

Estudos Sobre a Síntese de Porfirinas β -formiladas Visando a Obtenção de Novas Benzoporfirinas

Francisco F. de Assis (PG), Juliana M. de Souza (IC), Beatriz H. K. Assis (IC), Timothy J. Brocksom (PQ) e Kleber T. de Oliveira (PQ).*

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235 – SP – 310

*kleber.oliveira@ufscar.br

Palavras Chave: síntese, porfirinas, pirrol, terapia fotodinâmica.

Introdução

Porfirinas com anéis benzênicos fundidos nas posições β -pirrôlicas são conhecidas como benzoporfirinas (Figura 1).¹ Esses compostos tem sido explorados dentro de uma grande variedade de aplicações como: diodos emissores de luz, agentes fototerapêuticos, sensores biológicos geradores de imagem,² entre outras. Uma estratégia interessante para se sintetizar estes derivados benzoporfirínicos é partir de porfirinas β -formiladas e realizar reações de Wittig/Aromatização.¹ Partindo desta ideia, foram propostas as sínteses de novas porfirinas β -formiladas **10** e **11**, a quais serão estudadas como núcleo básico de preparação de novas tetrabenzoporfirinas.

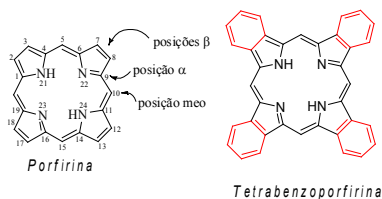
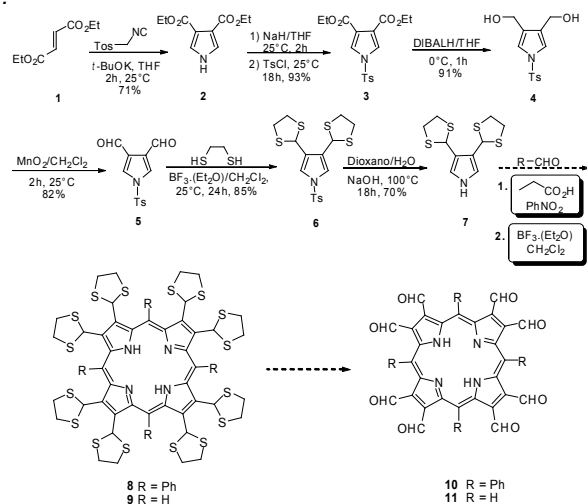


Figura 1

Resultados e Discussão

A rota sintética proposta foi iniciada pela reação do fumarato de dietila (**1**) com o isocianeto de metiltosila (TSMIC), *t*-BuOK e THF levando ao pirrol **2** em 71% (Esquema 1). Posteriormente, foi efetuada a proteção do nitrogênio pirrólico com TsCl, seguida de redução com DIBALH e oxidação seletiva com MnO_2 , o que levou ao composto **5**.³ Efetuou-se então as proteções dos grupos formil, seguido de remoção do grupo Ts, obtendo assim, o pirrol **7**. Algumas tentativas de obtenção da porfirina **8** já foram efetuadas⁴ (Tabela 1), porém, ainda não foi possível identificar o composto desejado através de metodologias envolvendo meios ácidos (metodologias clássicas).⁴ Na metodologia 2 a quantidade de $\text{BF}_3 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$ empregada foi de 10%mol em relação ao material de partida. Presentemente, estamos investindo alguns esforços na tentativa de tetramerização do pirrol **7** em meios básicos.



Esquema 1. Síntese do pirrol **7**.

Tabela 1. Condições reacionais testadas na síntese da porfirina **8**.

Metodologia (Esquema 1)	Pirrol 7 (mmol)	Solvente (mL)	R-CHO (mmol)	T (°C)	t (h)
1	0,18	5	0,18	145	2
1	0,18	5	0,18	90	3
2	0,22	40	0,22	25	1

Conclusões

A síntese do pirrol **7** foi realizada com sucesso em um rendimento global de 29%, sendo um bom resultado para uma rota de 6 etapas. Alguns estudos estão em andamento objetivando a obtenção das porfirinas **10** e **11**.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Silva, A. M. G.; de Oliveira, K. T.; Faustino, M. A. F.; Neves, M.; Tome, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Brandao, P.; Felix, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 704.

² Deshpande, R.; Jiang, L.; Shimidt, G.; Rakovan, J.; Wang, X.; Wheeler, K.; Wang, H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4251.

³ Kuroda, C.; Koshio, H.; Koito, A.; Sumiya, H.; Murase, A.; Hirono, Y. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6441.

⁴ Tomé, J. P. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Mendonça, A. F.; Pegado, I. N.; Duarte, R.; Valdeira, M. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3878.