

SÍNTESE DE PIRROLIDINONAS SUBSTITUIDAS A PARTIR DO ÁCIDO ITACÔNICO COMO BLOCO CONSTRUTOR DERIVADO DE BIOMASSA

PEREIRA, Bruna Ávila; BAREÑO, Valeria Dias de Oliveira; GONÇALVES, Helena de Araújo; TEIXEIRA, Wystan Kreisly Othon; MACHADO, Thaís Cristina Gonçalves (autores)
Flores, Darlene Correia (orientadora)
Flores, Alex Fabiani Claro (coorientador)
bruna_avilapereira@outlook.com

Evento: Encontro de Pós-Graduação
Área do conhecimento: Síntese Orgânica

Palavras-chave: ácido itacônico; heterociclos, biomassa

1 INTRODUÇÃO

Quando se trata de produção de energia, uma série de tecnologias baseadas em fontes renováveis estão disponíveis e são potenciais substitutos aos combustíveis fósseis, como energia eólica, solar, biomassa, etc. No entanto, quando a questão é a indústria química, a biomassa é a única alternativa aos recursos baseados em fontes fósseis como o petróleo. Uma plataforma química promissora inclui a produção de insumos químicos oriundos de biorefinarias. Um exemplo, é a produção do Ácido Itacônico¹ (AI) pelo processo de fermentação de açúcares C-5 e C-6 pelo *Aspergillus sp.* O AI vem sendo utilizado com sucesso como um bloco construtor alternativo a petroquímicos similares quimicamente na química sintética e na indústria de polímeros. Com o objetivo de estudar e estabelecer o potencial do ácido itacônico como bloco construtor na síntese de heterociclos e bi-heterociclos, nós apresentamos aqui uma elegante rota sintética para obtenção de pirrolidionas e pirazolil-pirrolidionas a partir de um precursor de base biológica alternativamente a petroquímicos.²

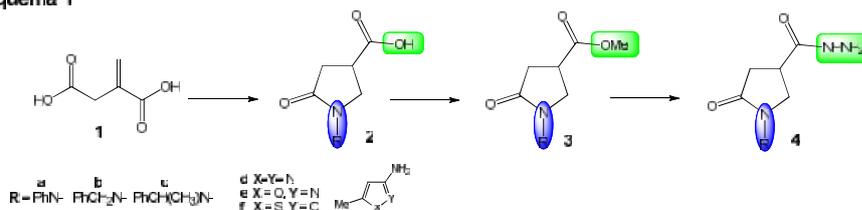
2 REFERENCIAL TEÓRICO

O ácido itacônico (AI) é produzido a partir da fermentação de açúcares pelo fungo *Aspergillus terreus*, *Aspergillus niger* ou ainda *Aspergillus itaconicus*, sendo a fonte de carbono oriunda de matérias-primas renováveis ou resíduos da agroindústria, exemplo são celulose, cana-de-açúcar, beterraba, etc. A química básica do AI é similar a dos petroquímicos ácido e anidrido maleicos, acrilatos e seus derivados e tem chamada atenção dos químicos orgânicos sintéticos devido às possíveis transformações de seus grupos funcionais. O AI é tem sua estrutura química funcionalizada por uma dupla ligação e duas carboxilas, portanto três centros eletrofílicos que podem ser ciclocondensados com dinucleófilos do tipo 1,2; 1,3 e 1,4 produzindo (de acordo com a metodologia) compostos heterocíclos de 5, 6 e 7 membros, respectivamente.

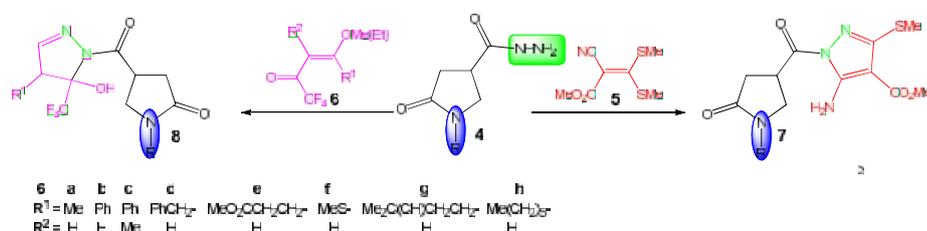
3 MATERIAIS E MÉTODOS (ou PROCEDIMENTO METODOLÓGICO)

O ácido itacônico foi ciclocondensado com aminas primárias diferentemente substituídas em meio aquoso e após estereificado, produzindo o éster metílico. As hidrazidas correspondentes foram obtidas a partir do éster metílico, em aquecimento, utilizando um excesso de hidrato de hidrazina, em seguida, as hidrazidas correspondentes foram reagidas com compostos 1,3-dieletrofilicos para a formação dos pirazóis polifuncionalizados.

Esquema 1



Esquema 2



4 RESULTADOS e DISCUSSÃO

A síntese de *N*-substituição 4-carboxi-2-pirrolidino-4-carboxilatos **2** está descrito no Esquema 1. A condensação de aminas primárias com ácido itacônico em meio aquoso resultou nas 2-pirrolidino-4-carboxilatos **2**, que seguido de reação de esterificação e gerou o éster metílico **3**. Os carbohidrazidas correspondentes **4** foram obtidos a partir do éster metílico **3** em aquecimento com excesso de hidrato de hidrazida em etanol. A condensação [3 + 2] de hidrazidas **4** com 1,3-dieletrofilicos **5** e **6**, foi investigada, Esquema 2. As hidrazidas **4** foram reagidas com acrilato de metila **5** em metanol e refluxo produzindo os pirazóis polifuncionalizados em excelentes rendimentos. As mesmas hidrazidas **4** foram reagidas com a enonas **6a-h** levando a biheterociclos derivados **8a-h**. Todos os novos biheterociclos sintetizado foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e espectroscopia de MS-MS.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi desenvolvido uma abordagem conveniente e nova para a síntese de derivados biheterociclos interessantes a partir de ácido itacônico. Esta metodologia pode ser utilizada para se obter uma maior diversidade molecular

REFERÊNCIAS

- ¹SPERRY, J.; MEDWAY, A. M. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2084-2101.
- ²FLORES, A. F. C.; FLORES, D.C.; OLIVEIRAG.; PIZZUTI, L.; SILVA, R. M. S.; MARTINS, M. A. P.; BONACORSO, H. G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1.