

sita de um co-catalisador à base de cobre. O interesse nos acoplamentos de Sonogashira tem aumentado de forma sustentada devido à relevância da ligação tripla para diversas aplicações, nomeadamente na síntese total de compostos orgânicos e como precursor para moléculas biologicamente ativas.

Sara Mattiello (Universidade de Milano-Bicocca, Milão, Itália) e colegas desenvolveram um método sem cobre para realizar reações de acoplamento de Sonogashira em água e sob atmosfera ambiente (esquema geral na imagem). Estes investigadores aproveitaram a capacidade do surfactante industrial Kolliphor EL para formar micelas livres de oxigénio em meio aquoso. Nestas condições, as reações podem ocorrer mesmo à temperatura ambiente.

A equipa de investigação demonstrou a universalidade desta abordagem sintética preparando vários (hetero)aril alcinos com rendimentos bons a excelentes, incluindo

do exemplos de materiais orgânicos luminescentes. Esta abordagem constitui uma metodologia sustentável, com factores ambientais melhorados (proporção da massa de resíduos por massa de produto) em comparação com protocolos padrão que utilizam solventes orgânicos.

Fontes

Sonogashira Coupling in Water and Under Air, chemistryviews.org/sonogashira-coupling-in-water-and-under-air (acedido em 24/04/2024).

E. Ghiglietti, E. A. Incarbone, S. Mattiello, L. Beverina, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, e202400223. DOI: 10.1002/efjoc.202400223.

>

Ana Paula Esteves

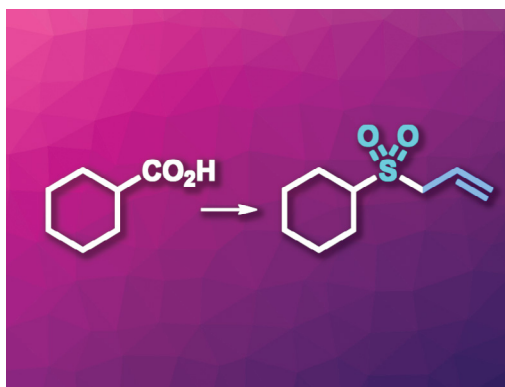
aesteves@quimica.uminho.pt

Sulfonilação Descarboxilativa de Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são uma classe de compostos químicos, de particular importância, que englobam desde ácidos aromáticos simples e ácidos alcanóicos, produzidos comercialmente, a biomoléculas (ácidos gordos e péptidos) e resíduos de valor acrescentado (como lignina e ácidos nafténicos). Os ácidos carboxílicos são precursores úteis em síntese orgânica, nomeadamente na formação de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo. Para esta última, a utilização de catalisadores baseados em metais abundantes na Terra (por exemplo, ferro) e/ou fotoquímica podem constituir abordagens sintéticas sustentáveis.

R. Zeng (Universidade de Xi'an Jiaotong, China) e colegas desenvolveram um método para a sulfonilação descarboxilativa de ácidos carboxílicos fotoinduzida utilizando catalisadores de ferro, obtendo sulfonas orgânicas (ver figura). Estes investigadores realizaram a reação de diversos ácidos carboxílicos acíclicos e cíclicos com 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano-(SO₂)₂ (DABSO) e reagentes eletrofílicos como o brometo de alilo, usando TBAFeCl₄ (TBA = tetrabutylamónio) como catalisador, trietilamina como base, e diclorometano como solvente. As reações foram realizadas sob irradiação LED (390 nm) e em atmosfera de nitrogénio, à temperatura ambiente.

Com estas condições experimentais, os investigadores obtiveram as sulfonas correspondentes com rendimentos moderados a elevados. A reação ocorre com uma grande diversidade de substratos e em condições suaves. A equipa de investigação propôs um mecanismo de reação que envolve a transferência de um único eletrão do ácido carboxílico



Crédito: ChemistryViews

para Fe(III), gerando um radical RCO₂·, o qual liberta CO₂. O radical alquilo resultante reage com DABSO originando um intermediário do tipo RSO₂·. Uma outra transferência de eletrão regenera o catalisador e produz uma espécie do tipo RSO₂·, que é “capturada” pelo eletrófilo, originando a sulfona respetiva.

Fontes

Decarboxylative Sulfonation of Carboxylic Acids, chemistryviews.org/decarboxylative-sulfonation-of-carboxylic-acids (acedido em 19/03/2024).

Y. Dong, N. Xiong, Z. Rong, R. Zeng, *Org. Lett.* **2024**, 26, 2381-2386. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c00410.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt