

Estudo do efeito de diferentes líquidos iônicos na síntese regioseletiva de *t*-butil pirazóis

Clarissa P. Frizzo (PG)¹, Mara R. B. Marazari (PG)¹, Pamela S. Vargas (PG)¹, Elisandra Scapin* (PQ)², Fernanda A. Rosa (PQ)¹, Marcos A. P. Martins (PQ)¹, Nilo Zanatta (PQ)¹, Hélio G. Bonacorso (PQ)¹
elisandra_scapin@yahoo.com.br

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

² Laboratório de Química, Coordenação de Engenharia Ambiental, Campus Universitário de Palmas, Universidade Federal do Tocantins, Av. NS 15 ALC NO 14, Bloco II, 109 Norte, Palmas, TO

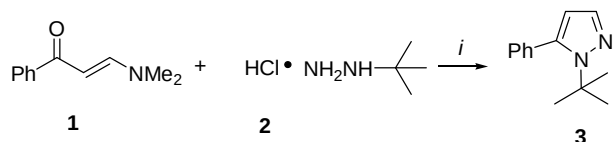
Palavras Chave: pirazóis, líquido iônico, regioseletividade, enonas.

Introdução

Os pirazóis são núcleos importantes, pois apresentam atividades anti-inflamatória e analgésica¹. Devido a isso, buscam-se novas rotas para a síntese de pirazóis. O uso de ILs como meio reacional para as reações de ciclocondensação tem surgido como uma nova alternativa, pois com a utilização destes os compostos formados apresentam alta regioseletividade, aumento dos rendimentos nas reações e principalmente o uso de condições reacionais mais brandas². O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes líquidos iônicos na reação de ciclocondensação entre *t*-butil hidrazina e 3-dimetilamino-1-fenil-3-propen-2-ona em diferentes líquidos iônicos (ILs).

Resultados e Discussão

Os líquidos iônicos avaliados neste trabalho foram: tetrafluorborato de 1-Metil-3-Butilimidazol [BMIM][BF₄], tetrafluorborato de 1-Metil-3-octilimidazol [OMIM][BF₄], sulfato de 1-*H*-3-Metilimidazol [HMIM][HSO₄], hidróxido de 1-Metil-3-Butilimidazol [BMIM][OH], brometo de 1-Metil-3-Butilimidazol [BMIM][Br], trifluoroacetato de 1-Metil-3-Butilimidazol [HMIM][CF₃COO]. Os ILs foram sintetizados de acordo com metodologia descrita na literatura³. Os reagentes foram usados na proporção de 1(1):1,2(2):1(IL), conforme **Esquema 1**.



i: ILs, 80°C, 1h

Esquema 1.

O 5-fenil-1-*t*-butil-1*H*-pirazol foi obtido com rendimentos que variaram de moderados a bons, de acordo com os resultados da **Tabela 1**. Analisando a **Tabela 1**, o solvente que apresentou maior rendimento foi o [BMIM][BF₄] que possui propriedades de ácidos de Lewis. Outro IL com o

cátion metilimidazolíneo, [OMIM][BF₄], também é ácido de Lewis, no entanto, devido a presença de uma cadeia alquílica longa, ele é menos polar.

Tabela 1. Reação de ciclocondensação nos diferentes solventes

RTIL	Rendimento ^a (%)
EtOH	77
[BMIM][BF ₄]	96
[OMIM][BF ₄]	55
[BMIM][Br]	79
[HMIM][HSO ₄]	81
[HMIM][CF ₃ COO]	73
[BMIM][OH]	85

^a Rendimento do produto isolado.

Por outro lado, IL com o cátion metilimidazolíneo como [BMIM][Br], apresentou rendimento intermediário, provavelmente por efeito do ânion. Já o rendimento do [BMIM][OH] foi melhor devido a uma possível interação (neutralização) com o cloridrato de *ter*-butilhidrazina. Os ILs com cátions *N-H* possuem propriedades de ácidos de Brønsted, no entanto este fato não contribui para um aumento no rendimento do produto.

Conclusões

Concluindo, o melhor IL para esta reação foi [BMIM][BF₄], que forneceu o pirazol com alta regioseletividade, tempos reacionais curtos e bons rendimentos.

Agradecimentos

Aos financiamentos do CNPq, CAPES, FAPERGS e FATEC.

¹ Souza, F. R.; Souza, V. T.; Ratzlaff, V.; Borges, L. P.; Oliveira, M. R.; Bonacorso, H. G.; Zanatta, N.; Martins, M. A. P., Mello, C. F. *Eur. J. Pharmacol.* **2002**, 451, 141.

² Martins M. A. P., Frizzo, C. P., Moreira, D. N., Zanatta, N., Bonacorso H. G.; *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2015.

³(a) Dabiri, M., Baghbanzadeh, M., Arzroomchilar, E. *Catal. Communications*, **2008**, 9, 939. (b) Hajipour, A. R., Khazdooz, L., Ruoho, A. E. *Catal. Communications* **2008**, 9, 89. (c) Souza, R.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; Dupont, J. *Org. Synth.* **2002**, 79, 236.