

Preparación de Hexaclorotioacetona (HCSA). Mecanismo de tionación. Ensayos en hongo y bacteria.

Olmo, Jonathan R.¹, Vázquez, Carolina², Merlo, Carolina^{2,3}, Iriarte, Ana G.¹

¹ INFIQC / Dpto. Físicoquímica, Fac. Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

² Cátedra de Microbiología Agrícola, Departamento de Recursos Naturales, Facultad de Ciencias Agropecuarias – Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

³ IMBIV – CONICET. UNC. Córdoba

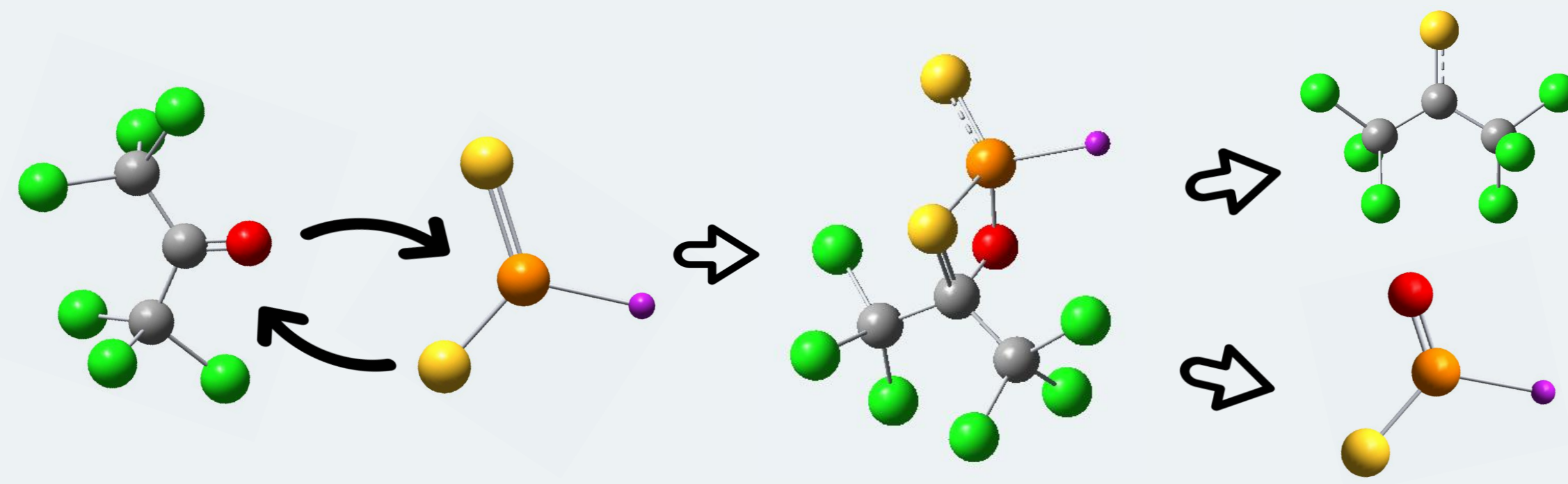
E-mail de contacto: jolmo@unc.edu.ar

Introducción

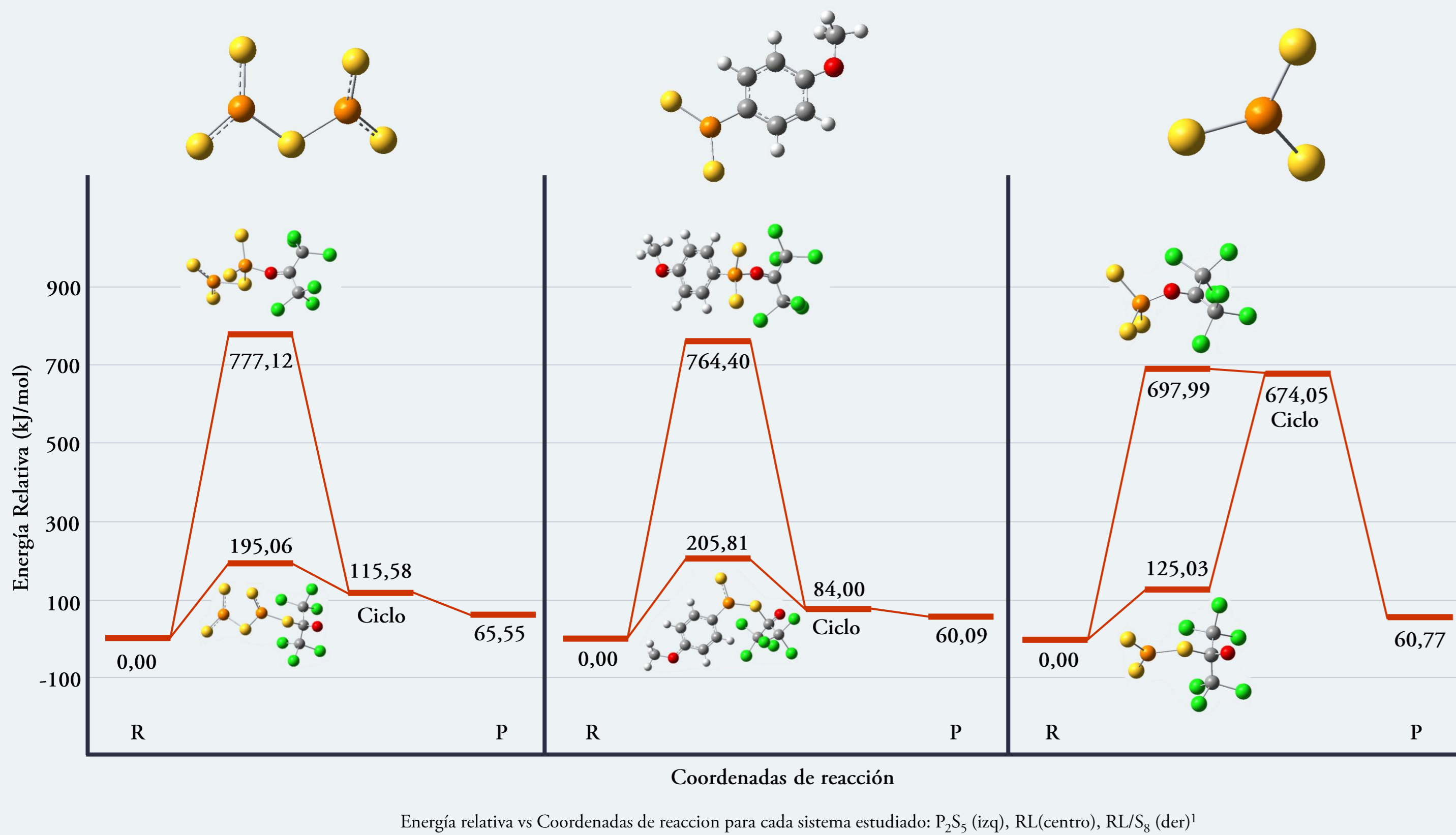
Los cultivos producidos pueden sufrir, principalmente, podredumbre fúngica del tallo, generada por hongos fitopatógenos; se conoce que estos presentan resistencia a los pesticidas de uso habitual. Las especies percloradas pueden tener un efecto positivo como pesticidas alternativos, más aun las que poseen un átomo de azufre, ya que tiene mayor probabilidad de penetrar la membrana celular de hongos y bacterias. Se presenta la síntesis de HCSA, preparada mediante la tionación de hexacloroacetona (HCA). También el estudio del mecanismo completo de tionación (empleando Reactivo de Lawesson (RL), P₂S₅ y RL/S₈) mediante cálculos químico-cuánticos y la evaluación de la actividad bactericida y fungicida por dos metodologías complementarias: ensayo de microdilución en placa usando resazurina como indicador redox y ensayo de difusión en disco. A su vez, se ensayó la interacción química entre el reactivo y el indicador redox.

Mecanismos de reacción

Se plantean dos vías: ataque S→Csp² y O→P, con formación de un intermediario de 4 centros, y HCSA y el agente tionante sustituido por O como productos.

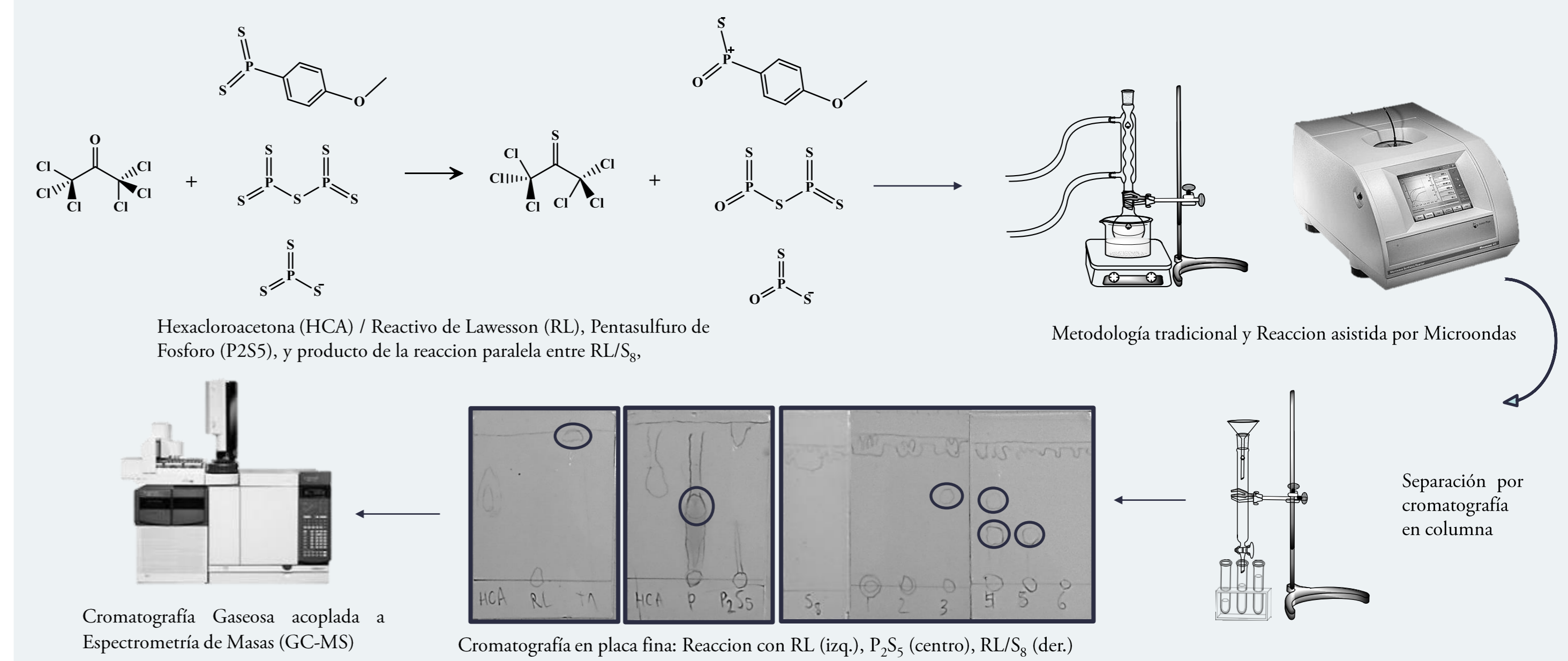


Mecanismo propuesto para la tionación de HCA. Referencias: Cloro (verde), Carbono (gris), Oxígeno (rojo), Fósforo (naranja), Azufre (amarillo), Resto de cadena (violeta)



- Ataque S→C: camino menos energético
- Con P₂S₅ la energía a superar es la menor.

Desarrollo experimental



Ensayo de difusión en disco

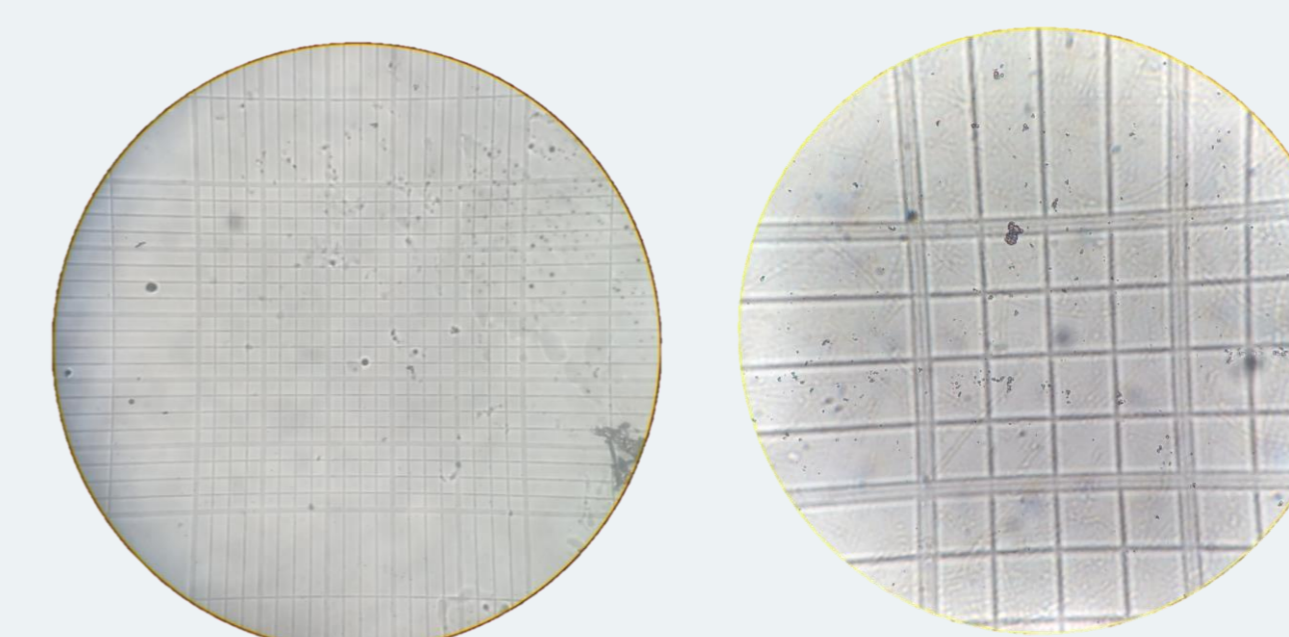


Imagen microscópica del conteo de conidios fúngicos de *Fusarium Verticillioides* con cámara de Neubauer

$$\frac{(\sum n^{\circ} \text{ de conidios por cuadrante}) * 5}{1 \times 10^{-4}} = n^{\circ} \text{ de conidios}$$

Expresión para calcular numero de conidios/mL

- Se observan dos grupos con diferencias significativas: 200-800 mM y 1200 mM-HCA
- La media de los datos del C+ (A) presenta diferencias significativas con el resto.
- La inhibición es menor que la producida por el C+ (fungicida comercial).

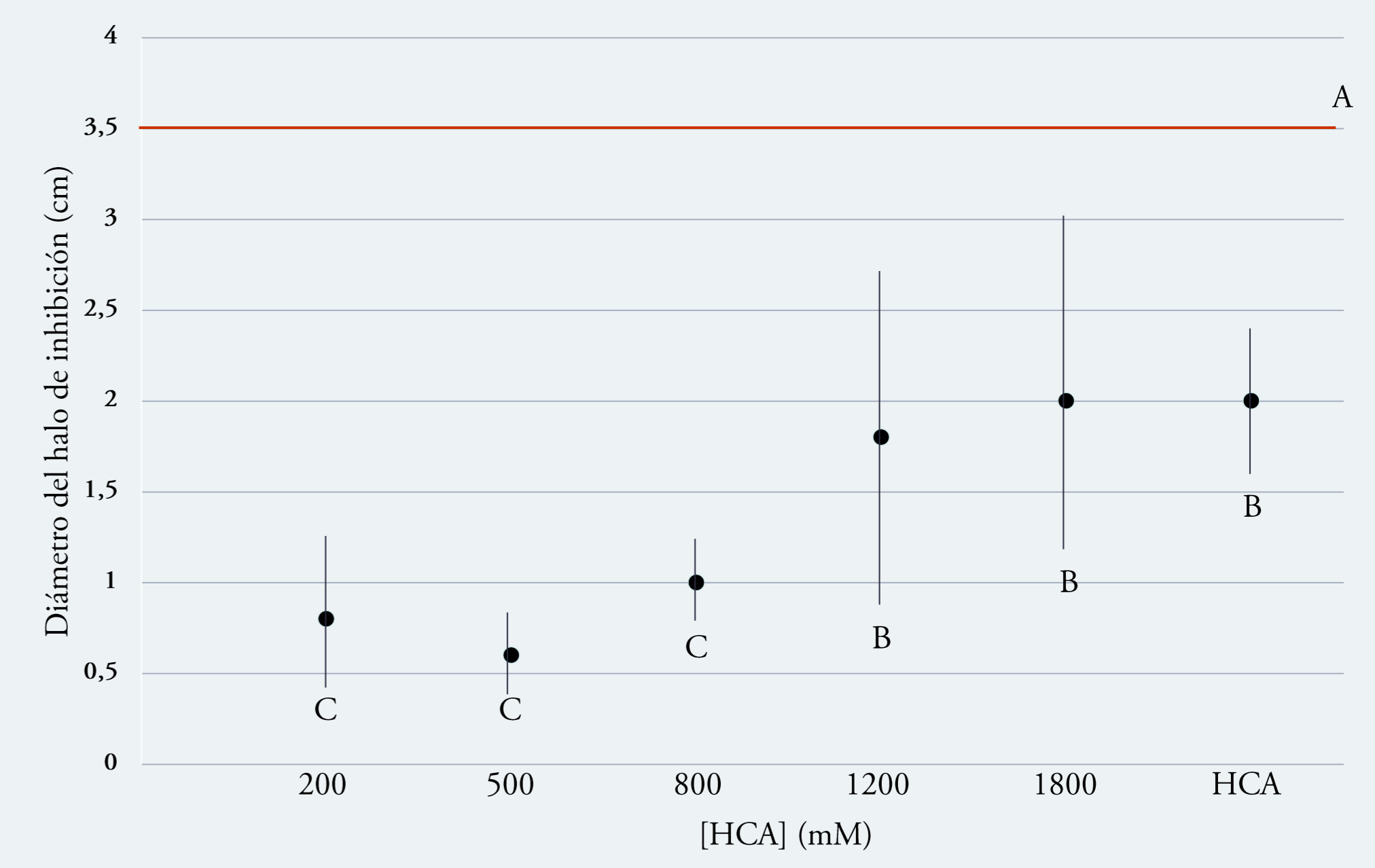
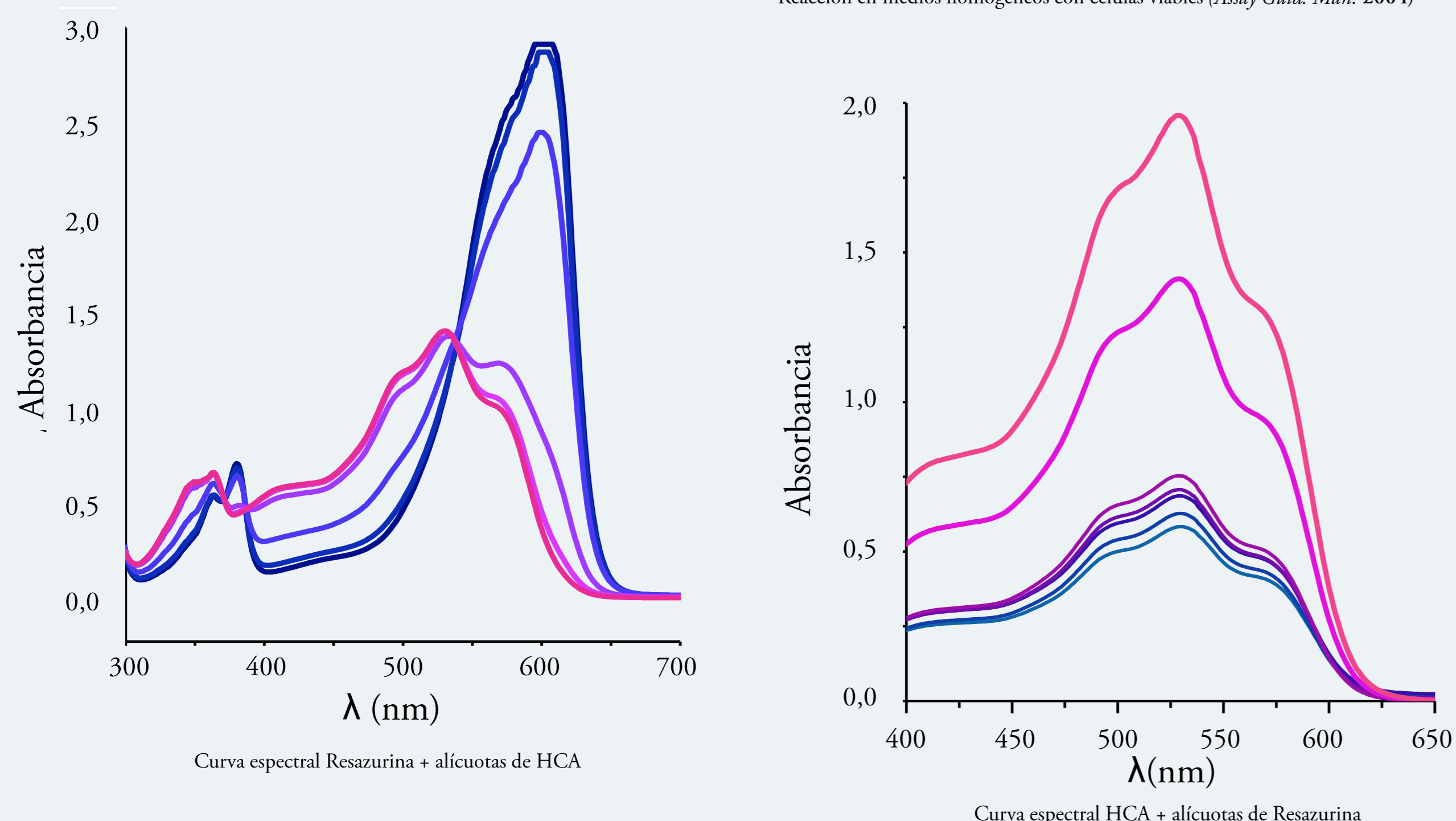
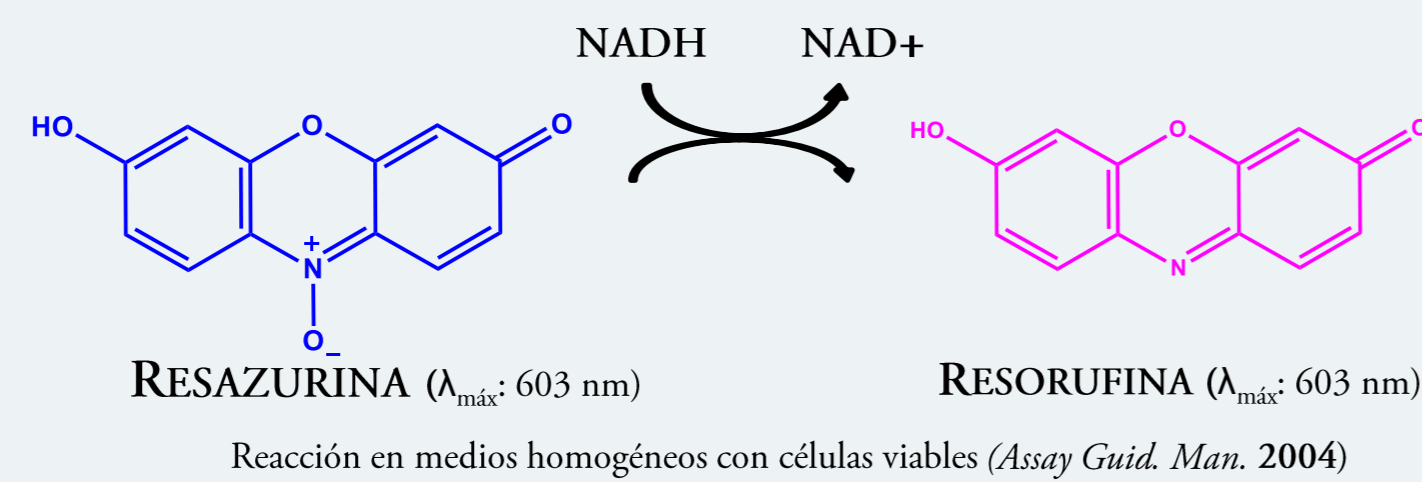


Gráfico de diámetro del halo de inhibición en función de la concentración de HCA

Ensayo de microdilución en caldo

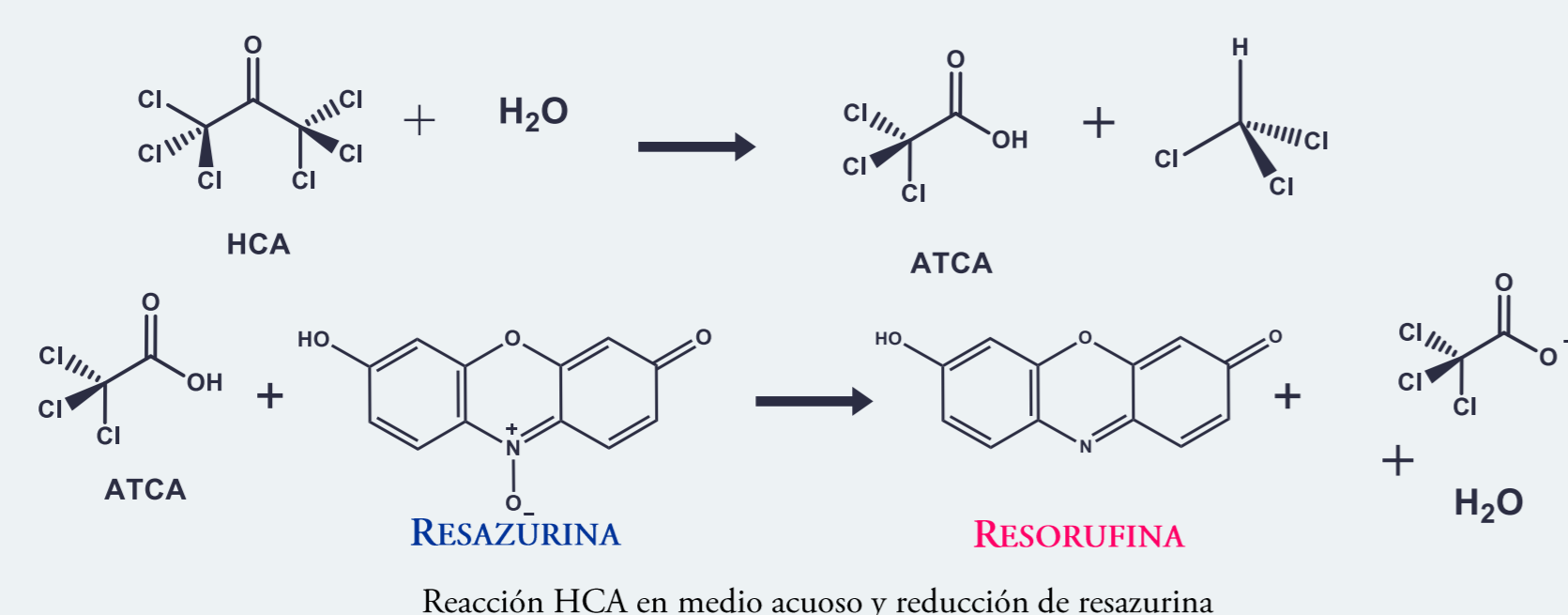
Se estudió el efecto de la HCA sobre Resazurina por Espectroscopía UV-Vis.



Disminuye la intensidad de la banda a 603 nm. Aumenta la intensidad de la banda a 570 nm con los agregados de HCA.

La banda de absorción aumenta con cada agregado de Resazurina ya que HCA fue agregada en exceso.

Se forma ácido tricloroacético en presencia de agua por lo que se reduce el indicador redox².



Referencias

- 1 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford CT 2010.
- 2 Kissa, E. Determination of Hexachloroacetone in Air. *Anal. Chem.* 1983, 55 (8), 1222-1225.

Agradecimientos

Cluster Mendieta del sistema CCAD-UNC. INFIQC, SeCyT-UNC y FONCyT por el financiamiento.

Conclusiones

- El producto de interés se obtuvo en bajo rendimiento ya que las condiciones de purificación no fueron las adecuadas para separarlo. Por las disposiciones de aislamiento social durante 2020, se pospuso la repetición del procedimiento.
- La vía más favorable es aquella donde se emplea P₂S₅, al tener la menor barrera de energía.
- La técnica de microdilución en placa fue inconcluyente por la formación de ácido tricloroacético en agua y su efecto reductor sobre la Resazurina.
- Se definió la actividad antimicrobiana de la hexacloroacetona empleando la técnica de difusión en disco. El compuesto puro actúa como inhibidor para *Escherichia coli*, pero para el caso del hongo, sigue siendo más eficaz el uso del *Maxim XL* ya que este genera una inhibición mayor.



bit.ly/olmoCAFQI