

Um novo produto de rearranjo na degradação fotoquímica do paration metílico

Thiago Moreira de R. Araújo (PG)^{1*}, Paulo C. M. L. Miranda (PQ)² e Maria Cristina Canela (PQ)³
e-mail: araujo@uenf.br

¹IFF, Rua Dr. Siqueira, 273 – P. Dom Bosco – Campos-RJ, 28030-130; ²Instituto de Química – UNICAMP - Campinas-SP, 13083-970. ³Laboratório de Ciências Químicas–UENF- Av. Alberto Lamego, 2000, Campos - RJ, 28013-602.

Palavras Chave: tiossulfato de dimetila e *p*-hidroxifenila, paration metílico, degradação fotoquímica.

Introdução

Sabe-se que alguns pesticidas ao sofrerem degradação geram substâncias ainda mais tóxicas¹. Desta forma, muitos pesquisadores se preocupam em identificar os produtos formados ao longo da degradação de um dado pesticida^{1,2} para que estudos posteriores de toxicidade sejam realizados. Este trabalho estudou a degradação fotoquímica do paration metílico (PM, **1**) em solução aquosa e identificou um novo produto da sua degradação.

Resultados e Discussão

O ensaio de degradação foi realizado utilizando-se solução de **1** preparada a partir de uma formulação comercial (Folisuper[®]). A solução de **1**, 88 mg·L⁻¹, foi acondicionada em frascos de borossilicato em dois tratamentos distintos: com e sem radiação solar.³ A detecção dos produtos de degradação foi realizada por CG/EM após extração. Entre os diversos produtos identificados um deles, o de *m/z* 234, não mostrou qualquer correlação com os fragmentogramas da biblioteca NIST. Uma análise mais detalhada deste fragmentograma mostrou um padrão de fragmentação semelhante a **1** (figura 1B), pois em ambas as situações há a perda do fragmento dimetoxitiofosfatil [M-125], além de apresentarem o íon dimetoxitiofosfônio (*m/z*=125). Como cada átomo de enxofre contribui em aproximadamente 4,40% na intensidade relativa do fragmento [M+2]⁺, o valor observado de 6,4% suporta a presença deste átomo e, ainda, indica a presença de alguns átomos de oxigênio. Um raciocínio análogo também pode ser feito para o íon *m/z*=125. A intensidade relativa de 9,8% observada para o íon [M+1]⁺ sugere a presença de oito átomos de carbono. Por fim, considerando-se a massa par do íon molecular (*m/z*=234), o que indica um número par de nitrogênios, e a estrutura sugerida para os fragmentos presentes no espectro da mesma, infere-se que a sua fórmula molecular é C₈H₁₁O₄PS e a sua estrutura, **2**, é a apresentada na figuras 1-A e 2. Esse resultado sugere que há um rearranjo promovido pela radiação solar, na estrutura de **1** onde ocorre a troca do grupo nitro pelo grupo hidroxila (**2** na figura 2). Até o presente trabalho, essa substância ainda não havia sido citada na literatura como um produto da degradação de **1**.

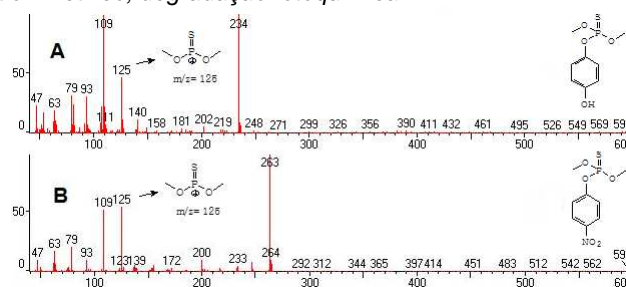


Figura 1. Espectros de massas do tiossulfato de dimetila e *p*-hidroxifenila (**2**) e do PM (**1**).

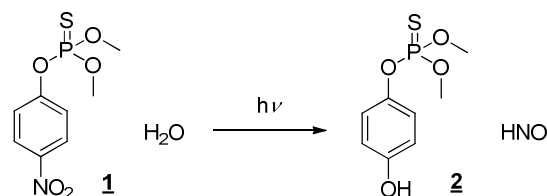


Figura 2. Rearranjo fotoquímico formando o tiossulfato de dimetila e *p*-hidroxifenila (**2**) a partir do paration metílico (**1**).

Visando comprovar a proposta estrutural, a síntese de **2** foi realizada a partir da hidroquinona e do dimetilclorotiofosfato em uma única etapa com rendimento em torno de 10%. Apesar deste rendimento ser baixo optamos por continuar com esta abordagem por envolver apenas uma etapa que gera produtos de fácil purificação. A comprovação estrutural se deu através de RMN (¹³C e ¹H) e por espectrometria de massas. A coeluição e a comparação dos fragmentogramas nos dois casos permitiu comprovar que a proposta estrutural inicial estava correta.

Conclusões

O produto do PM detectado ao longo da sua degradação fotoquímica foi o tiossulfato de dimetila e *p*-hidroxifenila.

Agradecimentos

TMRA agradece ao IFF o projeto de capacitação, ao INCTAA (CNPq-proc.no. 573894/2008-6 E FAPESP proc. no. 2008/57808-1), FAPERJ (proc. No. E-26/111.737/2010).

¹ Druzina, B. e Stegu, M. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2007**, 87, 15.

² Sakellarides, T. M.; Siskos, M. G. e Albanis, T. A. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2003**, 83, 1.

³ Araújo, T.M.R.; Campos, M.N.N. e Canela, M.C. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2007**, 87, 13-14.