustrato a $\lambda_{\max} = 224$ nm. La concentración del sustrato utilizada fue de $6,67 \times 10^{-5}$ M. en acetonitrilo y la de NaOH $1,175 \times 10^{-4}$ M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Tabla 1 y Figura 1, se muestra los valores y el perfil de velocidad observada *versus* la concentración de la metalomicela para la hidrólisis de la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina 2.

TABLA 1. HIDRÓLISIS DE 2, K_{ψ} , EN PRESENCIA DE LA METALOMICELA N, N, N' -TRIMETIL- N' -HEXADECILDIAMINOETANO DE COBRE (II) 1^A

$10^4 \times [\text{metalomicela}]$ (M)	$10 \times k_{\psi}, \text{min}^{-1}$
2,70	2,79
3,30	2,87
4,00	2,68
4,60	2,63
5,30	2,59
6,00	2,31

$[\text{sustrato}] = 2,7 \times 10^{-5}$ M, $T = 30$ ° C, $k_0 = 1,51 \times 10^{-1} \text{min}^{-1}$

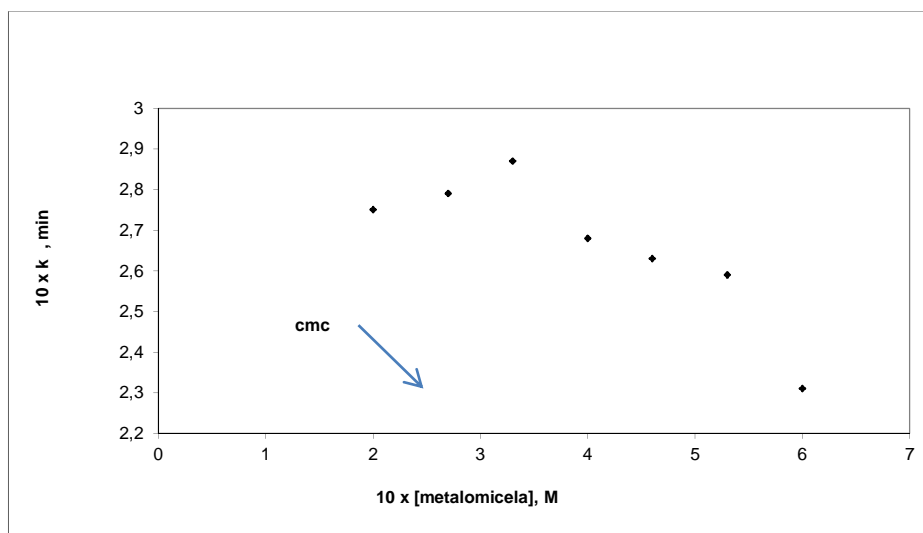
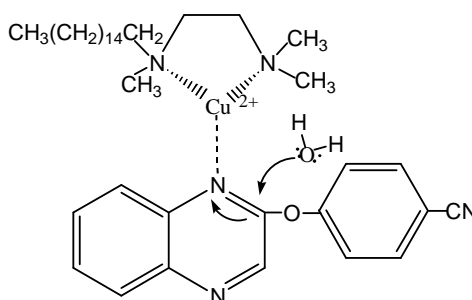


Figura 1. Hidrólisis de la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina 2, k_{ψ} , en presencia de la metalomicela N, N, N' -trimetil- N' -hexadecildiaminoetano de cobre (II) 1, $T = 30$ ° C, $\text{cmc} = 2,7 \times 10^{-4}$ M.

En el perfil mostrado en la Figura 1 se observa la presencia de un máximo cercano a la concentración micelar crítica (cmc) de la metalomicela, característico en perfiles de velocidad en reacciones bimoleculares. El máximo de velocidad de hidrólisis encontrado para este sustrato en presencia de la metalomicela 1, fue unas 19 veces más rápida que el encontrado en agua. En la Tabla 1 se presentan las constantes de velocidad observada, k_{ψ} , en un intervalo de concentraciones de la metalomicela *N, N, N'*-trimetil-*N'*-hexadeciletilendiamina por debajo y por encima del cmc. El cmc empleado fue $2,7 \times 10^{-4}$ M. En el perfil de velocidad observada *versus* concentración de metalomicela, mostrado en la Figura 1, se observa que al ir aumentando la concentración del surfactante se evidencia la formación de un máximo, producto posiblemente del efecto del acercamiento de los reactivos que se incorporan a las micelas. A medida que aumenta la concentración de surfactante, el sustrato se va enlazando a las micelas que se van formando aumentando la velocidad. En un punto el sustrato se enlaza completamente a la micela pero el volumen de la pseudofase metalomicelar sigue aumentando debido a la continua formación de nuevas micelas. La consecuencia es un efecto de dilución del sustrato en la capa de Stern y la concomitante disminución de la velocidad.

Una interpretación del efecto catalítico en presencia de la metalomicela en la reacción de hidrólisis de la 2-(4-cianofenoxi)quinoxalina, es la posible asistencia electrofílica del complejo metálico hacia este Compuesto[6]. Esto se traduce en la coordinación del metal al nitrógeno del anillo heteroaromático, favoreciendo así el aumento de la electrofilicidad del carbono 2 del anillo heteroaromático hacia el ataque nucleofílico del agua (Esquema 2).



Esquema 2

El Esquema 1 y la Figura 1 indican de esta manera que la catálisis de la metalomicela 1 es producto no solamente de la concentración de los reactivos en la interface micelar, sino también al efecto producido por el aumento de la electrofilicidad del sustrato al enlazarse con el agregado metalomicelar 1.

La hidrólisis básica de la N-(triclorometiltio)-ftalamida se estudió en presencia de sistemas micelares N,N,N'-trimetil-N'-hexadecildiaminoetano cobre (II) 1 por debajo del cmc de este, puesto que por encima de este valor la reacción es muy rápida y no fue posible medirla.

En la tabla 2 se presenta la constante de velocidad observada k_{ψ} en un intervalo de concentraciones que va desde $4,67 \times 10^{-7}$ M a $23,33 \times 10^{-7}$ M. En la Figura 2 se muestra el perfil de la constante de velocidad observada k_{ψ} versus la concentración de la metalomicela de cobre (II) 1.

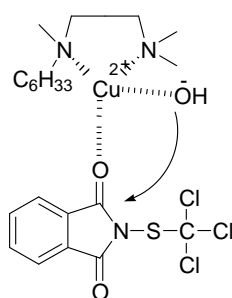
TABLA 2. HIDRÓLISIS DE 3, K_{ψ} , EN PRESENCIA DE LA METALOMICELA N,N,N'-TRIMETIL-N'-HEXADECILDIAMINOETANO DE COBRE (II) 1 A .

$10^7 \times [\text{Metalomicela}], \text{M}$	$10 \times (\text{min}^{-1})$
4.7	0,201
9.3	0,386
14	0,436
16.3	0,597
18.7	0,602
21	0,628
23.3	0,645

^a $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{sustrato}] = 6,67 \times 10^{-5} \text{ M}$, $k_0 = 5,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

Una interpretación del efecto catalítico en presencia de la metalomicela en la reacción de hidrólisis de la N-(triclorometiltio)-ftalamida 3, es la posible asistencia electrofílica del complejo metálico hacia este compuesto. Esto se traduce en la coordinación del metal al grupo carbonilo del anillo heteroaromático, favoreciendo así el aumento de la electrofilicidad del carbono del anillo heteroaromático hacia el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo (Esquema 3). A diferencia a lo observado para 2 el efecto N-(triclorometiltio)-ftalamida 3, se debe a un efecto premicelar,

observado en trabajos anteriores [6]. Este aumento en la reactividad de grupos amidas cíclicos en presencia de compuesto organometálicos, fue publicado por Breslow y Schepartz.⁷ En la reacción el paso crítico de la catálisis es la formación de un complejo ternario entre el ligando, ion metálico y el sustrato, aumentando su electrofilicidad favoreciendo el ataque nucleofílico del ion hidroxilo.⁶



Esquema 3.

En la reacción el paso crítico de la catálisis es la formación de un complejo ternario entre el ligando, ion metálico y el sustrato, en donde el ion metálico activa el ion OH⁻ contenido en el ligando que se coordina al carbonilo de la amida, aumentando su electrofilicidad favoreciendo el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo.

Los resultados de este trabajo indican que las reacciones de los compuestos 2 y 3 ocurren de manera diferente en presencia de la metalomicela 1. Para el compuesto 2 es el resultado del concurso de dos efectos catalíticos complementarios: uno el debido al sistema micelar al concentrar reactivos en la capa de Stern, catálisis micelar, y el otro, debido al efecto de coordinación metal-sustrato en la metalomicela [6]. Sin embargo para N-(triclorometiltio)-ftalamida 3, únicamente el efecto coordinativo está presente, por lo que no se observa un máximo, como se muestra en la Figura 2.

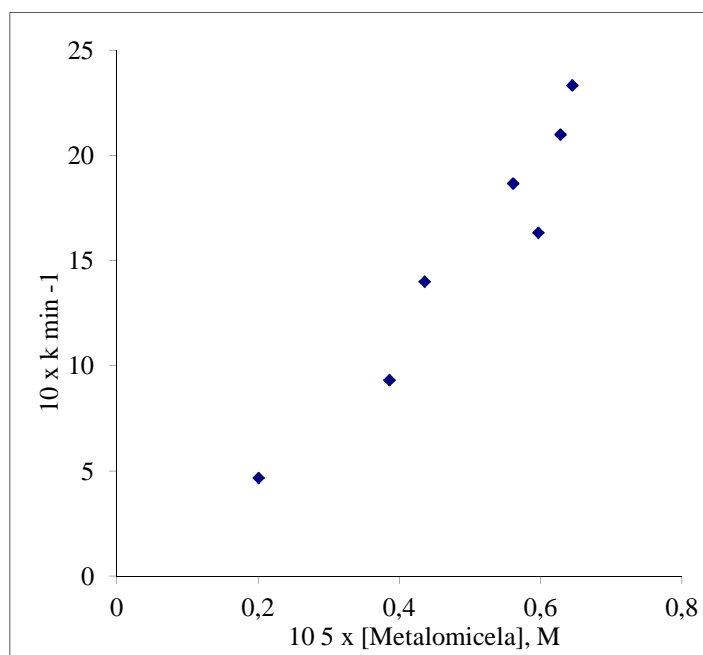


Figura 2. Hidrólisis básica de la N-(triclorometilitio)-ftalamida 3 (Folpet), en presencia de la metalomicela 1.

CONCLUSIONES

De la evaluación de la velocidad de reacción del compuesto 3 presente en el Folpet en medio básico y en el intervalo de concentración de metalomicela de cobre (II) 1 estudiado, se concluye que a mayor concentración de la metalomicela mayor en la velocidad de la reacción. La reacción de hidrólisis de 3 aumenta hasta 12 veces en presencia del compuesto metalomicelar.

La metalomicela 1 no sólo aumenta la reactividad de los compuestos orgánicos 2 y 3 en agua sino que favorece su solubilización. La acción de estos componentes metalomicelares pueden ser utilizados en la eliminación de compuestos organotóxicos en productos agrícolas. El uso de estos compuestos tensoactivos se favorecería aun más, puesto que su rango de acción es efectivo inclusive a concentraciones muy bajas.

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección de Investigación y Postgrado (DIP) de la Unexpo Vicerrectorado Barquisimeto, por su apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] Zulay Antonieta Tagliaferro de Bracamonte. Niveles de organoclorados en Leche Materna en Población de Caserios Expuestos y Parcialmente Expuestos A Plaguicidas Del Valle de Quíbor Estado Lara. Venezuela. 2001. Tesis de Maestría; UCLA, Barquisimeto (2001).
- [2] Francis Pierre y Pedro Betancourt. Evaluó y manejo de plaguicidas en la acumulación de residuos organoclorados y organofosforados en cebolla cultivada en sistemas de producción que utilizaron control químico de plagas en la depresión de Quíbor, estado Lara. **Bioagro**; 2, 69-78, (2007).
- [3] Tonellato Umberto, Tecilla Paolo y Scimin Paolo. Metallomicelles as Catalysts of the Hydrolysis of Carboxylic and Phosphoric Acid Esters. **J. Org. Chem**; 56, 161-166, (1991)
- [4] Tonellato Umberto, Tecilla Paolo y Scrimin Paolo. Chiral Lipophilic Ligands. 1. Enantioselective Cleavage of α -Amino Acid Esters in Metallomicellar Aggregates. **J. Org. Chem**; 59, 4194-4201, (1994).
- [5] Bavaresco Melitza y Susej Alfonso. Utilización del Complejo Metalomicelar *N,N,N'*-trimetil-*N'*-hexadeciletlendiamina de cobre (II) en la eliminación del Fungicidas en productos agrícolas. Tesis Especial de Grado; Unexpo VR-Barquisimeto, Barquisimeto (2002).
- [6] Rizzo Aniello. Efecto de Estructuras Supramoleculares en la Reactividad de Compuestos Heterocíclicos. Tesis de Maestría; Universidad Simon Bolívar, Sartenejas, Caracas. (2001).
- [7] Breslow Ronald y Schepartz Alanna. Hydrolysis of an Amide in a Carboxypeptidase Model Using Co(II) and Bifunctional Catalysts. **J.Am. Chem. Soc**; 109, 1814-1826, (1987).