

Síntese, caracterização e investigação da atividade catalítica de novas ferroporfirinas contendo como substituintes dendrímeros de açúcar

Kelly A. D. F. Castro^{1#} (PG), Sandrina I. R. M. Silva² (PQ), Patrícia M. R. Pereira² (PG), Mário M. Q. Simões² (PQ), Maria da Graça P. M. S. Neves² (PQ), José A. S. Cavaleiro² (PQ), João P. C. Tomé² (PQ), Shirley Nakagaki^{1*} (PQ)

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná, Brasil. ²QOPNA, Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 3810-193, Aveiro, Portugal. #kellycastro@ufpr.br *shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirinas, ferro, catálise, oxidação, seletividade.

Introdução

Inspirado na eficiência e seletividade das reações catalisadas pelo citocromo P-450, nos últimos anos, grandes esforços têm sido dedicados na síntese de novos compostos porfirínicos¹. Investigações têm mostrado que as metaloporfirinas de segunda geração (presença de substituintes eletronegativos e/ou volumosos nas posições meso do anel) são catalisadores mais robustos² e resistentes a degradação do anel macrociclo durante a catálise. Neste trabalho, reportamos a síntese de duas porfirinas pela modificação estrutural da [H₂(TPFPP)] (Por1) com dendrímeros de açúcar (Por2 e Por3) e a investigação preliminar da atividade catalítica frente a oxidação de diferentes substratos orgânicos.

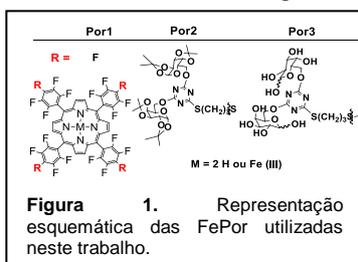


Figura 1. Representação esquemática das FePor utilizadas neste trabalho.

Resultados e Discussão

A síntese das porfirinas base-livre foi feita conforme descrito na literatura³. Todas as porfirinas (Figura 1) foram caracterizadas por UV-Vis, RMN ¹H, RMN ¹⁹F e HRMS (FAB⁺). As porfirinas base livre **1** e **3** foram metaladas com íons de ferro (III) por meio de modificações do método convencional de Kobayashi⁴, utilizando ácido acético (Por1) ou DMF (Por3) como solvente. Quando Por3 foi metalada com íons de Fe(III), houve a precipitação da metaloporfirina fato este inesperado visto que a presença de íon metálico nas porfirinas em geral não provoca sua completa precipitação no solvente onde a base livre frequentemente é solúvel⁴. O sólido resultante da metalação (FePor3) foi completamente insolúvel em todos os solventes testados. A insolubilidade da FePor3 em comparação com a Por3 sugere que após o processo de metalação pode resultar na formação de agregados por meio da ligação dos substituintes dendrímeros presentes no macrociclo e aglomerados de metal, que pode resultar em estruturas supramoleculares bi ou tri dimensionais robustas. Recentemente foi relatado que a presença

de dendrímeros como substituintes em diferentes compostos são capazes de formar estruturas supramoleculares por auto-estruturação (self assembly)⁵. As metaloporfirinas foram caracterizadas por UV-Vis, FTIR e EPR. Os EPR sólidos FePor1 e 3 à 77K apresentaram os sinais característicos de Fe (III) spin alto, S=5/2 em simetria axial na região de g_{||}= 6,0. Para FePor3 observou-se também um sinal de na região de g = 4,3 referente a simetria rômica. A investigação preliminar da atividade catalítica foi feita na oxidação do cicloocteno, cicloexano e heptano, com tempo de reação de 1 h ou 24 h, atmosfera inerte, CH₃CN como solvente e iodossilbenzeno como oxidante (PhIO), na proporção de 1:50:5000 (FePor:PhIO:substrato). O sólido FePor3 mostrou eficiência catalítica (70 % de epóxido na oxidação do cicloocteno) e seletividade para o álcool na oxidação de substratos mais inertes (7 % de cicloexanol e 6 % de heptanol). Embora os rendimentos obtidos até o momento, sejam inferiores aos obtidos para FePor1 em catálise homogênea, a grande vantagem da FePor3 frente a FePor1 é a possibilidade de reutilização. FePor3 não apresentou nenhuma solubilidade durante a catálise e também durante os processos de lavagem e recuperação sendo assim possível a sua reutilização. A obtenção da FePor2 e estudo da sua atividade catalítica estão em andamento.

Conclusões

A síntese de duas porfirinas foi efetuada com sucesso. Testes preliminares de catálise mostraram que o derivado metalado da Por3, o sólido FePor3, apresenta atividade catalítica. Novas condições de reação e processos de reciclagem estão sob investigação.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR e Universidade de Aveiro.

¹Mansuy, D. C. R. *Chimie* **2007**, 10, 392. ²Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 251. ³Silva, S.; Pereira, P. M. R.; Silva, P.; Paz, F. A. A.; Faustino, M. A. F.; Cavaleiro, J. A. S.; Tomé, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3608. ⁴Kobayashi, H.; Higuchi, T.; Kaizu, Y.; Osada, H.; Aoki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 3137. ⁵Sebestik, V. J.; Niederhafner, P.; Jezek, J. *Amino Acids* **2011**, 40, 301.