

## Estabilidade térmica de metaloporfirinas de Mn, Fe e Zn de interesse biomimético

Victor Hugo A. Pinto<sup>1</sup>(PG), Jonas L. M. S. Santos<sup>1\*</sup> (IC), Dayse CarvalhoDa-Silva<sup>2</sup> (PG), Maria Gardênnia da Fonseca<sup>1</sup> (PQ), Ines Batinić-Haberle<sup>3</sup> (PQ), Maria Irene Yoshida<sup>2</sup> (PQ), Ynara M. Idemori<sup>2</sup> (PQ), Júlio S. Rebouças<sup>1</sup> (PQ). \*jonas.laedson@hotmail.com

<sup>1</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa – PB, CEP 58051-900.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte – MG, CEP 31270-901.

<sup>3</sup> Duke University Medical School, Department of Radiation Oncology, Durham – NC 27710, EUA.

Palavras Chave: *termogravimetria, porfirinas, modelos biomiméticos*

### Introdução

Metaloporfirinas sintéticas são amplamente estudadas como modelos biomiméticos de enzimas como as monooxigenases e as superóxido dismutases. Dentre as metaloporfirinas sintéticas, as 2-N-alkilpiridilporfirinas de Mn(III) (MnTAlquil-2-PyPCL<sub>5</sub>) figuram entre os melhores moduladores redox catalíticos e têm se destacado em estudos pré-clínicos de estresse oxidativo.<sup>1</sup> Amostras comerciais destas porfirinas catiônicas apresentam, no entanto, baixa qualidade para estudos biológicos por se tratarem de uma mistura de 6 compostos com grau de alquilação variado.<sup>2</sup> Especula-se que os componentes desalquilados nessas amostras comerciais sejam decorrentes de processos de desalquilação térmica (*via* eliminação de Hoffmann) durante o processo de secagem.<sup>2</sup> Dessa forma, é de grande interesse para o desenvolvimento de moduladores redox potentes baseados em Mn-porfirinas sintéticas, um estudo do comportamento térmico dessas porfirinas que, em geral, são escassos. O objetivo deste trabalho incluiu também investigar sistematicamente a estabilidade térmica de alguns compostos porfirínicos de interesse biomimético, tais como H<sub>2</sub>TPP, FeTPPCL, MnTPPCL, ZnTPP, MnT-2-PyPCL, ZnT-2-PyP e ZnBr<sub>8</sub>T-2-PyP, além da MnTE-2-PyPCL<sub>5</sub>, de interesse medicinal (Fig. 1).

### Resultados e Discussão

As análises termogravimétricas foram realizadas a uma razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de ar sintético. Todas as curvas termogravimétricas foram registradas até a decomposição completa do anel porfirínico. No caso da H<sub>2</sub>TPP, nenhum resíduo foi verificado, enquanto para as metaloporfirinas, os óxidos dos respectivos metais foram obtidos. O comportamento térmico das tetrafenilporfirinas pode ser dividido em dois grupos: enquanto para Fe e Zn, a perda do anel porfirínico ocorreu em uma única etapa, para a base livre e o complexo de Mn observou-se a perda de grupos fenilas seguido do restante do anel. A estabilidade térmica das TPPs decresceu na ordem: ZnTPP > H<sub>2</sub>TPP > MnTPPCL > FeTPPCL. As 2-N-

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

piridilporfirinas foram menos estáveis que as correspondentes TPPs e a funcionalização do macrociclo por β-bromação também resultou em decréscimo na estabilidade térmica. A estabilidade térmica das T-2-PyPs decresceu na seguinte ordem: ZnT-2-PyP > MnT-2-PyPCL > ZnBr<sub>8</sub>T-2-PyP. A curva termogravimétrica da MnTE-2-PyPCL<sub>5</sub> foi caracterizada por três eventos: i) perda da água de hidratação, ii) eliminação de todos os grupos alquila (perda de cloreto de etila) seguida da iii) decomposição do anel da porfirina.

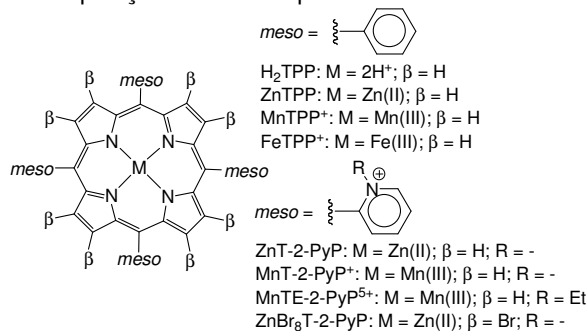


Figura 1. Estruturas das Porphirinas e Metaloporfirinas

### Conclusões

Observou-se que as porfirinas de Zn(II) são mais estáveis que a base livre. Tanto a metalação com Mn(III) e Fe(III) quanto a β-bromação contribuem para a desestabilização térmica do anel porfirínico. Mn e Fe estão, possivelmente, envolvidos no processo de decomposição oxidativa. As 2-N-piridilporfirinas são mais instáveis que as correspondentes fenilporfirinas. Os grupos alquila da MnTE-2-PyPCL<sub>5</sub> são eliminados completamente logo após a perda da água de hidratação; este composto não deve, portanto, ser submetido à secagem completa.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPB, UFMG, NIH

<sup>1</sup> I. Batinić-Haberle, J.S. Rebouças, I. Spasojević, *Antioxid. Redox Signal.* **2010**, 13, 877.

<sup>2</sup> J.S. Rebouças, I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, *J. Pharmac. Biomed. Anal.* **2008**, 48, 1046.