



Síntese de ésteres semissintéticos derivados de fenóis naturais e solketal com potencial herbicida



Julianne A. Bruno (PG)^{1*}; Guilherme de O. Ferraz (PG)¹; Jorge L. Pereira (PG)¹; Milene M. Praça-Fontes (PQ)²; Maira C.M. Fonseca (PQ)¹ Francisco C. L; de Freitas (PQ)¹; Patrícia F. Pinheiro (PQ)¹

¹ Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.

² Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, Alegre, ES, Brasil.

* e-mail: julianne.bruno@ufv.br

RESUMO

Plantas daninhas são espécies indesejáveis que competem com as culturas agrícolas, podendo reduzir significativamente a produtividade das lavouras. Compostos naturais da classe dos fenóis, como carvacrol, timol, guaiacol e eugenol, presentes em óleos essenciais, possuem atividade fitotóxica comprovada e podem servir de base para novos herbicidas. O glicerol, subproduto da indústria do biodiesel, pode ser convertido em solketal, um intermediário promissor na síntese orgânica. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar o potencial fitotóxico de ésteres semissintéticos derivados de fenóis naturais e solketal. Assim, foram obtidos ácidos fenoxiacéticos a partir dos fenóis citados, posteriormente esterificados com solketal (presença de EDC e DMAP). Os compostos foram caracterizados por CG-EM, RMN e FTIR e também passaram por ensaios biológicos in vivo. Os resultados são promissores e indicam o potencial para o desenvolvimento de herbicidas sustentáveis.

Palavras-chave: Semissintéticos, Glicerol, Fênois naturais, Esterificação.

Introdução

O crescimento da população mundial tem impulsionado a demanda por alimentos, exigindo, consequentemente, o aumento da produtividade agrícola (1). Essa produtividade pode ser maximizada através do desenvolvimento de novas culturas de alto rendimento, mecanização agrícola e da intensificação do uso de fertilizantes e pesticidas (1). No entanto, a aplicação contínua desses compostos tem resultado no desenvolvimento de resistência por parte das espécies infestantes, além de acarretar impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Tais fatores evidenciam a necessidade de desenvolvimento de novas moléculas herbicidas que apresentem menor toxicidade (2). Para diminuir esses desafios, se apresenta como solução viável a síntese de moléculas semissintéticas originadas de produtos naturais (3).

Concomitantemente, destaca-se a importância do aproveitamento de resíduos industriais, como o glicerol, subproduto da produção de biodiesel (4). O glicerol pode ser convertido em solketal, o qual reage com ácidos para originar ésteres contendo o grupo solketila. Esse processo favorece a síntese de compostos com maior polaridade, característica desejável, visto que a solubilidade no meio celular é um dos fatores limitantes da atividade biológica de compostos bioativos.

Dessa forma, objetivou-se com este trabalho sintetizar ésteres inspirados na molécula do primeiro herbicida seletivo comercializado, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). Esta síntese será realizada através do aproveitamento do glicerol em uma reação com derivados de fenóis obtidos de produtos naturais (carvacrol, timol, guaiacol, eugenol).

Experimental

Síntese dos ácidos fenoxiacéticos:

Em um balão bitubulado acoplado a um condensador foi adicionado guaiacol (0,04 mol) dissolvido em 20 mL de etanol e NaOH (0,04 mol) dissolvido em 20 mL de água destilada. Seguiram sob agitação por 20 minutos. Uma solução de cloroacetato de sódio (0,05 mol) dissolvido em 20 mL água destilada e pH = 9 foi transferida gota a gota para o balão. A reação seguiu em refluxo por 5 horas. Então, o meio foi acidificado e o sólido foi lavado com água destilada gelada.

Síntese de Solketal:

A reação de acetalização do glicerol foi realizada utilizando 0,250 g (0,0027 mol) de glicerol em 4 mL de acetona com 0,0056 g (1% m/m em relação ao ácido fenoxiacético) de PTSA em um balão bitubulado sob agitação, em um banho de glicerina a 60 °C, durante 30 minutos. A razão molar de glicerol e acetona é de 1:20. Para purificação foi realizada coluna cromatográfica com hexano/acetato de etila (3:1).

Síntese dos ésteres fenoxiacetatos de solketila:

Em um tubo selado, é colocado sob agitação em temperatura ambiente 0,96 mmol do ácido fenoxiacético com 4 mL de diclorometano para dissolução do mesmo. Em seguida é acrescentando 0,96 mmol de EDC com 6 % m.m⁻¹ de DMAP (em relação ao ácido utilizado) e por fim 124 µL de solketal puro. A solução permanece em agitação, em temperatura ambiente por 24 h. A purificação é realizada por extração líquido-líquido com 20 mL de água gelada (10X) e uma extração com NaHCO₃ (20 mL). A caracterização foi feita por CG-EM, RMN de ¹H, RMN de ¹³C e FTIR.

Ensaio biológico:

- Teste pré-emergente:

O substrato tratado com 10 mL de solução do éster + surfactante nas concentrações desejadas foi homogeneizado separadamente e distribuído em 5 potes de 150 mL. Em cada pote, foram semeadas

cinco sementes, com posterior desbaste para três plântulas. A avaliação dos efeitos fitotóxicos ocorreu 21 dias após a aplicação. Os controles positivos foram H₂O e H₂O + Tween 20 0,5 % e o controle negativo foi 2,4 – D na mesma concentração do tratamento.

Análise estatística:

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e os valores médios ao Teste de Tukey ($p \leq 0.05$), utilizando o software R, versão 4.0.0 (R Core Team 2024) (5).

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização do ácido fenoxiacético e ésteres:

Foram sintetizados 5 ácidos fenoxiacéticos (ácidos carvacroxiaético, timoxiaético, guaiacoxiaético, eugenoxiaético, fenóxiaético) com rendimentos que variaram de 22 a 72% e os 5 estéres correspondentes que ainda seguem em processo de otimização da síntese. A caracterização para o primeiro éster sintetizado (carvacroxiaetato de solktila) é mostrada na **Figura 1**.

