

Síntese de derivados 3-(fenilsulfanil)-*nor*- β -lapachona utilizando complexo porfirínico de manganês (III) como catalisador.

Mariana F. do C. Cardoso (PG)^{1,2}, Ana T. P. C. Gomes (PQ)², David R. da Rocha(PQ)¹, Maria G. P. M. S. Neves(PQ)², Mário M. Q. Simões (PQ)², Fernando de C. da Silva (PQ)¹, Vitor F. Ferreira (PQ)¹, José A. S. Cavaleiro (PQ)².

¹Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Dept. de Química Orgânica, Valonguinho, 24020-150, Niterói, RJ

²Departamento de Química e QOPNA, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Palavras Chave: Porfirina, quinona, tiofenol.

Introdução

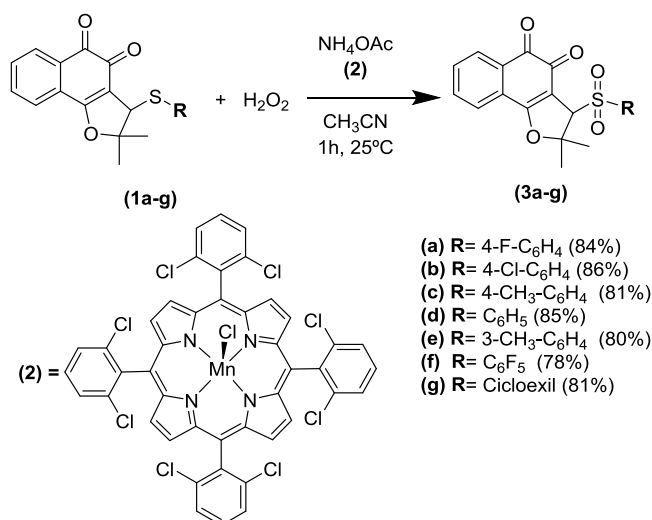
Naftoquinona e outros derivados de quinona são compostos naturais com atividades biológicas significativas¹. Isso tem motivado a síntese de quinonas com tio- e sulfo-grupos²; os novos produtos podem tornar-se assim disponíveis para a avaliação biológica.

Metaloporfirinas são conhecidas como sendo excelentes catalisadores biomiméticos devido à sua capacidade para imitar a actividade catalítica das enzimas do citocromo P₄₅₀ na presença de vários doadores de oxigênio³. Sabe-se também que muitas enzimas oxigenases podem dar origem a sulfóxidos e sulfonas sob condições muito suaves⁴. Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos nas transformações oxidativas de vários tio-substratos de quinona, usando uma porfirina de manganês (III) como catalisador e de peróxido de hidrogênio como oxidante.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na oxidação dos substratos (1a-g) com H₂O₂ utilizando-se um catalisador de porfirina [Mn(TDCPP)Cl] (2) mostram que esta abordagem é um procedimento fácil, altamente eficiente e sustentável para a oxidação de sulfetos.

Tendo em conta a quantidade de trabalho realizado no campo da catálise oxidativa com metaloporfirinas⁵, a metodologia, como salientado no Esquema 01, consiste na utilização de acetonitrila como solvente da reação, o acetato de amônio como co-catalisador e peróxido de hidrogênio como o oxidante.



Esquema 01: Rota sintética para obtenção dos derivados sulfonas

Conclusões

Neste trabalho é demonstrado que [Mn(TDCPP)Cl] é bom catalisador para oxidar compostos contendo enxofre, tais como sulfetos, sob condições muito suaves (temperatura ambiente, peróxido de hidrogênio como oxidante e acetonitrila como solvente). Como esperado todos os sulfetos são eficientemente transformados nas sulfonas correspondentes em excelentes rendimentos e tempos de reação de uma hora a temperatura ambiente.

Agradecimentos

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal), União Europeia, QREN, FEDER e COMPETE por financiar a unidade de investigação QOPNA (projeto PEstC/QUI/UI0062/2011), à rede nacional de RMN, ao projeto QREN (FCOMP-01-0124-FEDER-010840) (PTDC/QUI-QUI/102454/2008) e ao convênio FCT-CAPES. Mariana F. C. Cardoso agradece à CAPES pela bolsa (Processo 7129/13-0) e ATP Gomes à FCT pela sua bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/79521/2011).

Bibliografia

- Wu, H. Q.; Huang, Z. S.; Bu, X. Z.; Shen, Y. D.; Zhang, Z. L.; Eur J Med Chem 2005, 40, 1341.
- Pires, S. M. G.; Simões, M. M. Q.; Santos, I. C. M. S.; Rebelo, S. L. H.; Pereira, M. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro J. A. S.; Applied Catalysis A: General 2012, 439, 51.
- Groves, J. T. in: P.R. Ortiz de Montellano (Ed.), Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry, 3rd ed., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2005 (chapter 1).
- Ohshiro, T.; Nakura, S.; Ishii, Y.; Kino, K.; Kirimura, K.; Izumi, Y.; Biosci. Biotechnol. Biochem. 2009, 73, 2128.
- (a) R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, M.M.Q. Simões, A.M.S. Silva, A.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, P. Tagliatesta, C. Crestini, J. Mol. Catal. A: Chem. 172 (2001) 33–42. (b) S.L.H. Rebelo, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, J. Mol. Catal. A: Chem. 201 (2003) 9–22. (c) S.L.H. Rebelo, A.R. Gonc, alves, M.M. Pereira, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, J. Mol. Catal. A: Chem. 256 (2006) 321–323. (d) S.M.G. Pires, R. De Paula, M.M.Q. Simões, A.M.S. Silva, M.R.M. Domingues, I.C.M.S. Santos, M.D. Vargas, V.F. Ferreira, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, RSC Adv. 1 (2011) 1195–1199. (e) A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 2443–2445.