

Síntese da *meso*-Tetrafenil-porfirina em Regime de Fluxo Contínuo

Patrícia B. Momo¹ (PG), Timothy J. Brocksom¹ (PQ), Rodrigo O. M. A. de Souza² (PQ), Kleber T. de Oliveira^{1,*} (PQ)

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

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 22941-909, Rio de Janeiro, Brasil.

*e-mail: kleber.oliveira@ufscar.br; www.lqbo.ufscar.br

Keywords: porfirinas, Química de Fluxo, micro-reatores.

Introdução

A síntese de porfirinas através dos métodos clássicos envolve a utilização de altas temperaturas, solventes tóxicos, alta diluição e, frequentemente, baixo rendimento. Neste contexto, o uso de “enabling technologies” como as reações em regime de fluxo contínuo (*continuous flow*) podem trazer mais segurança e eficiência para estes processos. Reações em regime de fluxo contínuo têm se destacado dentro da síntese orgânica devido a diversas vantagens oferecidas por esta tecnologia como a rápida micro-mistura, rápida transferência de calor, exato controle do tempo de residência nos reatores e a automação/segurança dos processos. Esta tecnologia tem de fato revolucionado o campo das sínteses químicas e vem permitindo o desenvolvimento de sínteses multi-etapas, fácil “scale up” e purificações automatizadas.¹

Neste trabalho relatamos a primeira síntese de uma porfirina em regime de fluxo contínuo utilizando uma adaptação da metodologia de Gonsalves.²

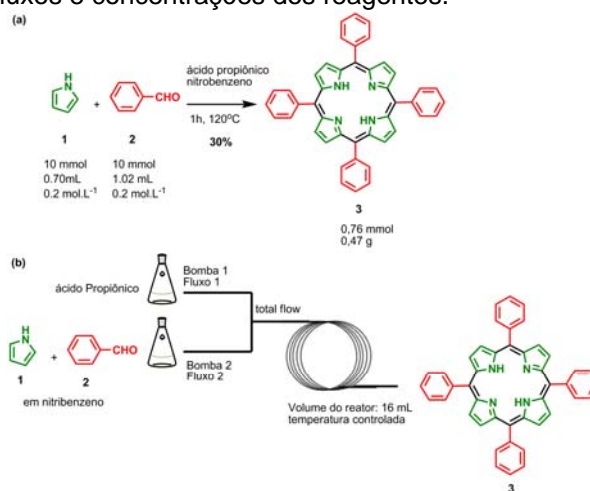
Resultados e Discussão

Inicialmente a síntese da *meso*-tetrafenil-porfirina (TPP) (**3**) foi realizada em condições de batelada fazendo reagir o pirrol (**1**) (10 mmol) e o benzaldeído (**2**) (10 mmol) na presença de ácido propiônico (35 mL) e nitrobenzeno (15 mL) por 1h à 120°C (Esquema 1). A TPP **3** foi purificada por cristalização em metanol e obtida com 30% de rendimento (0,47 g) nestas condições.

Para a realização desta síntese em condições de fluxo contínuo (Esquema 1), o ácido propiônico (38,6 mL) foi injetado através da bomba 1 utilizando o sistema de bomba-seringa Syrris (Asia 120) a um fluxo de 0,386 mL.min⁻¹. Através da bomba 2 foi injetada uma mistura do pirrol (**1**) (12 mmol), benzaldeído (**2**) (12 mmol) e nitrobenzeno 19,3 mL mantendo um fluxo de 0,214 mL.min⁻¹. Nestas condições o fluxo total de injeção do reator foi de 0,600 mL.min⁻¹ e o tempo de residência no reator de 16 mL foi de 27 min.

Esta síntese de TPP **3** foi testada nestas condições utilizando diferentes temperaturas no reator (Tabela 1). O melhor resultado obtido até o momento foi a 140°C (31% de rendimento) com uma produtividade de até 5,10 g.dia⁻¹

Todas as purificações das reações realizadas em regime de fluxo contínuo foram feitas por cristalização em metanol. Estaremos investigando outras condições reacionais, em especial, diferentes fluxos e concentrações dos reagentes.



Esquema 1. Síntese da TPP **3**.

Tabela 1. Condições reacionais das sínteses em regime de fluxo contínuo.

Entrada	1 e 2 (mol.L ⁻¹)	Fluxo (mL.min ⁻¹)	T (°C)	3 (%/(mg))	3 (g/dia)
1	0.2	0.6	100	0.24/(4.4)	0.04
2	0.2	0.6	120	16.5/(304.7)	2.92
3	0.2	0.6	140	30.8/(567.1)	5.10
4	0.2	0.6	160	4.0/(73.1)	0.88

Conclusão

Os resultados obtidos até o momento para a síntese da TPP **3** são de interesse pela eficiência, reprodutibilidade, segurança e alta produtividade/dia. Estudos reunindo diferentes aldeídos ou metodologias estão em andamento.

Agradecimentos

À FAPESP (2013/06532-4, 2013/07276-1, 2011/13993-2), FAPERJ, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ a) Pastre, J. C.; Browne, D. L.; Ley, S. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8849. b) McQuade, D. T.; Seeberger, P. H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6384. c) de Souza, R. O. M. A.; Miranda, L. S. M. *Rev. Virtual Quim.* **2014**, *6*, 34.
² Gonsalves, A. M. R.; Varejão, J. M. T. B.; Pereira, M. M. J. *Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 635.