

Síntese de porfirina hidrossolúvel tricatiônica de baixa simetria e seu complexo de manganês

José Ferreira Sarmiento-Neto¹ (IC)*, Júlio S. Rebouças¹ (PQ)

Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-970,

*e-mail: ferreira_system@hotmail.com

Palavras Chave: *Estresse oxidativo, Mímicos de SOD, porfirinas de Mn.*

Introdução

Porfirinas e metaloporfirinas sintéticas têm sido amplamente estudadas como catalisadores biomiméticos. Mn-porfirinas catiônicas derivadas das *N*-piridilporfirinas têm se destacado *in vitro* e *in vivo* como mímicos potentes das enzimas superóxido dismutases (SOD) e como catalisadores de decomposição de peroxinitrito. O acúmulo dessas espécies reativas está associado às condições de estresse oxidativo, e, por sua vez, de várias patologias.¹ A eficácia das Mn-porfirinas catiônicas em modelos animais de estresse oxidativo depende não apenas da atividade SOD intrínseca, mas também de fatores tais como lipofilicidade, biodisponibilidade e biodistribuição. O objetivo deste trabalho é reportar a síntese de uma porfirina tricatiônica de baixa simetria e seu complexo de manganês contendo três grupos 2-*N*-metilpiridínio e um grupo vanilina (Fig. 1). Busca-se obter um mímico possivelmente mais lipofílico e biodisponível que o composto catiônico de referência, MnTM-2-PyP⁵⁺, sem aumento na toxicidade ou comprometimento significativo da atividade SOD.

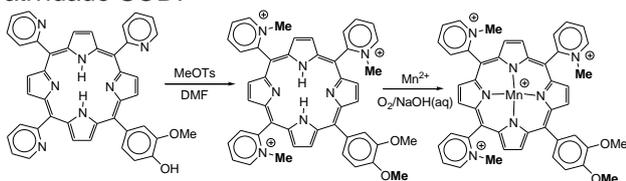


Figura 1. Derivados catiônicos da H₂VanTri-2-PyP.

Resultados e Discussão

A porfirina precursora 5-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-10,15,20-tris(2-piridil)porfirina, H₂VanTri-2-PyP, foi sintetizada via condensação de pirrol, 2-piridinacarboxialdeído e vanilina.^{2,3} A derivatização do composto via alquilação dos grupos piridilas e do grupo OH da vanilina foi efetuada utilizando-se tosilato de metila em DMF (Fig.1). A porfirina tricatiônica resultante, H₂MVanTriM-2-PyP³⁺, foi purificada por precipitação via metátese OTs⁻/PF₆⁻/Cl⁻.¹ O sal de cloreto isolado foi submetido à metalação com excesso de manganês(II) em meio aquoso alcalino à temperatura ambiente.¹ Após a eliminação dos hidróxidos/óxidos de Mn formados via hidrólise, a purificação do complexo porfirínico foi efetuada de modo semelhante àquela da base-

livre precursora. A natureza dos produtos isolados foi investigada por CCD-SiO₂, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e espectroscopia vibracional no infravermelho. Os dados espectroscópicos de UV-vis dos compostos isolados (Tabela 1) são consistentes com aqueles apresentados para compostos análogos derivados de porfirinas simétricas, tais como H₂T-2-PyP, H₂TM-2-PyP⁴⁺ e MnTM-2-PyP⁵⁺, e porfirinas de baixa simetria contendo grupos piridil e fenil, H₂PhTri-2-PyP e H₂PhTriM-2-PyP.^{1,4,5} A menor energia da banda Soret e a maior lipofilicidade da H₂TMVanTriM-2-PyP³⁺ e da MnTMVanTriM-2-PyP⁴⁺ são consistentes com o menor caráter eletrorretirador e com a menor carga em torno do anel porfirínico, relativo às H₂TM-2-PyP⁴⁺ e MnTM-2-PyP⁵⁺ de referência, respectivamente.

Tabela 1. Dados de espectroscopia UV-vis de compostos relevantes para este trabalho.

Composto	Solv.	λ_{max}/nm
H ₂ VanTri-2-PyP	Acetona	415, 510, 545, 586, 644
H ₂ PhTri-2-PyP	Acetona	417, 512, 545, 586, 642
H ₂ T-2-PyP	Acetona	413, 509, 540, 586, 650
H ₂ MVanTriM-2-PyP ³⁺	H ₂ O	417, 518, 585, 641
H ₂ PhTriM-2-PyP ³⁺	H ₂ O	418, 517, 550, 580, 640
H ₂ TM-2-PyP ⁴⁺	H ₂ O	413, 510, 544, 581, 634
MnTMVanTriM-2-PyP ⁴⁺	H ₂ O	367, 460, 558
MnTM-2-PyP ⁵⁺	H ₂ O	363, 453, 498, 556

Conclusões

A porfirina tricatiônica de baixa simetria H₂MVanTriM-2-PyP³⁺ foi preparada a partir da alquilação da H₂VanTri-2-PyP. O complexo de Mn correspondente apresenta potencial para ser investigado como mímico de SOD.

Agradecimentos

UFPB, CNPq e CAPES (auxílio financeiro e bolsas)

¹ Batinić-Haberle, I.; Rebouças, J.S.; Spasojević, I. *Antioxid. Redox Signal.* **2010**, *13*, 877.

² Adler, A.D.; Longo, F.R.; Shergalis, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.

³ Sarmiento-Neto, J. F.; Rebouças, J.S., 36^a RASBQ, Águas de Lindóia, 2013, INO-111.

⁴ Rebouças, J.S.; Spasojevic, I.; Batinić-Haberle, I. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2008**, *48*, 1046.

⁵ Sari, M.A.; Battioni, J.P.; Dupre, D.; Mansuy, D.; Le Pecq, J.B., *Biochemistry*, **1990**, *29*, 4205.