

# Síntese de novos derivados cumarina-porfirina através de reações por aquecimento ôhmico

Mariana F. do C. Cardoso (PG)<sup>1,2</sup>, Ana T. P. C. Gomes (PQ)<sup>2</sup>, Vera L. M. Silva (PQ)<sup>2</sup>, Artur M. S. Silva (PQ)<sup>2</sup>, Fernando de C. da Silva (PQ)<sup>1</sup>, Maria G. P. M. S. Neves<sup>2</sup>, Vítor F. Ferreira (PQ)<sup>1</sup>, José A. S. Cavaleiro (PQ)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Dept. de Química Orgânica, Valonguinho, 24020-150, Niterói, RJ

<sup>2</sup>Departamento de Química e QOPNA, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Palavras Chave: porfirina, cumarina, aquecimento ôhmico.

## Introdução

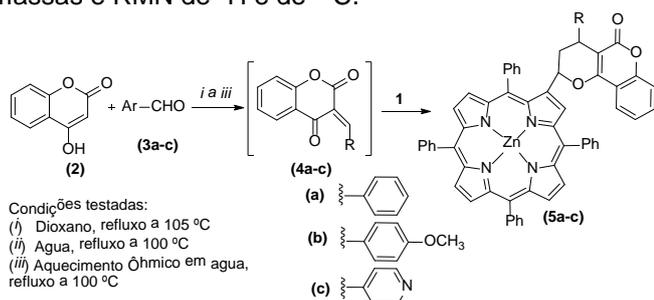
Derivados porfirínicos são compostos com aplicação em diversas áreas, como as da catálise, química supramolecular, medicinal (terapia fotodinâmica de células tumorais) e outras.<sup>1</sup> Face a tal importância o objetivo deste trabalho é a síntese de novos derivados cumarina-porfirina, via intermediário do tipo *o*-quinona metide, através de reações de Knoevenagel e hetero-Diels-Alder, utilizando-se aquecimento ôhmico (AO).<sup>2</sup>

Conforme demonstrado por Pinto e colaboradores,<sup>2</sup> o uso de aquecimento ôhmico tem vantagens frente à síntese assistida por aquecimento tradicional ou por micro-ondas.<sup>2</sup> Sob AO a mistura de reação, que funciona como uma resistência elétrica, é aquecida pela passagem de corrente elétrica no seu interior. O aquecimento ocorre sob a forma de transformação de energia interna (de elétrica para térmica) na mistura de reação.<sup>2</sup> Deste modo, o AO pode ser visto como uma tecnologia que gera energia térmica internamente, e não apenas como tecnologia de transferência de energia térmica, o que significa que o aquecimento não depende de transferências de calor para o meio de reação, sendo por isso mais rápido e uniforme.<sup>2</sup> Outra vantagem do método está na utilização de água como solvente (não tóxico, não inflamável, disponível a muito baixo custo), enquadrando-se assim nos princípios da Química Verde.

## Resultados e Discussão

A síntese dos derivados cumarina-porfirina iniciou-se com uma condensação de Knoevenagel entre a 4-OH-cumarina, e aldeídos aromáticos.

Tal condensação gera *in situ* o intermediário de tipo *o*-quinona metide substituída que, por reação de Hetero-Diels-Alder com 2-vinil-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de zinco(II),<sup>3</sup> leva à formação das substâncias desejadas (Esquema 2). Utilizaram-se várias condições para a síntese dos produtos pretendidos, tendo todas elas levado à formação dos derivados cumarina-porfirina **5a-c**, cuja estrutura foi confirmada por espectrometria de massas e RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C.



**Esquema 2:** Rota sintética e condições utilizadas para a obtenção dos derivados cumarina-porfirina **5a-c**

**Tabela 1:** Resultados obtidos nas condições testadas

Aldeído	Prod.	Rendimentos e tempo reacional		
		Cond. i	Cond. ii	Cond. iii
<b>3a</b>	<b>5a</b>	85% (1h)	78% (24hs)	<b>95% (30min)</b>
<b>3b</b>	<b>5b</b>	66% (24hs)	56% (24hs)	<b>87% (1h)</b>
<b>3c</b>	<b>5c</b>	77% (24hs)	54% (24hs)	<b>91% (1h)</b>

## Conclusões

Neste trabalho foi estudada a síntese dos novos derivados cumarina-porfirina **5a-c**; estes foram obtidos a partir de 4-OH-cumarina e de aldeídos aromáticos adequados. Os resultados obtidos mostram que as reações em água sob aquecimento ôhmico, são mais eficientes quer em termos de rendimento de produto, quer em termos de tempo de reação. Estas novas condições serão extendidas a outros aldeídos aromáticos e alifáticos.

## Agradecimentos

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal), União Europeia, QREN, FEDER e COMPETE por financiar a unidade de investigação QOPNA (projeto PEStC/QUI/UI0062/2011), à rede nacional de RMN, ao projeto QREN (FCOMP-01-0124-FEDER-010840) (PTDC/QUI-QUI/102454/2008) e ao convénio FCT-CAPES. Mariana F. C. Cardoso agradece à CAPES pela bolsa (Processo 7129/13-0) e ATP Gomes à FCT pela sua bolsa de pós-doutoramento (SFRH/BPD/79521/2011).

## Bibliografia

- Cavaleiro, J. A. S.; Tome, A. C.; Neves, M. G. P. M. S.; *In Handbook of Porphyrin Science*; Kadish, K., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; World Scientific Publishing Company: Singapore, **2010**, Vol. 2, pp 193-294.
- Pinto, J.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. G.; Silva, A. M. S.; Costa, J. C. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Enes, R.; Cavaleiro, J. A. S.; Vicente, A. A. M. O. S.; Teixeira, J. A. C.; *Green Chem.*, **2013**, 15, 970.
- Menezes, J. C. J. M. D. S.; Gomes, A. T. P. C.; Silva, A. M. S.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; da Silva, F. C.; Ferreira, V. F.; Cavaleiro, J. A. S.; *Synlett*, **2011**, 1, 1-4.