

SÍNTESE DA 2,3,5,6-TETRA(PIRAZO-2-IL)PIRAZINA E DA 2,3,5,6-TETRA(IMIDAZOL-4(5)-IL)PIRAZINA

Luís G. T. A. Duarte (IC)*, Carolina B. P. Ligiéro (PG)*, Paulo C. M. L. Miranda (PQ)**

*Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica – Caixa Postal 6154- 13084-971- Campinas, São Paulo, Brasil.

**Autor Principal: Telefone: (19) 3521-3083; e-mail: miranda@iqm.unicamp.br

Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Palavras Chave: Supramoléculas - Ligantes polinitrogenados - Complexos

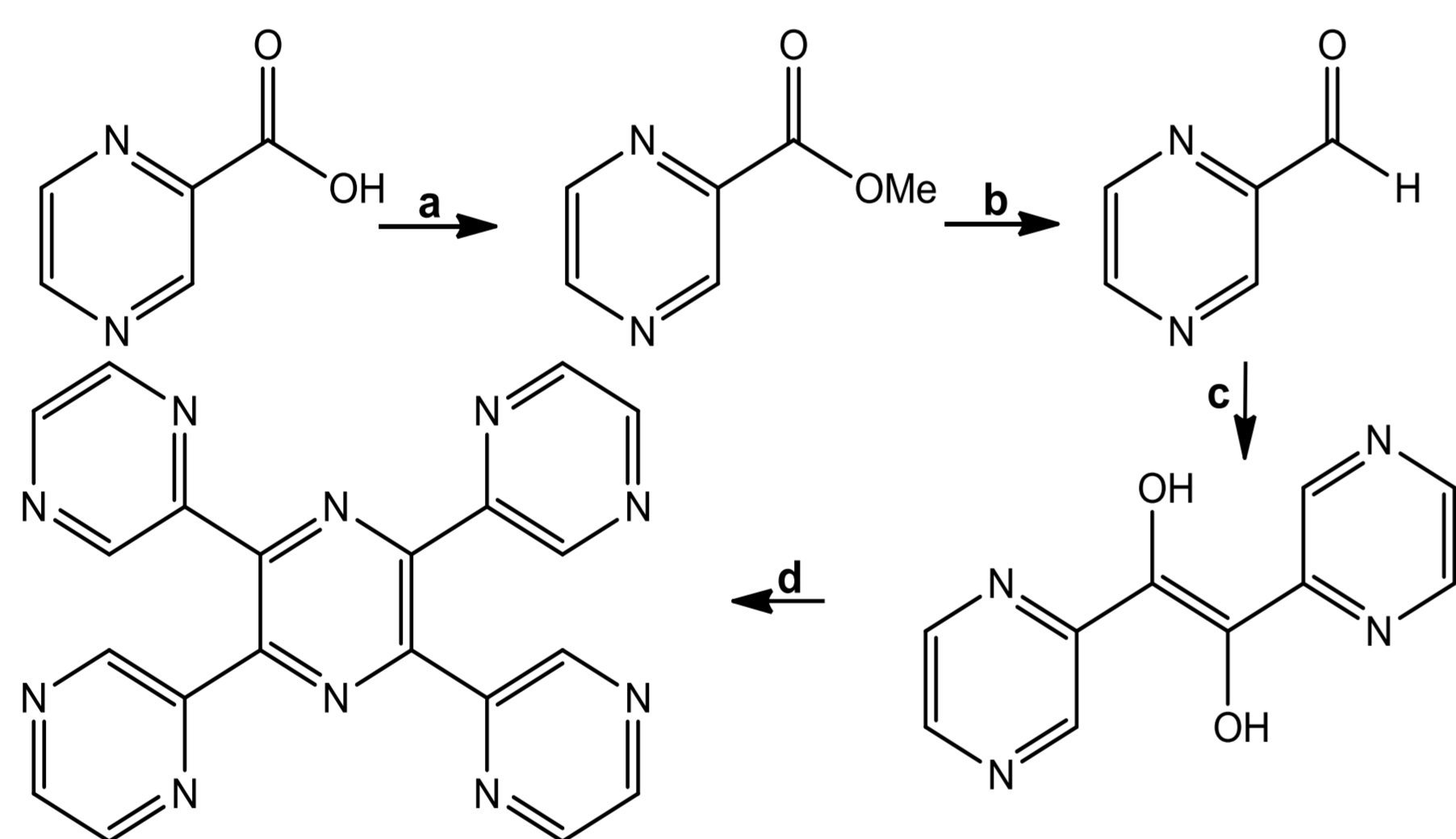
Introdução

Complexos metálicos empregando ligantes heterocíclicos vêm sendo cada vez mais empregados para obtenção de estruturas supramoleculares - tais como fios moleculares - no desenvolvimento de materiais com a capacidade de armazenamento, condução ou conversão de energia. Dois novos ligantes foram obtidos recentemente pelo nosso grupo de pesquisa: a 2,3,5,6-(tetrapirazo-2-il)pirazina (tpzpz) e a 2,3,5,6-tetra(imidazol-4(5)-il)pirazina (timpz), numa reação de condensação em acetato de amônio como etapa final (com rendimentos de 36% e 20%, respectivamente).

Procedimento Experimental

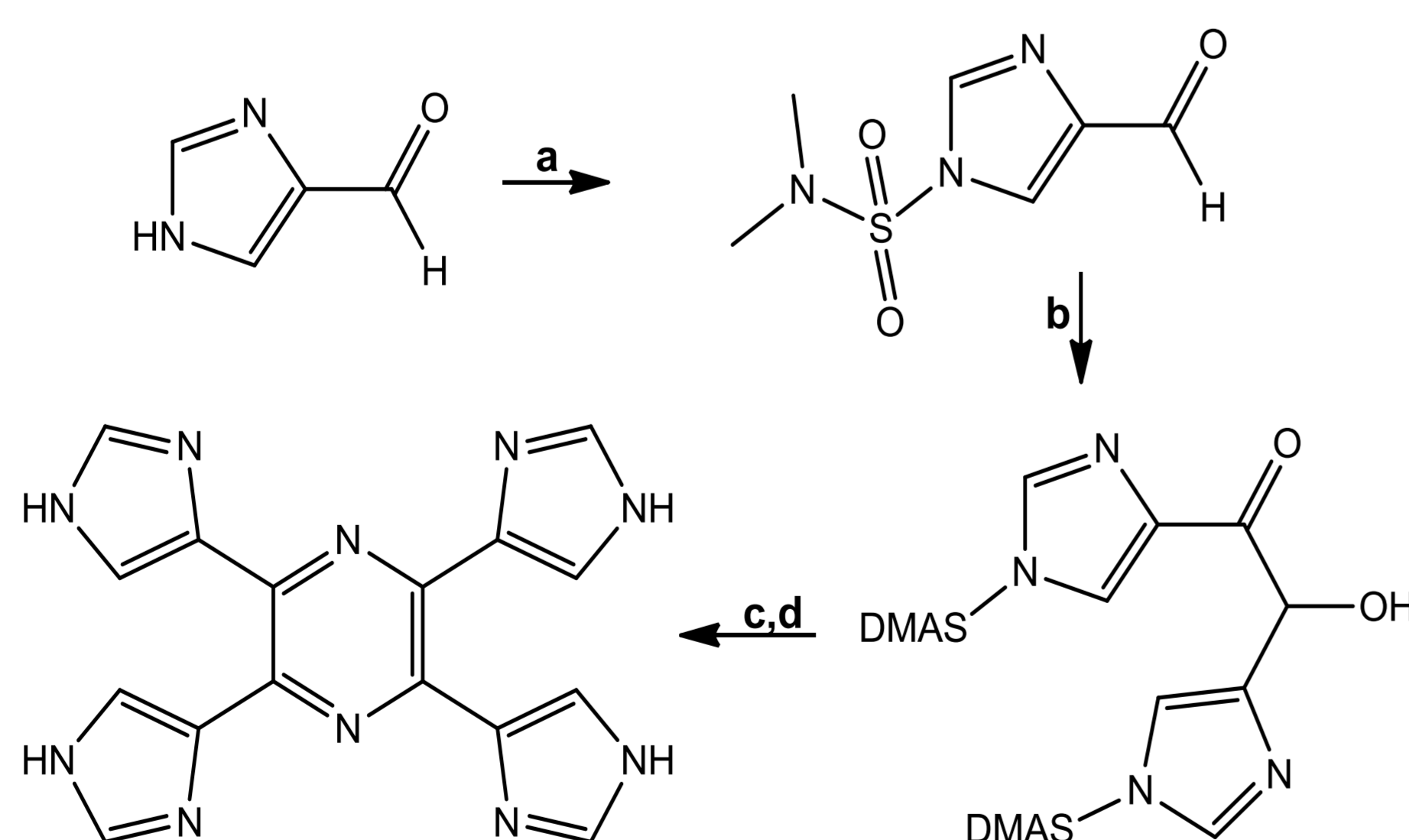
Para a 2,3,5,6-tetra(pirazo-2-il)pirazina o material de partida foi o ácido pirazinocarboxílico (Figura 1)¹ e para a 2,3,5,6-tetra(imidazol-4(5)-il)pirazina o imidazol-4(5)-carbaldeído (Figura 2):

Figura 1: Rota para síntese da 2,3,5,6-tetra(pirazo-2-il)pirazina



a) MeOH, H₂SO₄ (cat), 72h, t.a. b) LiAlH₄, THF, 1.5h, -82°C c) KCN (cat), água, t.a., 1h d) NH₄OAc, DMF, 80°C

Figura 2: Rota para síntese da 2,3,5,6-tetra(imidazol-4(5)-il)pirazina



a.1.) NaH, DMF, t.a., 1,5h a.2.) DMASCl, t.a., 24h b) cloreto de 3-(benzil)-5-(2-hidroxi-4-metiliazólio), EtOH, 50°C, 30 min c) NH₄OAc, piridina, 100°C, 2h d) HCl 6M, 100°C

Resultados e Discussão

A 2,3,5,6-tetra(pirazo-2-il)pirazina foi sintetizada em 4 etapas com rendimento global de 15% (Figura 1).

A 2,3,5,6-tetra(imidazol-4(5)-il)pirazina também foi obtida em 4 etapas (Figura 2), com rendimento global de 8%, porém na primeira etapa foi necessária a proteção do 4(5)-imidazolcarbaldeído com um grupo sulfamoila para ativação da carbonila na reação de condensação benzoinica

Tabela 1: Rendimentos reacionais

Etapa	tpzpz	timpz
	Rendimento (%)	
A	93	68
B	63	93
C	73	20
D	36	64

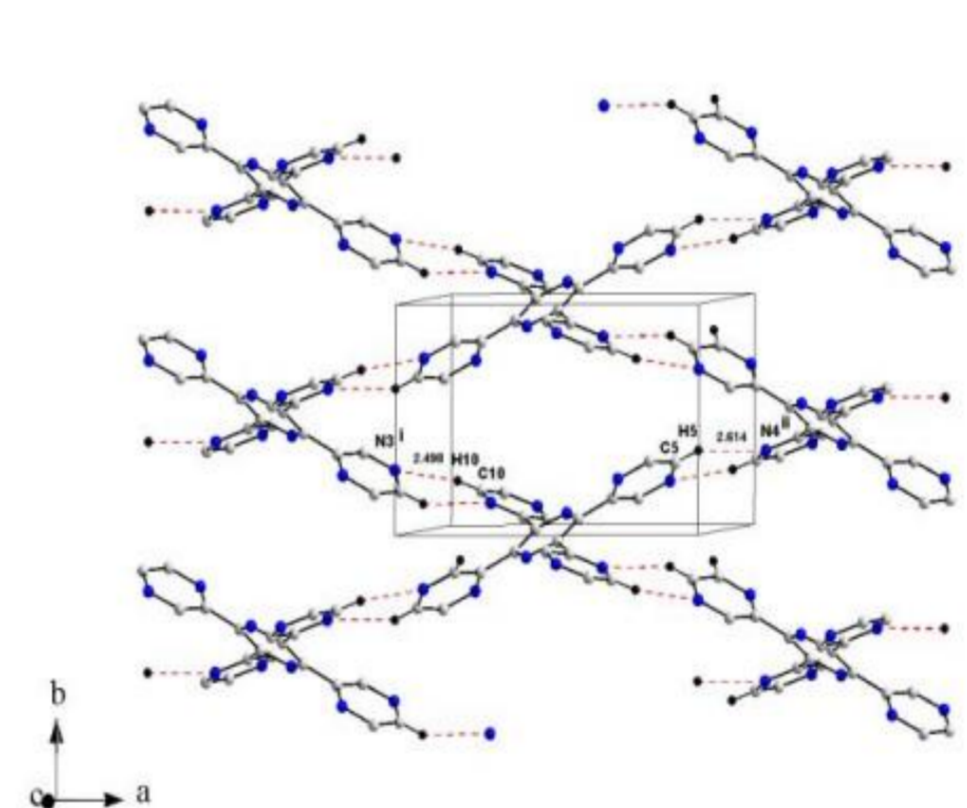


Figura 3: DRX da tpzpz

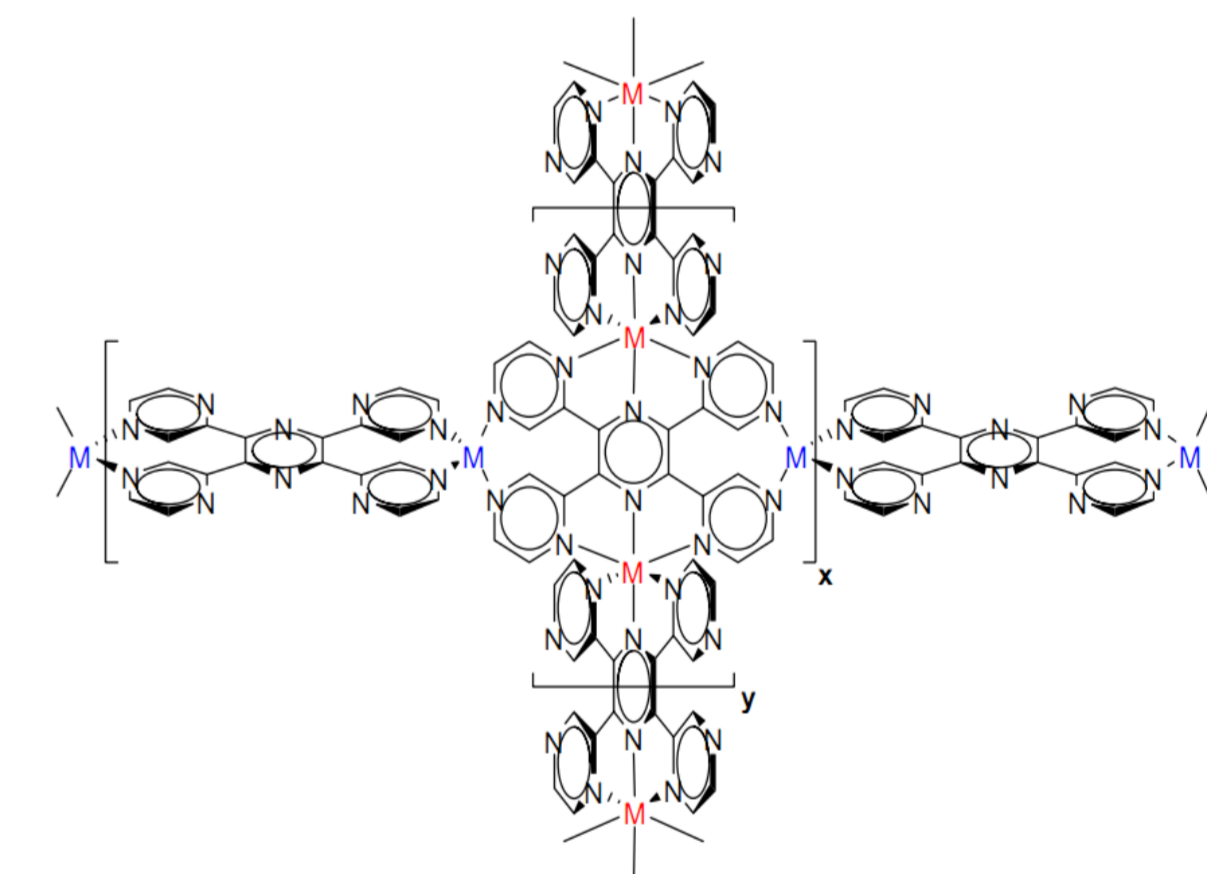
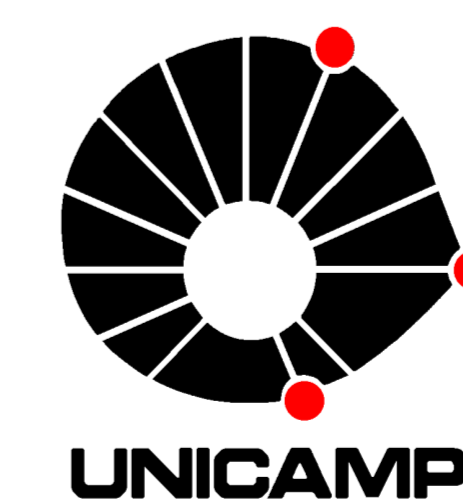


Figura 4: Reapresentação da possível superestrutura da tpzpz complexada com um metal.

Conclusões

Os dois ligantes heterocíclicos foram sintetizados com sucesso em poucas etapas, empregando uma metodologia de fácil execução.

Agradecimentos



¹Ligiéro, C. B. P.; Visentin L. C.; Giacomini, R; Filgueiras, C. A. L. e Miranda P. C. M. L. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4030.