

Síntese de uma mono-uracil porfirina β -substituída

Marta A. Fujita (PG)^{1*}, Carla M. B. Carvalho (PQ)¹, Timothy John Brocksom (PQ)¹ e Kleber Thiago de Oliveira (PQ)¹.

¹Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Departamento de Química, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

*e-mail: martafujita@gmail.com; www.lqbo.ufscar.br

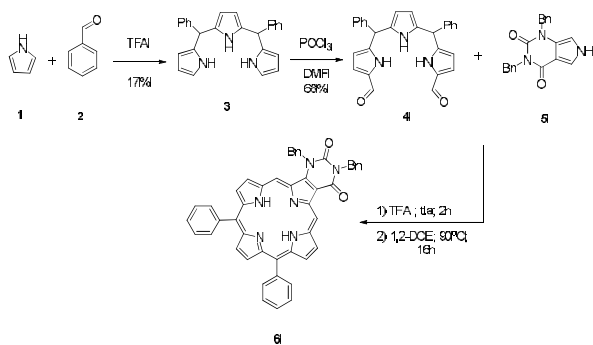
Palavras Chave: Porphirina, uracil, tripirróis.

Introdução

Sistemas de porfirinas com substituições nas posições β -pirrólicas tem recebido grande atenção na literatura, uma vez que constituem uma abordagem viável para a obtenção de novos compostos com diferentes propriedades fotofísicas e fotobiológicas (*target molecules*).^{1,2} Neste trabalho, uma nova porfirina substituída em duas posições β -pirrólicas com um grupo uracil foi sintetizada em três etapas, tendo como etapa chave a condensação do tri-pirrol di-formilado **4** e o pirrol **5**. O composto **6** foi caracterizado por HRMS, UV-vis e RMN¹H.

Resultados e Discussão

O tripirrol **3** foi preparado reagindo o pirrol **1** (5 eq.) e benzaldeído **2** (1 eq.) em condições ácidas obtendo-se 17% de rendimento (Esquema 1)⁴. A diformilação foi feita de acordo com a metodologia da reação de Vilsmeier-Haack, gerando assim o composto **4** com 68% de rendimento⁵. Por fim, a porfirina **6** foi preparada pela reação do tripirrol **4** com o uracil pirrol **5** (previamente preparado em nosso grupo de pesquisas³) sobre condições ácidas e posterior oxidação (rendimento 5,7%).



Esquema 1. Síntese da porfirina **6**.

Uma vez obtido o composto **6**, foram realizados alguns estudos em diferentes condições reacionais (tempo e temperatura) visando obter melhores resultados, os quais estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1. Condições reacionais na síntese do composto **6**.

Entrada	4 (mmol)	5 (mmol)	Condições	6 (%)
1	0,11	0,11	1. TFA; 2h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; t.a.; 30min;	5,7
2	0,11	0,11	1. TFA; 2h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; t.a.; 4h;	8,1
3	0,11	0,11	1. TFA; 2h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; t.a.; 24h;	13,2
4	0,11	0,11	1. TFA; 2h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; 90°C, 16h;	24,1
5	0,11	0,11	1. TFA; 2h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; 90°C, 24h;	17,6
6	0,11	0,11	1. TFA; 24h; t.a. 2. DDQ; 1,2-DCE; 90°C, 16h;	15,5
7	0,11	0,11	1. TFA; 2h; 50°C 2. DDQ; 1,2-DCE; 90°C, 16h;	7,1
8	0,11	0,11	1. TFA; 2h; 85°C 2. DDQ; 1,2-DCE; 90°C, 16h;	Traços

Todos os compostos foram caracterizados, em destaque as caracterizações do composto **6** – Figura 1.

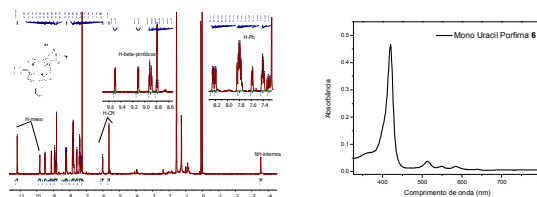


Figura 1. RMN¹H e UV-vis da porfirina **6**.

Conclusões

Um derivado não simétrico de uma mono-uracil porfirina **6** foi sintetizado em 3 etapas. Estudos fotofísicos variados estão em andamento para avaliar o potencial fotofísico deste composto enquanto fotossensibilizador, bem como reações de desproteção das benzilas serão testadas.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP (2013/06532-4, 2012/04964-1, 2011/13993-2, 2011/17177-5), CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

¹ Vicente, M.G.H.; *et al.*; *J. Porph. Phthal.*; **2004**, 87, 26-42.

² Carvalho, C.M.B.; *et al.*; *J.A.S. Org. Lett.* **2011**, 13, 130-133.

³ Carvalho, C.M.B.; *et al.*; *Tetrahedron*, **2013**, 69, 9986-9993.

⁴ Ka, J.W.; *et al.*; *Tetrahedron Lett.*; **2000**, 41, 4609-4613.

⁵ Bruckner, *et al.*; *Patent: WO 97/32884*; **1997**, 36-38.