

Sobre a Síntese de Porfirinas β -Substituídas

Juliana M. de Souza (IC), Francisco F. de Assis (PG), 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

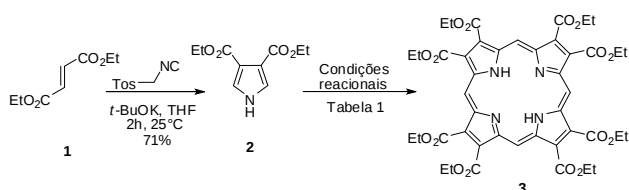
Palavras Chave: Síntese, Porfirinas, Pirrol, Terapia Fotodinâmica.

Introdução

Os compostos porfirínicos representam um classe de heterociclos orgânicos de grande versatilidade em função dos variados empregos nas áreas de tecnologia, materiais e medicina.¹ A química de porfirinas, por sua vez, apresenta importantes desafios sintéticos e metodológicos, principalmente no que diz respeito à eficiência de produção destes compostos. Outro fator a ser explorado é a busca de funcionalizações estratégicas de forma a modular os comprimentos de onda de absorção destes heterociclos e adequá-los para determinadas aplicações. Neste trabalho, iniciamos alguns estudos sobre a síntese de porfirinas β -substituídas a fim de obter um modelo poli-funcionalizável nas posições β -pirrólicas.

Resultados e Discussão

Inicialmente, efetuou-se a síntese do pirrol **2** pela reação do fumarato de dietila com o isocianeto de metiltosila, *t*-BuOK e THF obtendo-se um rendimento de 71% (Esquema 1).² A partir do pirrol **2** foi possível sintetizar a porfirina **3** pela reação com trioxano ((CHO)₃) em algumas condições reacionais (Tabela 1).



Esquema 1. Síntese da porfirina **3**.

Dentre as diferentes metodologias testadas, a única que forneceu a porfirina **3** foi aquela em que se utilizou TFA como solvente/catalisador ácido, sob aquecimento. Após a síntese do intermediário do tipo porfirinogênio, o TFA foi removido e a mistura foi refluxada em CHCl₃ e 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ).³ Os rendimentos de obtenção de **3** (Tabela 1) foram aparentemente baixos, entretanto, comparáveis aos obtidos na química de compostos porfirínicos.

Tabela 1. Condições reacionais testadas na síntese de **3**.

pirrol 2 (mmol)	Etapa	(CHO) ₃ (mmol)	Solvente (mL)	T (°C)	t (h)	Rend (%)
0,47	1	0,21	TFA (3)	25	24	–
	2	0,50	CHCl ₃ (6)	60	12	
0,47	1	0,21	TFA (3)	80	24	traços
	2	0,50	CHCl ₃ (6)	60	12	
0,47	1	0,21	TFA (3)	80	48	7,0
	2	0,50	CHCl ₃ (6)	60	12	
0,47	1	0,21	TFA (3)	120	4,0	1,0
	2	0,50	CHCl ₃ (6)	60	12	
0,47	1	0,21	TFA (3)	120	2,0	5,0
	2	1,00	CHCl ₃ (6)	60	12	
0,95	1	0,47	TFA (6)	120	1,0	4,0
	2	2,0	CHCl ₃ (12)	60	12	
0,95	1	0,47	TFA (6)	120	0,5	9,0
	2	2,0	CHCl ₃ (12)	60	12	

Conclusões

Diante do estudo sistemático realizado, fica evidente que, a falta de reatividade do pirrol **2**, frente a presença dos grupos elétron-sacadores carboetoxi, demanda a utilização de meios extremamente ácidos, bem como de condições de elevadas temperaturas. Estudos visando alternativas que permitam o acesso ao composto **3** através de condições mais suaves e mais eficientes estão em andamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro cedido pela FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Lindsey, J. S. *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43, 300.

² Arnold, D. P.; Nitschinsk, L. J.; Kennard, C. H. L.; Smith, G. *Aust. J. Chem.* **1991**, 44, 323.

³ Uno, H.; Inoue, K.; Inoue, T.; Ono, N. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 3857.