

Reações de N-alquilação de Pirazóis em Líquidos Iônicos

Marcos A. P. Martins (PQ)¹, Clarissa P. Frizzo* (PG)¹, Émerson A. da Guarda (PG)¹, Dayse das N. Moreira (PG)¹, Mara R. B. Marzari (IC)¹, Kelvis Longhi (IC)¹, Nilo Zanatta (PQ)¹, Hélio G. Bonacorso (PQ)¹ clarissafrizzo@yahoo.com.br

¹Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria RS Brasil

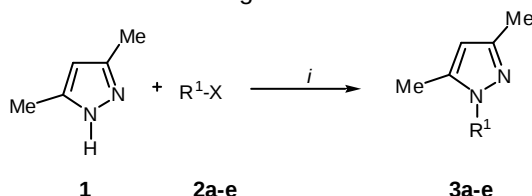
Palavras Chave: líquidos iônicos, pirazóis, N-alquilação

Introdução

A N-alquilação de azóis tem sido descrita na literatura como um dos processos mais importantes para sintetizar azóis N-substituídos. Considerando a fraca basicidade de NH azóis, o método geral para a N-alquilação destes compostos, utilizando como agentes alquilantes haletos ou sulfonatos de alquila, requer condições básicas.¹ As metodologias descritas na literatura utilizam condições reacionais com altas temperaturas, solventes altamente tóxicos e tempos reacionais longos.² O uso de RTILs (*Room Temperature Ionic Liquids*) como meio reacional para as reações de N-alquilação de heterociclos tem surgido como uma alternativa altamente viável, pois tem acrescentado avanços significativos na regioselectividade, nos rendimentos das reações e, principalmente, nas condições reacionais mais brandas.³ Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos RTILs ([BMIM]BF₄) e [OMIM]BF₄) nas reações de N-alquilação de pirazóis.

Resultados e Discussão

Os líquidos iônicos usados na reação foram o tetrafluorborato de 1-metil-3-butilimidazol ([BMIM]BF₄) e 1-metil-3-octilimidazol ([OMIM]BF₄), sintetizados de acordo com metodologia descrita na literatura.⁴



R¹ = Bu, Octil, Alil, Benzil, CH₂CH₂C(O)NEt₂

i: RTIL ([BMIM]BF₄) ou [OMIM]BF₄), 70-100°C, 4-5h

Esquema 1.

A mistura do pirazol **1**, haletos de alquila, KOH e o RTIL foi submetida às condições reacionais descritas na **Tabela 1**. O rendimento e a pureza dos produtos obtidos foram satisfatórios, sem necessidade de purificações posteriores.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Os produtos foram identificados por Espectroscopia de RMN de ¹H e de ¹³C e Espectrometria de Massa.

Tabela 1. Condições reacionais para obtenção dos 3,5-dimetil-1H-pirazóis N-alkilados **3**.

	R ¹	Temp. (°C)	Rel. Pirazol : R ¹ X	Rel. RTIL : Pirazol	Rend. (%) [BMIM]BF ₄	Rend. (%) [OMIM]BF ₄
3a	Bu	80	1:1,2	1:1	67	70
3b	Octil	110	1:1	1:1	98	96
3c	Alil	70	1:1,2	1:1	71	73
3d	Bn	80	1:1,2	1:1	91	90
3e	CH ₂ CH ₂ CONEt ₂	110	1:1	1:1	96	92

^a Rendimento do produto isolado

A partir da Tabela 1, é possível observar que os rendimentos dos produtos obtidos variaram dentro do erro experimental, sendo similares nos dois RTILs usados.

Os resultados estão em concordância com a literatura que sugere que os RTILs apresentam características tanto de solventes polares orgânicos, como álcoois, DMF, DMSO, acetonitrila, como de catalisadores por transferência de fase. Desta forma, os RTILs são meios reacionais adequados para reações de substituição nucleofílica de 2ª ordem.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho comprovam que os RTILs foram meios reacionais adequados para a reação de N-alquilação de pirazóis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e a FATEC pelo apoio financeiro.

¹(a) Benjes, P.A. e Grimmett in *N-Alkylation of N-azoles, Details Advanced in Reactions Mechanisms* JAI Press Inc., U. K., 3, 199, 2004; (b) Begtrup, M. e Larsen, P. *Act. Chem Scand.* **1990**, 44,1050.

²Diéz-Barra, E.; De la Hoz, A.; Sánchez-Migallón, A.; Tejeda, J. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2849.

³ Le, Z.-G.; Chen, Z.-C.; Hu, Y.; Zheng, Q.-G. *Synthesis* **2004**, 2, 0208.

⁴Wasserscheid, P.; Welton, T.; Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Stuttgart, **2002**.