

IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO FUNGICIDA GUAZATINE ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA A GÁS E CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Arquimedes Lavorenti

Departamento de Química - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo - CP 9 - 13418-900 - Piracicaba - SP

Harry Robinson Hudson, Max Pianka

School of Applied Chemistry - University of North London - 166-220 Holloway Road - London N7 8DB - England.

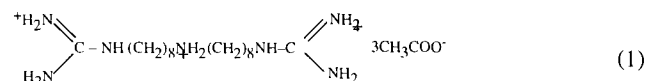
Recebido em 28/10/96; aceito em 10/11/97

IDENTIFICATION OF THE MAIN COMPONENTS OF GUAZATINE FUNGICIDE BY GAS CHROMATOGRAPHY AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY. Hexafluoroacetylaceton derivatives of some synthesized components of the guazatine fungicide were prepared, and their separation and identification performed through gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The chromatogram obtained from hexafluoroacetylaceton derivative of the commercial guazatine presented 14 major peaks, and 9 of them were identified through both techniques mentioned above.

Keywords: guazatine; gas chromatography; mass spectrometry; fungicides.

INTRODUÇÃO

O fungicida guazatine, bis-(8-guanidino-octil)amina (1), foi introduzido originalmente na forma de triacetato em 1968 por Evans Medical Ltd (Inglaterra)¹. Ele é obtido atualmente pela amidinação (transferência do grupo amidina para a amina) da triamina técnica com cianamida (NH₂CN) em solução aquosa de ácido acético. Nestas condições a amidinação ocorre ao acaso, e a proporção de grupos aminos que são convertidos para grupos guanidínicos é determinada pela relação molar entre triamina técnica e cianamida.



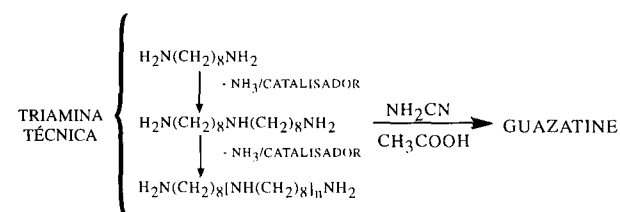
Como a triamina técnica é constituída de vários componentes, dentre os quais: bis-(8-amino-octil)amina (2), 1,8-diamino-octano (3), e outras poliaminas (4), o produto final desta amidinação é uma mistura de vários componentes, e é a esta mistura que é dado o nome de guazatine. O nome do fungicida guazatine estava ligado antigamente ao componente (1), o qual é hoje disponível comercialmente na forma isolada, com o nome comercial de Befran ou DF 125².



É grande a dificuldade de se obter padrões para a maioria dos componentes do fungicida guazatine. Há ainda grande interesse em identificá-los, principalmente para estudos de desenvolvimento de métodos de análise de resíduos e estudos toxicológicos. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo principal identificar os componentes do guazatine isolados e/ou sintetizados individualmente ou mesmo como mistura. A técnica empregada foi a cromatografia a gás (GC) acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

MATERIAL E MÉTODOS

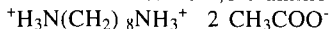
O esquema abaixo mostra de uma forma simplificada o processo de produção comercial do fungicida guazatine:



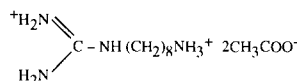
Para uma melhor identificação das estruturas químicas dos diferentes componentes do guazatine, as seguintes siglas foram utilizadas:

G70 = fungicida comercial guazatine

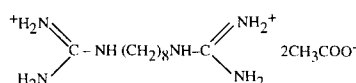
NN = diacetato de 1,8-diamino-octano:



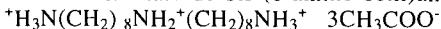
GN=diacetato de 1-amino-8-guanidino-octano



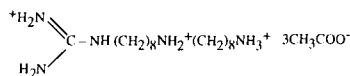
GG=diacetato de 1,8-diguanidino-octano



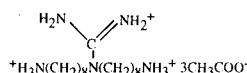
NNN = triacetato de bis-(8-amino-octil)amina:



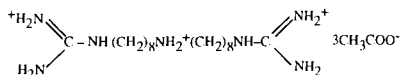
GNN=triacetato de N-(8-amino-octil)-N-(8-guanidino-octil)amina



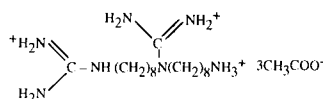
NGN=triacetato de bis-(8-amino-octil)guanidino



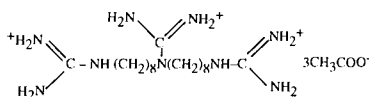
GNG=triacetato de bis(8-guanidino-octil)amina



GGN=triacetato de 1-(8-amino-octil)-1-(8-guanidino-octil)guanidino



GGG=triacetato de 1,1-bis-(8-guanidino-octil)guanidino



Nas siglas utilizadas, N e G representam o grupo amino e guanidínico, respectivamente, presentes em cada componente e, a seqüência indica a posição do grupo na extremidade ou no centro da molécula.

A triamina técnica e o fungicida comercial guazatine (G70) foram fornecidos pela firma KenoGard AB (Suécia), subsidiária da Rhone Poulenc (França). A sigla G70 indica que 70% do peso do fungicida corresponde aos seus diferentes componentes e 30% ao teor de água presente na sua composição.

Os componentes NN e NNN, também conhecidos como diamina e triamina, respectivamente, foram obtidos puros através da destilação da triamina técnica e utilizados na síntese dos outros componentes, individualmente ou como mistura.

A síntese de alguns dos componentes na forma pura (por exemplo, GG e GNG) e outros como mistura (por exemplo, NG, NGN, NNG, NGG, e GGG), foram feitas de acordo com Brown e colaboradores³, Hudson e colaboradores⁴, e Lavorenti⁵. Todos os componentes obtidos puros foram caracterizados através de determinações elementares, Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13, e Bombardeamento por Átomos Rápidos-Espectrometria de Massas (FAB-MS)^{5,6,7,8}.

As reações de derivatização com hexafluoroacetilacetona ($\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$) foram feitas de acordo com Lavorenti⁵ e Kobayashi e colaboradores⁹.

As análises cromatográficas foram efetuadas em um cromatógrafo a gás da marca Varian, modelo 3300, com detetor de ionização de chama (FID) e coluna de vidro de 2 m x 4 mm (D.I.) empacotada com 5% de OV-1 em Chromosorb W (HP) de 100-120 mesh. As temperaturas do detetor e injetor estiveram ambas à 300°C e a temperatura da coluna foi programada do seguinte modo: início a 195°C (2 min.), aumentada para 210°C (4 min.) a uma taxa de 1,5°C/min., aumentada para 280°C (5 min.) a uma taxa de 17,5°C/min., e aumentada novamente para 290°C (9 min.) a uma taxa de 10°C/min. Os valores entre parênteses representam o tempo em que

a coluna permaneceu àquela temperatura antes de passar para uma temperatura mais elevada. Nitrogênio foi utilizado como gás carregador com uma pressão de 18 p.s.i.

As análises por GC/MS foram feitas no Centro de Espectrometria de Massas do Conselho de Pesquisa em Ciência e Engenharia (SERC) da Universidade de Swansea, País de Gales-GB, obedecendo as mesmas condições cromatográficas descritas anteriormente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da reação entre G70 e hexafluoroacetilacetona, seguindo os procedimentos descritos por Lavorenti⁵ e Kobayashi e colaboradores⁹, foi obtida uma mistura de vários derivados. Esta mistura foi analisada por cromatografia a gás, nas condições descritas anteriormente, resultando no cromatograma apresentado na figura 1. Os picos cromatográficos foram numerados de 1 a 14, seguindo a ordem de tempo de retenção.

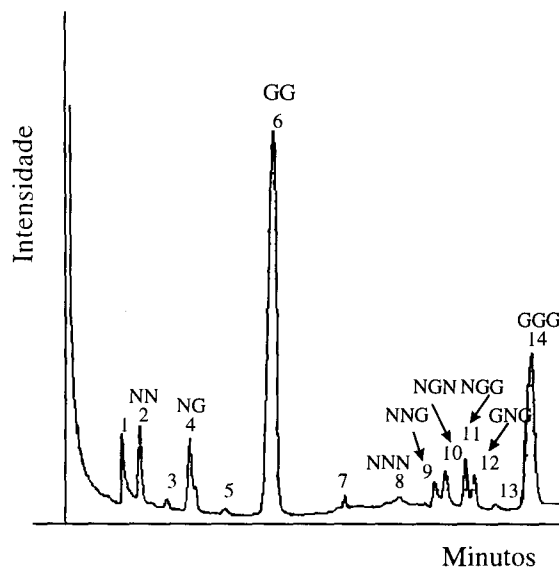


Figura 1. Cromatograma da mistura de produtos resultante da reação entre o fungicida comercial guazatine e hexafluoroacetilacetona.

Considerando-se apenas os possíveis componentes que podem originar da reação da diamina (NN) e triamina (NNN) com a cianamida, através do processo de produção comercial do guazatine, pelo menos 9 componentes (NN, GN, GG, NNN, GNN, NGN, GGN, GNG e GGG) seriam os principais constituintes do fungicida guazatine. Dentre estes, os componentes GG e GGG correspondem ao redor de 23% e 22% em peso do total do fungicida guazatine, respectivamente. Estas proporções são obtidas por cálculos feitos com base em equações polinomiais e assumindo que, em média, 82% das funções amina presentes na triamina técnica foram convertidas ao acaso em grupos guanidínicos¹⁰. O valor médio de 82% de amidinação originou de uma titulação potenciométrica entre cianamida e amina com relação molar igual a 1.

Os componentes NN, GG, NNN, e GNG e seus derivados foram obtidos puros. Tais derivados foram analisados por GC, e os tempos de retenção de seus picos foram muito bem caracterizados. Confrontando seus tempos de retenção com os dos picos cromatográficos da figura 1, os quais foram obtidos nas mesmas condições empregadas para os componentes citados, foi possível identificá-los como correspondentes aos picos de número 2, 6, 8 e 12, respectivamente.

Quanto ao componente NG, só foi possível obtê-lo em mistura com GG através da reação de NN com cianamida. Do mesmo

modo, somente foi possível obter os componentes NGN, NNG, NGG, e GGG, através da reação de NNN com cianamida, em misturas com o componente GNG.

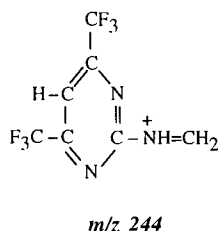
Efetuada-se a análise por GC/MS (Ionização por Impacto de Elétrons a 70 eV) da mistura de derivados resultantes da reação de G70 com hexafluoroacetilacetona, foi possível identificar, além dos componentes GG (pico 6) e GNG (pico 12) já identificados anteriormente, os componentes NG (pico 4), NGG (pico 11), e GGG (pico 14). Apenas os sinais mais importantes dos espectros de massas de cada componente, com suas respectivas intensidades relativas, são apresentados na tabela 1, os quais serviram de base para definir a identidade dos mesmos.

Tabela 1. Resultados da GC/MS para o derivado do fungicida guazatine comercial.

Componente identificado	m/z (Intensidade Relativa, %)
NG (pico 4)	244 (39,8)
	224 (4,9)
GG (pico 6)	552 (1,2)
	532 (2,9)
	244 (100,0)
	224 (14,0)
NGG (pico 11)	585 (16,4)
	355 (20,0)
	327 (16,4)
	313 (16,4)
	258 (100,0)
	244 (41,1)
GNG (pico 12)	258 (34,4)
	244 (14,1)
GGG (pico 14)	585 (12,9)
	258 (100,0)
	244 (71,4)

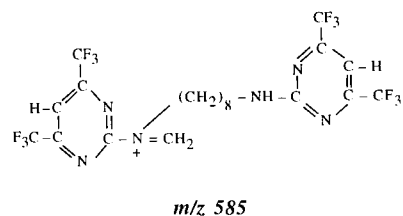
Os fragmentos iônicos de m/z 552 e 532 no espectro de massas do derivado resultante do componente GG foram considerados como sendo resultantes da perda consecutiva de duas moléculas neutras de HF.

O fragmento iônico intenso de m/z 244 indica a presença, na estrutura do composto, do grupo pirimidínico mostrado a seguir, o qual é comum à maioria dos derivados resultantes dos componentes em estudo:



O fragmento iônico de m/z 585 indica a presença de dois anéis pirimidínicos ligados ao átomo de nitrogênio separando a cadeia linear de 8 átomos de carbono, confirmando assim que o componente original tem grupos guanidínicos na posição da

extremidade e no centro da estrutura da molécula, isto é, derivados resultantes dos componentes NGG e GGG:



Devido provavelmente as condições de obtenção dos derivados, bem como das análises por GC/MS, os componentes NNG e NGN não foram observados. Para contornar o problema, uma série de reações de síntese-derivação foram feitas com o objetivo de tentar identificá-los. Assim sendo, foram feitas reações estequiometricamente diferentes entre os reagentes NNN e cianamida, variando da relação molar de 2:1 até 1:12, respectivamente, com posterior obtenção dos respectivos derivados. Tal artifício teve o objetivo de aumentar as chances de formação de mais grupos guanidínicos na extremidade da molécula, com o aumento da proporção de cianamida em relação a NNN.

Por exclusão, os picos de número 9 e 10 foram atribuídos aos componentes NNG e NGN, respectivamente. Esta atribuição se deve ao fato dos pesos moleculares de seus derivados estarem situados entre os pesos moleculares dos derivados NNN (pico 8) e NGG (pico 11).

CONCLUSÕES

Através da análise do fungicida guazatine por GC e GC/MS e comparação com padrões, foi possível identificar os seguintes componentes no cromatograma (Fig. 1): pico 2 = NN; pico 4 = NG; pico 6 = GG; pico 8 = NNN; pico 9 = NNG; pico 10 = NGN; pico 11 = NGG; pico 12 = GNG; e pico 14 = GGG. Os demais componentes correspondentes aos picos 1, 3, 5, 7, e 13 não foram identificados, porém estes se apresentam em baixas concentrações, com exceção daquele referente ao pico 1 que se suspeita ser um derivado de cianoguanidina.

REFERÊNCIAS

1. Badcock, G. G.; Dyke, W. J. C.; British Patent nº 1.114.155 (1968)
2. Masui, M.; Yoshioka, N.; Harris, R. I.; Ross, H.; Cornier, A.; *Proceedings of the British Crop Protection Conference - pests and diseases* **1986**, 1, 63.
3. Brown, J. G.; Payne, A. S., Ger. Offen. nº 2.219.461 (1972); Brit. Appl. no. 10.567 (1971).
4. Hudson, H. R.; Pianka, M.; Powroznik, L.; Lynch, V. P.; *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1980**, 17, 283.
5. Lavorenti, A.; Ph.D. Thesis, Londres, England (1988).
6. Hudson, H. R.; Lavorenti, A.; Pianka, M.; *Chemistry and Industry* **1988**, nº 5, Mar., 161.
7. Lavorenti, A.; Hudson, H. R.; Pianka, M.; *Quím. Nova* **1990**, 13, 24.
8. Hudson, H. R.; Lavorenti, A.; Pianka, M.; Reid, C.; *Chemistry and Industry* **1991**, nº 4, Feb., 131.
9. Kobayashi, H.; Matano, O.; Goto, S.; *J. Pesticide Sci.* **1977**, 2, 427.
10. Informações confidenciais da KenoGard (KemaNobel Company).