

2-oxo-6-trioxosulfur-piperazina: Síntese e Caracterização.

Maria Aparecida S. da Silva^{1*} (PG), Francisco Ordelei N. da Silva¹ (PQ), Antônio E. A. Sousa¹ (IC), Alzir A. Batista² (PQ), Javier Ellena³ (PQ), Jackson de S. Rodrigues¹ (PQ), Idalina M. M. de Carvalho¹ (PQ), Izaura C. N. Diógenes¹ (PQ). e-mail: aparecida_ufc@yahoo.com.br.

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200, CEP 60455-960, Fortaleza-CE, ²Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Cx. Postal 676, 1365-905, São Carlos – SP, ³Departamento de Física, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 369, CEP 13560-970, São Carlos – SP.

Palavras Chave: piperazina, determinação estrutural, LC/MS.

Introdução

Inúmeros métodos e estratégias têm sido estudados a fim de produzir derivados de piperazina, particularmente oxo-derivados, dada a importância biológica desta classe de compostos^{1,2}.

O objetivo deste trabalho é a caracterização de um novo derivado de piperazina obtido a partir da reação direta de SO₂ com pirazina em meio aquoso. Como procedimento típico seguiu-se: 150 mg (1,87 mmol) de pirazina foram dissolvidas na menor quantidade de água. A solução foi transferida para um frasco “schlenk” e mantida sob vácuo e agitação por 15 min. Após esse período, SO₂ era injetado a cada 30 min até a formação de um precipitado amarelo (3h). O sólido foi lavado com água e acetona e estocado sob vácuo. Os resultados de microanálise, consistentes com a formulação C₄H₁₀N₂O₅S, são: Calc.: C: 24,24; H: 5,09; N: 14,13; S: 16,18 %. Exp.: C: 23,73; H: 4,98; N: 13,83; S: 15,84 %. Rendimento: 85 %. MM: 198,20 g/mol.

Resultados e Discussão

A recristalização em acetona/água (50%) formou cristais amarelos que permitiram a determinação da estrutura do composto 2-oxo-6-trioxosulfur-piperazina, conforme ilustração da Figura 1.

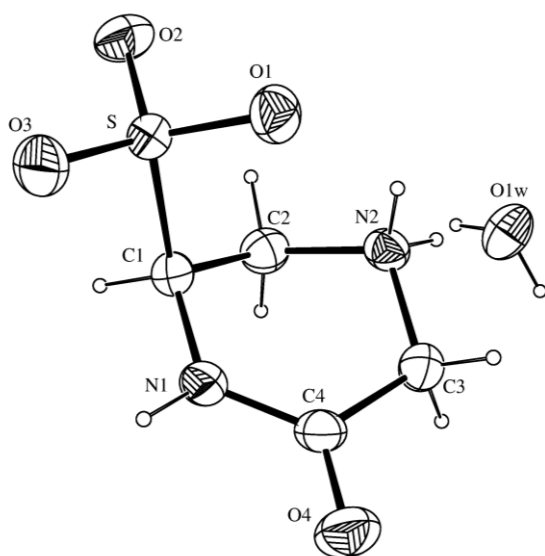


Figura 1. Representação ORTEP³ do composto C₄H₁₀N₂O₅S.

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

O espectro vibracional na região do infravermelho apresentou bandas em 1130 e 1168 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento CN de piperazinas. A absorção de forte intensidade em 1037 cm⁻¹, atribuída a deformação CH₂ e utilizada, normalmente, como marcadora de derivados de piperazina N,N'-disubstituídas, reforça a atribuição de um anel de piperazina. A banda em 1680 cm⁻¹, atribuída a carbonila, indica a presença do fragmento C=O no composto. Os modos de estiramento SO do fragmento SO₃ são observados em bandas de forte e média intensidades em 1005 e 957 cm⁻¹, respectivamente.

O espectro de massa obtido no modo positivo a 10 eV utilizando a técnica LC/MS apresenta os picos mais intensos em m/z 197 e 99 os quais são atribuídos, respectivamente, aos fragmentos [RCH=NH₂]⁺ e [HSO₃⁻ + H₂O]. O pico em m/z 99, entretanto, apresenta maior intensidade. Essa observação é atribuída a presença de heteroátomos e dos grupos SO₃ e C=O na molécula. A presença destas espécies aumenta a tendência de quebra de ligações tanto da molécula original quanto do fragmento amino, reduzindo a intensidade deste. Esse efeito tem sido comumente observado em dicetopiperazinas.

Conclusões

Os resultados obtidos sugerem que a molécula de SO₂ atua como forte agente redutor induzindo a hidrogenação do anel pirazínico com posterior formação de uma carbonila e da ligação C—SO₃. Pode-se concluir, portanto, que a reação de SO₂ e pirazina em meio aquoso produz um composto cetopirazínico disubstituído, a espécie 2-oxo-6-trioxosulfur-piperazina.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, UFC, FUNCAP e CNPq pelo apoio.

¹ Pichowicz, M.; Simpkins, N. S.; Blaker, A. J. e Wilson, C. *Tetrahedron* **2008**, 64, 3713.

² Martini, E.; Ghelardini, C.; Dei, S.; Guandalini, L.; Manetti, D.; Melchiorre, M.; Norcini, M.; Scapecchi, S.; Teodora, E. e Romanelli, M. N. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 1431.

³ Farrugia, L. J. ORTEP3 for Windows. *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.