

## SÍNTESE DE DERIVADOS PIRAZOLIDÍNICOS A PARTIR DA CONDENSAÇÃO DO CITRONELAL E DO CITRAL COM HIDRAZINAS, EM MEIO LIVRE DE SOLVENTE.

**CALHEIRO, Tainara Paulus(IC)<sup>1</sup>; MESQUITA, Katiúcia Daiane (PG)<sup>2</sup>; JACOB, Raquel Guimarães (PQ).<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Universidade Federal de Pelotas, LASOL.CCQFA.tainara.calheiro@yahoo.com.br.

### 1 INTRODUÇÃO

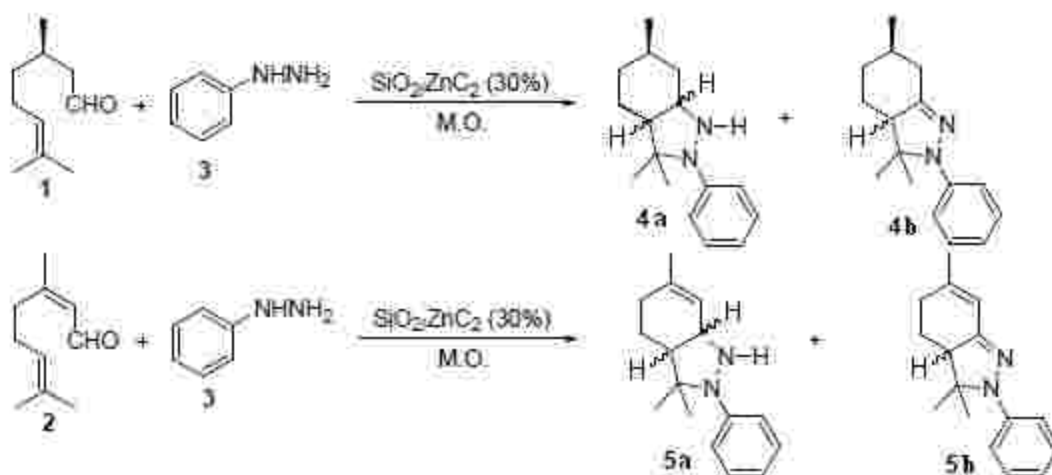
Os óleos essenciais fornecem uma grande variedade de substâncias que podem ser utilizadas como material de partida em síntese orgânica, levando à obtenção de compostos com possível atividade biológica. Exemplos destas substâncias, são o citronelal **1** e o citral **2**, reagentes muito versáteis, podendo sofrer diversas transformações químicas para a obtenção de moléculas mais complexas.<sup>1</sup>

Muitas substâncias biologicamente ativas e heterociclos de origem natural possuem átomos de nitrogênio em suas estruturas, sendo empregados na preparação e na formulação de diversos produtos e bens de consumo, como fármacos, artigos de higiene, insumos agrícolas e materiais de uso doméstico ou industrial.<sup>2</sup> As reações de cicloadição [3+2] de hidrazonas com oleofinas é um método útil para formação de derivados pirazolidínicos que possuem atividades farmacológicas, atuando como analgésico.<sup>3</sup>

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova metodologia livre de solventes, utilizando irradiação de micro-ondas e suporte sólido como catalisador para obtenção de derivados pirazolidínicos a partir do *R*-citronelal e do citral, principais constituintes dos óleos essenciais de citronela e capim-limão, respectivamente. A seguir serão descritos os resultados iniciais deste estudo.

### 2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

A metodologia consiste na reação de condensação do *R*-citronelal **1** (1,0 mmol) com a fenilhidrazina **3** (1,0 mmol), na presença de SiO<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> (30%) (1,0 mmol), em meio livre de solvente e sob irradiação de micro-ondas (Esquema 1).



Esquema 1: Síntese de derivados pirazolidínicos.

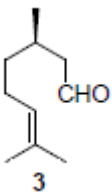
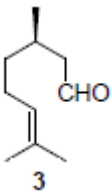
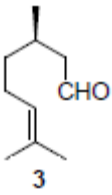
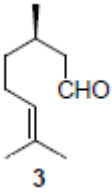
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

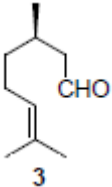
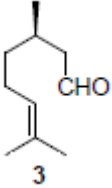
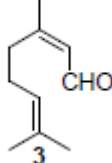
As reações foram estudadas variando-se a quantidade do catalisador, o tempo e a temperatura buscando estabelecer as melhores condições reacionais. Para tempos reacionais inferiores a 18 minutos, observou-se a presença de materiais de partida, do produto intermediário a hidrazona e apenas formação de traços do produto.

Com um tempo de 20 minutos de reação houve a formação da pirazolidina **4a** e da pirazolina **4b**, que é a sua forma oxidada, na proporção 1:1. Para melhorar o resultado da reação e obter apenas um produto, realizou-se a reação sob atmosfera de nitrogênio, e foi observada uma maior seletividade para a forma reduzida na proporção 4:1. Desta forma, como pode ser observado na tabela 1, o melhor resultado foi obtido quando a mistura reacional foi irradiada a 100°C por 20 minutos sob atmosfera de nitrogênio, levando ao rendimento de 99% (linha 5). Realizou-se também a reação sem a presença do catalisador e não houve a formação do produto (linha 6).

Utilizou-se outro aldeído, o citral **2**, sem a presença de nitrogênio, e o resultado foi semelhante (Esquema 1, linha 7), havendo também a formação de dois produtos **5a** e **5b**.

Tabela 1- Resultados Experimentais

Linha	Reagentes	Tempo (min)	Temperatura (C°)	Rendimento (%) (a : b)
1		10	80	Traços do produto
2		15	100	50 (1:1)
3		18	100	90 (1:1)
4		20	100	98 (1:1)

5 <sup>a</sup>		20	100	99 (4:1)
6 <sup>b</sup>		20	100	Não houve formação de produto.
7		20	100	99 (1:1)

<sup>a</sup> Sob atmosfera de nitrogênio.

<sup>b</sup> Sem a presença de catalisador.

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos até o momento, mostraram que foi possível realizar a condensação do *R*-citronelal e do citral com a fenilidrazina em meio livre de solvente, contribuindo para a química verde e utilizando um sistema de micro-ondas. Esta reação permite a obtenção de compostos nitrogenados cíclicos contendo potencial farmacológico.

Estão sendo realizadas reações variando as hidrazinas, visando a sistematização da metodologia.

## 5 REFERÊNCIAS

1 LENARDÃO Eder. J.; BOTTESELLE, Giancarlo V.; AZAMBUJA, Francisco de.; PERIN, Gelson; JACOB, Raquel. G. Citronellal as key compound in organic synthesis. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 63, 6671-6712, 2007.

2 BISOL, Tula, B. SÁ, Marcus. M; Recentes avanços na preparação de aziridinas. *Aplicações sintéticas e implicações mecanísticas. Quím. Nova*, São Paulo, v.30, no.1, p.106-115, 2007.

3 KOBAYASHI Shimage.; SHIMIZU Haruka.; YAMASHITA Yasuhiro.; *Journal of the American Chemical Society*, Estados Unidos. 124, 13678, 2002.