Lingbowei Hu e Viresh H. Rawal (Universidade de Chicago, EUA) realizaram uma síntese total de (+)-ambigua G, a primeira ambigua pentacíclica clorada a ser sintetizada em laboratório. Estes investigadores iniciaram a síntese com o óxido de (S)-carvona, o qual foi convertido numa ciclo-hexanona clorada em duas etapas. Esta cetona foi convertida facilmente a um etoxi-dieno que, por reação de cicloadição com um éter de sililo indólico, permitiu introduzir a unidade indole e formar o anel de sete membros do composto alvo. O intermediário tetracíclico obtido originou um produto pentacíclico por reação intramolecular de Friedel-Crafts. Com o esqueleto pentacíclico de (+)-ambigua G totalmente formado, a equipa de investigação usou uma sequência de passo único (*one-pot*) de redução-eliminação-oxidação que permitiu a transformação de uma enona num intermediário dieno hidroxilado, e posterior introdução de um grupo nitrilo por reação de acoplamento catalisada por

paládio para obter o composto alvo. A (+)-ambigua G foi obtida mediante uma síntese enantioespecífica em dez passos, iniciada com óxido de (S)-carvona e usando uma estratégia de síntese convergente. Os investigadores acreditam que a via sintética que desenvolveram poderá ser útil para a síntese de outras ambiguias pentacíclicas e seus análogos.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Total synthesis of (+)-ambigua G, chemistryviews.org/details/news/11310434/Total_Synthesis_of_+Ambigua_G.html (acedido em 25/07/2021).

L. Hu, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10872-10875. DOI: 10.1021/jacs.1c05762.

Síntese de Amidas Catalisada por Irídio

Crédito: ChemistryViews

A função amida é utilizada frequentemente em química sintética, apresentando as amidas e seus derivados uma ampla gama de aplicações, nomeadamente na área da medicina e na indústria. As vias sintéticas comuns de síntese de amidas requerem geralmente condições drásticas de reação ou reagentes tóxicos. Uma alternativa promissora para estas reações consiste na síntese a partir de aldeídos e hidroxilaminas, através de um intermediário aldoxima, catalisada por metais de transição. Muitos complexos de metais de transição são bastante sensíveis ao ar e à humidade, tornando a sua utilização em larga escala difícil e cara. Contudo, os complexos *half-sandwich* apresentam muitas vezes elevada estabilidade, possibilitando este tipo de utilização.

Zi-Jian Yao (Instituto de Tecnologia de Xangai e Universidade Normal de Anhui, Wuhu, China) e colegas desenvolveram uma série de complexos *half-sandwich* de irídio contendo ligandos β -cetoamínicos. Os ligandos foram sintetizados a partir de acetilacetona e de derivados de anilina, sob refluxo de etanol, e em presença de uma quantidade catalítica de ácido acético. As reações dos ligandos com $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ em metanol, na presença de NaHCO_3 , levaram à formação dos complexos de irídio pretendidos com rendimentos de 60-70%. Estes complexos mostraram-se estáveis ao ar por várias semanas, quer em solução quer no estado sólido. A síntese de benzamida a partir de benzaldeído e cloridrato de hidroxilamina foi a reação modelo utilizada para otimizar a atividade do catalisador. Os melhores resultados foram obtidos com 0,1 mol% de catalisador, usando NaHCO_3 como base e água como solvente, ao ar e a 50 °C durante 6 horas. Após a identificação das melhores condições experimentais, a equipa de investigação realizou uma série de reações envolvendo diversos aldeídos aromáticos substituídos com grupos eletrodoadores ou eletroatratores, de modo a estabelecer o âmbito de aplicabilidade desta síntese, tendo obtido bons rendimentos. Quando foram usados aldeídos heterocíclicos e alifáticos como substrato, a reação também foi bem-sucedida. O aumento de escala da reação (escala de grama) realizou-se com sucesso, tendo conduzido aos produtos desejados com rendimentos de compostos isolados superiores a 80%. Esta nova reação de síntese de amidas pode constituir uma alternativa promissora a outros procedimentos para aplicações industriais devido à sua eficiência, ao leque alargado

de substratos, à elevada estabilidade do catalisador e ao uso da água como solvente, o que tem vantagens do ponto de vista ambiental.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

Iridium-catalyzed amide synthesis, chemistryviews.org/details/news/11309994/Iridium-Catalyzed_Amide_Synthesis.html (acedido em 25/07/2021).

Y. Wang, W. Guo, A.-Lin Guan, S. Liu, Z.-Jian Yao, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 11514-11520. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01530.

Gronelândia: Níveis Elevados de Mercúrio no Degelo Glaciar

O mercúrio (Hg) é um elemento tóxico que se pode acumular, por exemplo, em cadeias alimentares aquáticas. O consumo de frutos do mar contaminados pode provocar efeitos nocivos na saúde humana. No Ártico, em particular, as concentrações de mercúrio em animais marinhos aumentaram significativamente nos últimos 150 anos. Esta situação é particularmente problemática porque a dieta local inclui grandes quantidades de frutos do mar. A principal fonte de mercúrio no meio ambiente é a poluição, embora também existam fontes naturais. Por exemplo, o escoamento do degelo de glaciares pode transportar mercúrio para o oceano, uma fonte que é sensível às mudanças climáticas.

Jon R. Hawkings (Universidade do Estado da Flórida, Tallahassee, EUA, e Centro Alemão de Pesquisa de Geociências GFZ, Potsdam, Alemanha) e colegas mediram as concentrações de mercúrio presentes no escoamento da água de fusão glacial na Gronelândia, que é transportada para fiordes localizados a jusante. Para esse estudo, recolheram amostras de água de vários locais ao longo de diferentes rios e fiordes formados por água do degelo próximos à camada de gelo. Os níveis de mercúrio total, bem como os níveis de mercúrio inorgânico dissolvido e de metilmercúrio, foram determinados por espectroscopia de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) e os níveis totais de mercúrio dissolvido foram medidos usando espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Os resultados obtidos evidenciaram concentrações de mercúrio dissolvido que estão entre as mais altas registadas em águas naturais. A quantidade de mercúrio “produzida” nestas águas de degelo ($521\text{--}3300\text{ mmol km}^{-2}\text{ ano}^{-1}$) é duas vezes superior à encontrada em rios do Ártico, e as únicas águas conhecidas com concentrações comparáveis são as de alguns rios da Ásia devido à poluição industrial. A origem exata do mercúrio presente na água do degelo glacial é

Crédito: ChemistryViews

desconhecida. No entanto, os níveis de mercúrio presentes nesta água são superiores aos registados para a neve e gelo de superfície, o que pode indicar a existência de uma fonte subglacial de mercúrio. De acordo com estes investigadores, os efeitos do escoamento da água do degelo devem ser considerados na gestão da poluição por mercúrio, especialmente no contexto das mudanças climáticas e do aumento de degelo dos glaciares.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

High Levels of Mercury in Glacial Meltwaters in Greenland, chemistryviews.org/details/news/11303278/High_Levels_of_Mercury_in_Glacial_Meltwaters_in_Greenland.html (acedido em 09/06/2021).

J. R. Hawkings, B. S. Linhoff, J. L. Wadham, M. Stibal, C. H. Lamborg, G. T. Carling, G. Lamarche-Gagnon, T. J. Kohler, R. Ward, K. R. Hendry, L. Falteisek, A. M. Kellerman, K. A. Cameron, J. E. Hatton, S. Tingey, A. D. Holt, P. Vinšová, S. Hofer, M. Bulínová, T. Větrovský, L. Meire, R. G. M. Spencer, *Nat. Geosci.* **2021**, 14, 496-502. DOI: 10.1038/s41561-021-00753-w.