

Reações de Fotoarilação em Olefinas Ativadas utilizando Sistemas Porfirínicos como fotossensibilizadores em Condições de Batelada e Fluxo Contínuo

Aline A. N. de Souza (PG)¹, Nathalia S. Silva (IC)¹, Andressa V. Müller (PG)², André S. Polo (PQ)², Timothy J. Brocksom (PQ)^{1,2}, Kleber T. de Oliveira (PQ)^{1*}.

*kleber.oliveira@ufscar.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos – SP, 13565-905, Brazil; ² Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André – SP, 09210-580, Brazil

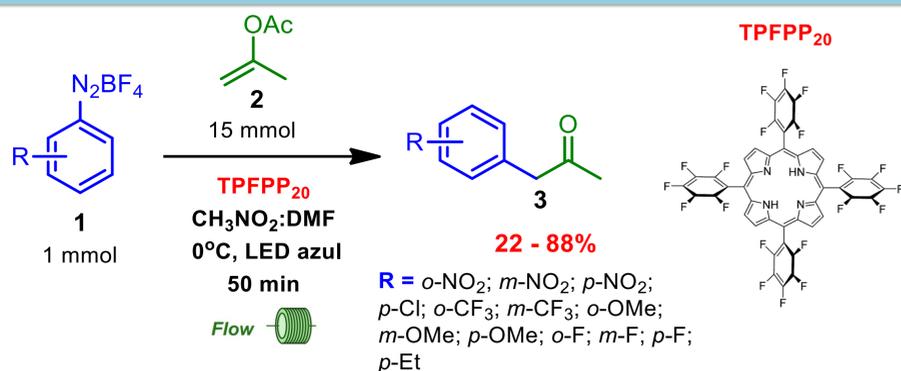
INTRODUÇÃO

As reações de arilação em sistemas C(sp²)-H fotocatalisadas vem ganhando grande importância nos estudos metodológicos, bem como nas sínteses de produtos naturais e de ingredientes farmacêuticos ativos (API), devido, sobretudo, às melhorias proporcionadas pelas condições amenas empregadas.^{1,2} Para realizar essas reações, normalmente utilizam-se complexos de metais de transição, por exemplo, de Ru (II) e Ir (III), como fotocatalisadores.³ No entanto, seus elevados custos não são competitivos. Dessa maneira, uma alternativa seria a utilização de corantes orgânicos, como as porfirinas, que apresentam um melhor custo benefício. Além dos fatores citados, uma limitação adicional é a segurança e a eficiência proporcionada pelas reações aplicadas em condições de batelada, no que se refere ao emprego de sais de diazônio, que podem ser potencialmente explosivos. Por essa razão, a aplicação da tecnologia de fluxo contínuo⁴ pode superar esses e outros problemas, permitindo melhorias significativas nos protocolos.

OBJETIVOS

- ✓ Estudar o emprego de derivados porfirínicos em processos fotocatalisados envolvendo a formação de radicais arila através de uma variedade de sais de arenodiazônio e suas adições em sistemas insaturados (enóis acetato) em batelada e em regime de fluxo contínuo (**Esquema 1, Figura 1**);⁵
- ✓ Avaliar os parâmetros foto/eletroquímicos para elucidar o ciclo fotocatalítico.

METODOLOGIA



Esquema 1: Condições ótimas de reação.

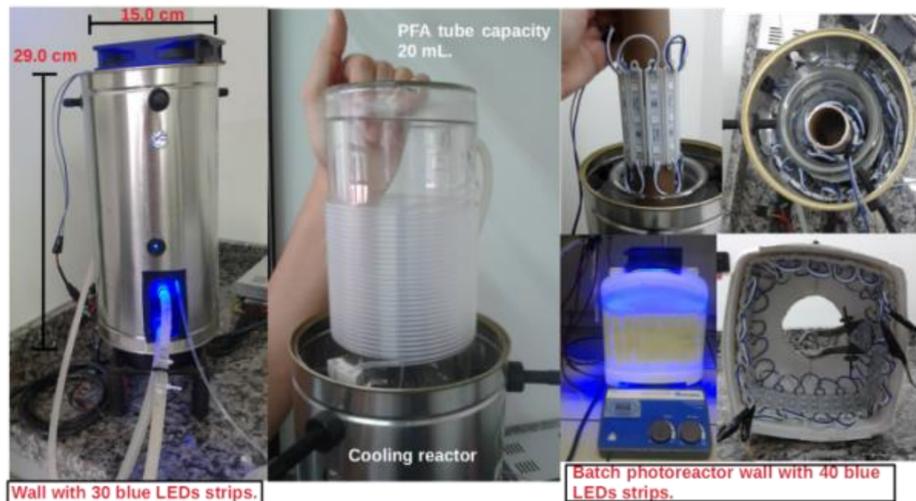
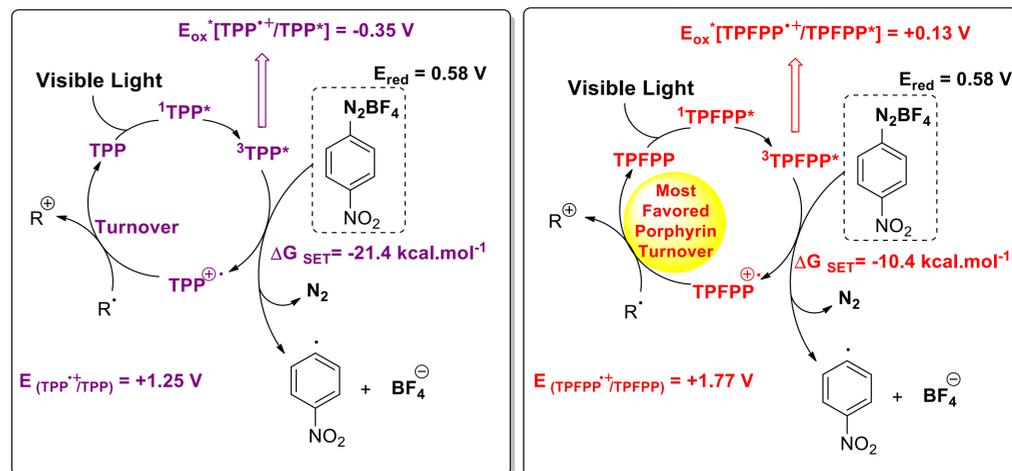


Figura 1: Fotoreatores construídos no nosso laboratório.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variáveis reacionais tais como o comprimento de onda das lâmpadas de LEDs (branco/azul), quantidade catalítica do fotocatalisador (**TPP** e **TPFPP₂₀** em mol%), temperatura, solvente, razão estequiométrica entre os materiais de partida e tempos de reação foram estudadas em batelada para obtenção da condição reacional ideal. Posteriormente, essas condições foram transferidas e re-otimizadas para um regime de fluxo contínuo, proporcionando rendimentos comparáveis em tempos de reação reduzidos e escala de até 13,5 g/dia. O escopo dos diferentes sais de arildiazônio **1** foi realizado e os melhores resultados foram encontrados para os sais de diazônio substituídos por grupos retiradores de elétrons, fornecendo **3** em 34-88% de rendimento. Surpreendentemente, a porfirina mais deficiente em elétrons, **TPFPP₂₀** (meso-tetra(pentafluorofenil) porfirina), apresentou a melhor fotoatividade como doadora de elétrons no estado tripleto excitado, apesar de seu potencial menos favorável em comparação com o **TPP** (meso-tetrafenilporfirina). Racionalizamos esses resultados a partir do potencial de *turnover* das porfirinas no ciclo fotocatalítico, que se apresentou mais favorável para a **TPFPP₂₀** (**Esquema 2**).⁵



Esquema 2: Ciclo fotocatalítico com destaque para as medidas foto/eletroquímicas.

CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um protocolo eficiente para a síntese de α -aril-cetonas por fotoarilação com sais de diazônio, usando duas porfirinas diferentes (**TPP** e **TPFPP₂₀**) como fotocatalisadores *SET* em condições de batelada e fluxo contínuo. Além disso, foi possível explicar por estudos foto/eletroquímicos a melhor eficiência da **TPFPP₂₀**, porfirina essa que apresentou um maior potencial de *turnover* (**Esquema 2**).

REFERÊNCIAS

- [1] Ghosh, I.; Marzo, L.; Das, A.; Shaikh, R.; König, B. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566-1577.
- [2] Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [3] Noël, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10276-10341.
- [4] Souza, J. M.; Galaverna, R.; De Souza, A. A. N.; Brocksom, T. J.; Pastre, J. C.; Souza, R. O. M. A.; Oliveira, K. T. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2018**, *90*, 1131-1174.
- [5] de Souza, A. A. N.; Silva, N. S.; Müller, A. V.; Polo, A. S.; Brocksom, T. J.; de Oliveira, K. T. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15077-15086.

AGRADECIMENTO: