

# Um Mistério com 1000 Anos Resolvido: Elucidando a Estrutura Molecular de um Azul Utilizado em Manuscritos da Idade Média

A estrutura molecular da aguarela medieval conhecida como “Folium” foi finalmente resolvida no século XXI.

A abordagem interdisciplinar adotada pelos investigadores portugueses foi a chave para produzir extratos, preparados seguindo as instruções medievais, e mostra que o cromóforo azul/roxo é o corante principal da casca do fruto da *Chrozophora tinctoria*. O estudo envolveu a caracterização multi-analítica da sua estrutura usando técnicas de HPLC-DAD-MS, GC-MS, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC, HMBC, INADEQUATE) e computacionais. O composto

azul corresponde à 6'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-1,1'-dimetil-5'-[[3,4,5-tri-hidroxi-6-(hidroximetil)tetra-hidro-2H-pirran-2-il]oxi]-[3,3'-bipiridina]-2,2',5,6(1H,1'H)-tetraona, um derivado da hermidina, que os autores denominaram *crozoforidina*. Dados experimentais e estudos de modelação computacional mostram que o dímero monoglicosilado é representado por dois isómeros estáveis (atropisómeros), um conhecimento indispensável para a caracterização deste corante medieval em obras de arte, como iluminuras manuscritas medievais, e para testar a sua estabilidade. A *crozoforidina*, usada nos tempos antigos para fazer um lindo corante azul para pintura, não é uma antocianina – encontrada em muitas flores e frutas azuis – nem indigo, o mais estável corante azul natural. Portanto, constitui *per se* uma nova classe de moléculas antigas fontes de azul.

Os autores identificam este estudo como um ponto de partida para o desenvolvimento de novas descobertas e como uma relevante contribuição para a preservação do nosso património cultural.

>

**Marta Piñeiro**

mpineiro@qui.uc.pt



Crédito: Paula Nabais, Universidade NOVA de Lisboa.

## Fontes

P. Nabais, J. Oliveira, F. Pina, N. Teixeira, V. de Freitas, N. F. Brás, A. Clemente, M. Rangel, A. M. S. Silva, M. J. Melo, *Sci. Adv.* **6** (2020) eaaz7772. DOI: 10.1126/sciadv.aaz7772

As reações cruzadas de radical-polar (RPCs) ocorrem normalmente num passo único e em condições suaves usando um catalisador fotorreductor ou não fotorreductor. Como proporcionam um aumento da complexidade molecular e uma boa tolerância de grupos funcionais, são uma excelente ferramenta para a síntese de moléculas alvo, em especial na indústria farmacêutica.

Investigadores japoneses desenvolveram uma nova metodologia para RPCs usando fenotiazinas aromáticas como catalisadores fotorredutores orgânicos (10 mol%) na presença de  $\text{LiBF}_4$  (10 mol%). A inovação desta metodologia consiste no uso de fenotiazinas com elevado potencial de redução ( $E_{1/2}^* = -2,1 \text{ V vs. SCE}$ ) e formação de radicais persistentes, por excitação com díodos emissores de luz (LEDs) na região do azul, que iniciam o ciclo catalítico. O método consiste numa descarboxilação seguida da formação de ligações

# Descarboxilação Fotocatalítica Usando Fenotiazinas e LEDs