

Oxidação do herbicida simazina catalisada pelo Catalisador de Jacobsen.

Joicy S. dos Santos* (PG), Eduardo J. Crevelin (PG), Luiz A.B. de Moraes (PQ), Marilda das Dores Assis (PQ).

Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo - Av. Bandeirantes 3900 – Monte Alegre CEP 14040-901, Ribeirão Preto-SP. E-mail: joicy.santamalvina@pg.ffclrp.usp.br.

Palavras Chave: Complexos salen, Jacobsen, herbicidas, simazina.

Introdução

O citocromo P450 constitui uma família de enzimas que catalisam diversas reações de hidroxilação, epoxidação e outras oxidações[1]. Inspirados nestas enzimas muitos catalisadores têm sido sintetizados, como complexos salen, visando reproduzir estas reações.

A simazina (Figura 1) é um herbicida da família das s-triazinas, amplamente utilizada no controle de ervas daninhas nas culturas de milho, uvas, maçãs, sorgo e cana-de-açúcar [2]. Este herbicida é utilizado amplamente no Brasil. O objetivo deste trabalho é avaliar a ação do catalisador de Jacobsen (cloreto de (R,R)-(-)-N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butilsalicideno)-1,2-ciclohexanodiaminamanganêsIII) como modelo biomimético do citocromo P450 na oxidação do herbicida simazina, utilizando-se diferentes oxidantes, e comparar os produtos de reação com os metabólitos encontrados *in vivo*.

Resultados e Discussão

As reações de oxidação da simazina foram realizadas na razão molar de 1:60:60 (catalisador: substrato: oxidante), utilizando-se 4×10^{-6} mol de substrato, $7,5 \times 10^{-5}$ mol de oxidante e $2,5 \times 10^{-7}$ mol do complexo salen, utilizando DCM/MeOH 1:1 como solvente, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Os produtos das reações foram analisados por CLAE após 24 h. Foram utilizados *m*-CPBA, H₂O₂ e PhIO como oxidantes.

As reações de oxidação levaram à produção dos compostos OAAT, CAAT, CEAT, OEET, e também os produtos desconhecidos P1 e P2 que foram posteriormente identificados por CG/MS como 6-hidroxi-2,4-diacetamida-1,3,5-triazina (ODDT) e 6-hidroxi-2-etilamino-4-acetamida-1,3,5-triazina (ODET) respectivamente (Figura 2). Estes compostos também foram encontrados na oxidação da simazina pelo processo Fenton descrito na literatura [2].

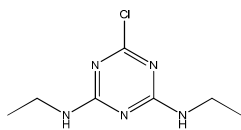


Figura 1. Simazina (CEET).

Foram realizadas reações na presença de imidazol, usado como co-catalisador, na razão molar 1:10 (catalisador:ligante axial). Essas reações levaram à formação de OAAT, CEAT, ODDT e OEET. Ligantes axiais favorecem a formação de intermediários de alta valência, estabilizando o anel porfirínico [3], que provavelmente são os responsáveis pela formação destes compostos. Nas reações de oxidação da simazina por *m*-CPBA em atmosfera de argônio não se observou os produtos OAAT e OEET, indicando que estes compostos podem ser gerados por mecanismo radicalar, o qual é favorecido na presença de oxigênio.

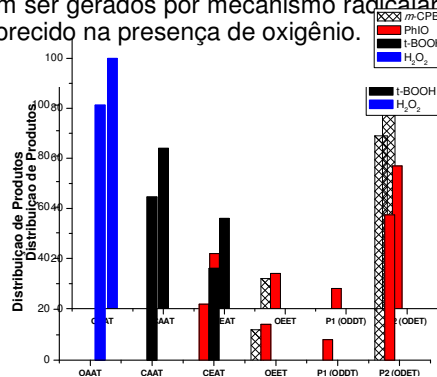


Figura 2. Distribuição de produtos na oxidação da simazina por diferentes oxidantes, na presença do catalisador de Jacobsen, em meio de DCM/MeOH.

Conclusões

O catalisador de Jacobsen foi eficiente para promover a oxidação do herbicida simazina. Dentre os oxidantes, o que levou à catálise mais seletiva foi o H₂O₂, formando apenas OAAT, produto menos tóxico. Vários compostos obtidos neste estudo são metabólitos da oxidação da simazina *in vivo*, confirmando que o catalisador de Jacobsen é um bom modelo biomimético do citocromo P450.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq

¹ Mansuy, D. *Catal. Today* **2008**, *138*, 2.

² Rivas, F.J.; Navarrete, V., Beltrán, F.J.; García-Araya, J. F. *Appl. Cata. B Environ.* **2004**, *48*, 249-258.

³ Rezaeifard, A.; Jafarpour, M.; Rayati, S.; Shariati, R., *Dyes and pigments*, **2009**, *80*, 90-85.