

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ÓLEOS ESSENCIAIS PARA A OBTENÇÃO DE N-ALQUILCITRONELILAMINAS, POTENCIAIS AGENTES ANTIPARASITÁRIOS

RENATA A. MANO¹; DANIELA H. DE OLIVEIRA²; RAQUEL GUIMARÃES JACOB³

¹Universidade Federal de Pelotas – renata-mano@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – dani.hartwig@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – raqueljacob@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a Química Verde vem ganhando cada vez mais espaço em diferentes áreas de concentração, tais como na indústria, no ensino e na pesquisa, utilizando-se de recursos renováveis como fonte de matéria-prima, visando o desenvolvimento de tecnologias onde os danos causados ao homem e ao meio ambiente sejam minimizados; tendo como base os “12 Princípios da Química Verde” (LENARDÃO et al., 2003). Nesse contexto, os óleos essenciais vêm se destacando como fonte de matéria-prima para várias indústrias, como as de perfumaria, alimentos, farmacêutica e agroquímica, em função das inúmeras propriedades organolépticas e biológicas que estão associadas aos componentes presentes em alguns óleos essenciais (CRAVEIRO et al., 1993).

Os óleos essenciais são constituídos principalmente por monoterpenos e sesquiterpenos. Estas substâncias de baixo peso molecular, contendo diferentes grupos funcionais são responsáveis pelas principais características apresentada por estas misturas tais como volatilidade, insolubilidade em água, aroma agradável e intenso. Entre os óleos essenciais, destaca-se o *Eucalyptus citriodora*, extraído de espécies de eucaliptos (SILVA et al., 2006), que pode ser utilizado no controle de diferentes fungos como o *Colletotrichum acutatum* Simmonds causador da doença conhecida como flor negra, responsável pelo ataque as folhas e os frutos de morangueiros (Dias-Arieira et al., 2010).

Um dos principais constituintes do *Eucalyptus citriodora* é o Citronelal, um monoterpeno formado a partir do metabolismo secundário das plantas (WRIGHT et al., 1973), e um importante composto utilizado em síntese orgânica (LENARDÃO et al., 2007) como por exemplo na síntese de N-alquilcitronelilaminas e N-alquilcitronelilaminas (AMARAL, 2010).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar a modificação química do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, para a obtenção de citronelilaminas obtidas diretamente a partir do óleo essencial bruto visando o desenvolvimento de formulações antiparasitárias a base de substâncias obtidas de fontes naturais e modificadas quimicamente.

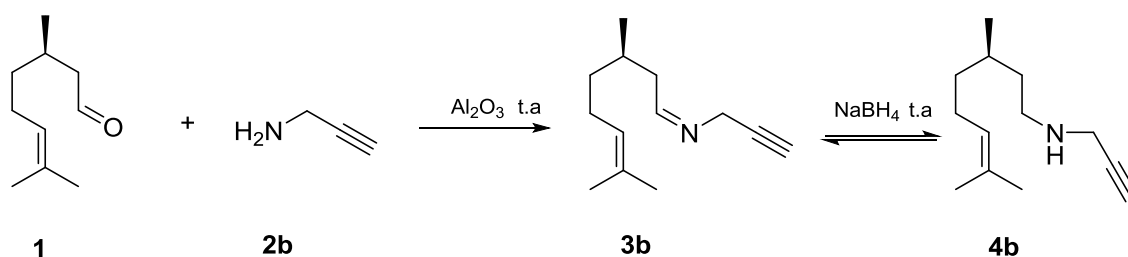
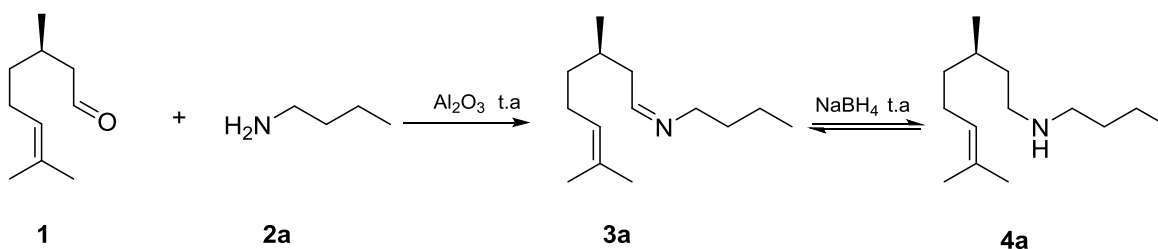
2. METODOLOGIA

Para a síntese das aminas, inicialmente foram sintetizadas as iminas correspondentes. Assim em um vial de vidro com duas bocas de 250 mL foi adicionado o óleo essencial bruto contendo aldeído (100 mmol), a amina primária (100 mmol) e a Al₂O₃ neutra (100 mmol). A reação foi realizada a temperatura ambiente, por um período reacional de 6 a 8 horas e o progresso da reação foi acompanhado por CCD (cromatografia em camada delgada). Após o consumo do material de partida, foi adicionado o agente redutor a imina para formar a amina

correspondente, NaBH_4 (100 mmol). A mistura reacional foi agitada por 2 horas adicionais a temperatura ambiente. Na sequência, a mistura reacional foi lavada com acetato de etila (100 mL) e filtrada para a remoção do suporte sólido e do excesso do agente redutor, Al_2O_3 e NaBH_4 respectivamente. Posteriormente a fase orgânica foi lavada com a solução saturada de NaCl (80 mL) e separada em um funil de extração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do óleo essencial de *Eucalyptus citriodora*, adquirido comercialmente, foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, onde pode-se constatar que o mesmo é constituído por aproximadamente 60% de citronelal, composto de interesse para a síntese das N-alkilcitronelilaminas. Nesse sentido, considerando-se o teor de citronelal presente no óleo essencial bruto foi possível quantificar os demais reagentes para a obtenção do óleo essencial modificado. Foi realizada a reação do óleo essencial bruto com a N-butilamina **2a** (Esquema 1) e a propargilamina **2b** (Esquema 2) sendo obtido os óleos essenciais modificados em volumes de 1000 mL e 500 mL, respectivamente. Estima-se, de acordo com as análises realizadas, que os óleos essenciais modificados contêm aproximadamente 60% da N-butilcitronelilamina e da N-prop-2-inilcitronelilamina, respectivamente.



A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) até o consumo total do citronelal, e posteriormente os produtos foram identificados através de análise por espectroscopia no infravermelho e comparados com os espectros do padrão, óleo essencial bruto. A formação das citronelilaminas pode ser comprovada a partir das análises por espectroscopia no infravermelho, as quais mostram o desaparecimento da banda referente à carbonila do aldeído, presente no citronelal (1726 cm^{-1}) e também a visualização da banda de NH da amina (entre 3300 e 3400 cm^{-1}) e a banda de fraca intensidade referente à ligação tripla carbono-carbono em 2374 cm^{-1} no caso da N-prop-2-inilcitronelilamina.

Os testes de atividade biológica foram realizados pela Dra Ana Carolina de Souza Chagas, pesquisadora da EMBRAPA Sudeste em São Paulo/SP, os quais apresentaram resultados satisfatórios no combate a carrapatos bovinos.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar a formação da *N*-butilcitroneilamina e da *N*-propargilcitroneilamina a partir de reações utilizando-se o óleo essencial bruto como material de partida. Observou-se que a reação ocorre facilmente, indicando que a metodologia é eficaz quando aplicada ao óleo bruto, sem haver a necessidade de isolamento do citronelal. Isto mostra que esta metodologia apresenta várias vantagens, entre elas a redução de tempo, a diminuição de custos, a minimização de resíduos, além de permitir um meio facilitador para as reações já que os componentes que estão presentes em menor quantidade no óleo atuam como solvente da reação. Desta forma, esta metodologia constitui-se num meio livre de solvente para a obtenção de óleos essenciais modificados quimicamente com potencial antiparasitário.

A modificação química demonstrou grande eficácia anticarrapaticida da amostra contendo a *N*-prop-2-inilcitroneilamina *in vitro*, entretanto, apesar destes resultados excelentes, a sua eficácia não foi observada *in vivo*, provavelmente devido à baixa estabilidade dos *N*-propargilcitroneilamina nas condições de campo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, A. C.. Óleos Essenciais e Química Fina. **Química Nova**, v. 16, n. 3, p. 224-228, 1993.

DIAS-ARIEIRA, C.R.; FERREIRA, L.R.; ARIEIRA, J.O.; MIGUEL, E.G.; DONEGA, M.A.; RIBEIRO, R.C.F. Atividade do óleo de *Eucalyptus citriodora* e *Azadirachta indica* no controle de *Colletotrichum acutatum* em morangueiro. **Summa Phytopathologica**, v.36, n.3, p.228-232, 2010.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios Da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

_____.; BOTTESELLE, G. V.; AZAMBUJA, F.; PERIN, G.; JACOB, R. G.. Citronellal as key compound in organic synthesis, **Tetrahedron**, v. 63, p. 6671-6712, 2007.

SILVA, P. H. M.; BRITO, J. O.; JUNIOR, F. G. S.. POTENTIAL OF ELEVEN *EUCALYPTUS* SPECIES FOR THE PRODUCTION OF ESSENTIAL OILS. **SciELO Agricultura**, v. 63, n. 1, p. 85-89, 2006.

WRIGHT, J. E.; SONNET, P. E.. **Journal Medicinal Entomology**, v.10, p. 477, 1973.