

Síntese de novos derivados porfirínicos assimétricos contendo substituintes triazólicos nas posições *meso*

Mariana F. do C. Cardoso (PG)^{1,2}, Fernando de C. da Silva (PQ)¹, José A. S. Cavaleiro (PQ)², Vitor F. Ferreira (PQ)¹.

¹Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Dept Química Orgânica, Valonguinho, 24020-150, Niterói, RJ

²Departamento de Química e QOPNA, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Palavras Chave: Triazol, porfirina, posições *meso*

Abstract

Synthesis of new asymmetric porphyrin derivatives containing triazolic substituents in *meso* positions.

The synthesis of new porphyrin derivatives with triazolic substituents in *meso* positions is reported.

Introdução

Os derivados porfirínicos têm sido objeto de intenso estudo desde o século passado. Estão amplamente distribuídos na natureza, geralmente na forma de complexos metálicos de ferro ou magnésio. Como tal, eles atuam como grupos prostéticos em uma grande variedade de compostos vitais, tais como hemoproteínas, citocromos, catalases, peroxidases, clorofilas e bacterioclorofilas. Tais compostos possuem múltiplas aplicações nas ciências dos materiais, biologia, medicina e processos catalíticos.¹

Este trabalho descreve a síntese de porfirinas assimetricamente substituídas por diferentes 1,2,3-1*H*-triazóis nas posições *meso* obtendo-se novos macrociclos mono, di e trissubstituídos.

Resultados e Discussão

Condições já clássicas para a síntese de macrociclos *meso*-arilporfirínicos foram relatadas por Rothmund². A seguir, Adler e Longo fizeram uma contribuição significativa para o melhoramento do método usando ácido propiônico como catalisador; porém essa metodologia produziu também a formação de clorinas³.

Lindsay³ e colaboradores desenvolveram também uma metodologia que foi a utilizada na síntese de novos macrociclos tetrapirrólicos assimétricos com substituintes 1,2,3-1*H*-triazóis nas posições *meso*. O método consiste na realização da condensação do pirrol com o aldeído em nitrobenzeno, na presença de ácido acético como catalisador, usando elevadas diluições, atmosfera inerte e 1 h de reação. A utilização do AcOH como catalisador conduziu a uma melhoria significativa na síntese de porfirinas com substituintes volumosos, permitindo alcançar melhores rendimentos do que os do método de Adler.

A Tabela 1 mostra os rendimentos dos isômeros obtidos no nosso trabalho. Em todos os casos os isômeros mono substituídos foram os que se obtiveram em rendimento superior. Todos os

compostos foram caracterizados por espectroscopia de IV, RMN e espectrometria de massas.

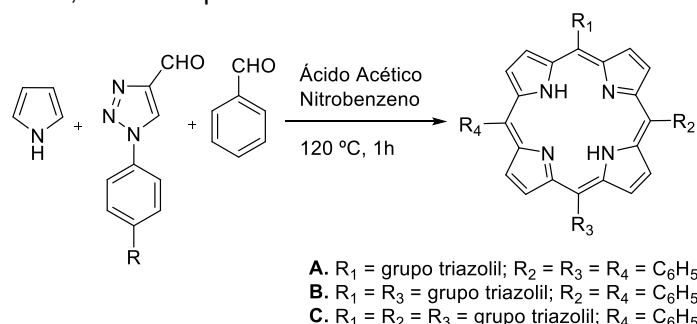


Figura 1. Síntese dos macrociclos triazolil-porfirínicos

Tabela 1. Triazolil-porfirinas e seus respectivos rendimentos de síntese

R ₁	A	B	C
H	40 %	23%	15 %
<i>p</i> NO ₂	36 %	22 %	-
<i>p</i> MeO	45 %	22 %	12 %
<i>p</i> Me	38 %	20 %	-

Conclusões

Nesta comunicação demonstra-se a síntese de triazolil-porfirinas assimétricas nas posições *meso* dos macrociclos. Todos os compostos foram eficientemente sintetizados pela metodologia de Lindsay em razoáveis rendimentos e curtos tempos de reação.

Agradecimentos

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal), União Europeia, QREN, FEDER e COMPETE por financiar a unidade QOPNA (projeto PEstC/QUI/UI0062/2011), à rede nacional de RMN, ao projeto QREN (FCOMP-01-0124-FEDER-010840)(PTDC/QUI-UI/102454/2008) e ao convênio FCT-CAPES. Mariana F. C. Cardoso agradece à CAPES pela bolsa (Processo 7129/13-0).

¹ Vicente, M. G. H.; Smith, K. M.; *Curr.t Org. Synt.* **2014**, 11, 3-28.

² Rothmund, P.; Mennotti, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 267-270.

³ Smith, K.M.; Cyclizations of *a,c*-biladiene salts to give porphyrins and their derivatives. In: *The Porphyrin Handbook*, Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press: Boston, **1999**, 1, 119-148.