

Síntese de Catalisadores Metaloporfirínicos Parcialmente b-Bromados Derivados da Meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina – H₂TCMPP

Dayse Carvalho da Silva¹ (IC), Gilson de Freitas Silva¹ (PG), Adriano Silva Guimarães¹ (IC), Daniel Cabral Pinto¹ (IC), Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho¹ (PQ), Ynara Marina Idemori^{1*} (PQ).

1 - Universidade Federal de Minas Gerais

* ymide@netuno.lcc.ufmg.br

Palavras Chave: Porphirina, β -octabromação, Síntese de porfirinas.

Introdução

Há mais de duas décadas metaloporfirinas sintéticas têm sido o foco de estudo de modelos para o citocromo P450 [1]. Na busca de catalisadores metaloporfirínicos mais estáveis e mais eficientes, grupos volumosos e/ou retiradores de elétrons são introduzidos na periferia do macrociclo. Dentre essas porfirinas estão aquelas contendo átomos de halogênio nas posições β -pirrólicas do macrociclo, que provocam uma variação na reatividade e regioselectividade da espécie intermediária ativa de alta valência [2].

Neste trabalho relatamos a obtenção das manganês-porfirinas parcialmente β -bromadas, MnBr₂TCMPPCI, inédita, e MnBr₄TCMPPCI, ambas de 3ª geração, derivadas da meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina (H₂TCMPP).

Resultados e Discussão

A obtenção das Mn-porfirinas MnBr₂TCMPPCI e MnBr₄TCMPPCI consistiu em 3 etapas. Primeiro a H₂TCMPP foi metalada com sal de Cu(II) pelo método de CHCl₃/CH₃OH, e o produto purificado por cromatografia em coluna (Al₂O₃/CHCl₃).

A CuTCMPP foi bromada com N-bromosuccinimida (NBS) e Br₂ líquido em clorofórmio à temperatura ambiente, para a obtenção das metaloporfirinas CuBr₂TCMPP e CuBr₄TCMPP, respectivamente. As cupro-porfirinas foram desmetaladas utilizando TFA (ácido trifluoroacético)/HBr, sob agitação [3]. Os produtos foram extraídos com CHCl₃ e neutralizados com solução saturada de NaHCO₃.

As porfirinas base livre H₂Br₂TCMPP e H₂Br₄TCMPP foram metaladas com sal de Mn(II) pelo método de CHCl₃/CH₃OH, e o produto purificado por cromatografia em coluna (Al₂O₃/CHCl₃). Finalmente, os catalisadores de 3ª geração, MnBr₂TCMPPCI e MnBr₄TCMPPCI, foram obtidos após eluição em resina de troca iônica.

O progresso da bromação das posições β -pirrólicas da CuTCMPP pode ser monitorado visualmente pela mudança imediata da cor da solução inicial. Por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, a substituição dos hidrogênios β -pirrólicos por bromo é

evidenciada pelo deslocamento batocrômico das bandas de absorção

Soret (B) e do visível (Q). Os dois catalisadores foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis (Tabela 1).

Tabela 1. Espectroscopia eletrônica de absorção UV-vis. Os espectros das porfirinas foram obtidos em CHCl₃.

Porfirinas	λ (nm)		
MnTCMPPCI	(379)* 479	583	618
MnBr ₂ TCMPPCI	(377)* 485	587	623
MnBr ₄ TCMPPCI	(379)* 492	595	633

* Ombro.

As porfirinas H₂Br₂TCMPP e H₂Br₄TCMPP também foram caracterizadas por RMN de ¹H, indicando a obtenção das porfirinas di- e tetra-bromadas.

Conclusões

As reações de per-halogenação parcial do macrociclo utilizando NBS e Br₂ conduziram a produtos diferentes, caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis e por RMN de ¹H.

Nosso grupo está empenhado na obtenção de uma série de Mn-porfirinas per-bromadas derivadas da H₂TCMPP, uma vez que catalisadores parcialmente bromados podem ser mais eficientes em sistemas oxidativos [3]. Dessa forma, os catalisadores metaloporfirínicos obtidos possuem grande potencial em sistemas biomiméticos de oxidação de substratos orgânicos.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig.

¹ Groves, J. T.; Stern, M. K.; J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3812. Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3335.

² Lyons, J. A.; Gray, H. B., Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Symp. 1992.

³ Nascimento, E.; Silva, G. F.; Caetano, F. A.; Fernandes, M. A. M.; Da Silva, D. C.; De Carvalho, M. E. M. D.; Pernaut, J. M.; Rebouças, J. S.; Idemori, Y. M. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1193.