

busca através do cálculo dos respectivos gradientes da função de mérito.

⁶ EDTA, ácido etilendiamina tetraacético.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Chang, *Chemistry*, 8ª Ed., McGraw-Hill, New York, 2004.
[2] P. Atkins and L. Jones, *Chemical Principles: the quest for insight*, 3ª Ed.,

Freeman, New York, 2005.

- [3] D.L. Nelson, M.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5ª Ed., Freeman, London, 2008.
[4] G.K. Hunter, *Vital Forces: The Discovery of the Molecular Basis of Life*, Academic Press, San Diego, 2000.
[5] R.O. James, J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, 65 (1978) 331.
[6] J.L.G.F.S.C. Pereira, *Previsão de*

curvas de titulação: uma abordagem quantitativa, Química, 112 (2009) 19.

- [7] R. Maran, Microsoft Excel Simplified, Wiley, New York, 1999.
[8] E.J. Billo, *Excel for Scientists and Engineers Numerical Methods*, Wiley, New York, 2007.
[9] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Ed., CRC Press, London, 2006.



ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

TAMANHO DE CARBENOS CONTROLA ACOPLAMENTOS

Recorrendo a ligantes de carbeno, uma equipa de químicos descobriu novas formas de controlar reacções de acoplamento para síntese de álcoois alílicos.

A escolha entre ligantes de um catalisador de níquel de pequena ou elevada dimensão determina qual a região de um alcino que acoplará a um aldeído para a formação de um álcool, possibilitando um nível de controlo sobre a reacção que os químicos de síntese têm até ao momento revelado grandes dificuldades em atingir.

Os álcoois alílicos são comuns no campo da produção de antibióticos e de outros produtos farmacêuticos. Apesar de já terem sido conseguidos anteriormente processos de acoplamento catalítico e enantioselectivo entre aldeídos e alcinos, o controlo da regioquímica destas reacções através de catalisadores metálicos tem-se revelado problemático.

Para evitar a obtenção de misturas não controladas de produtos reac-

cionais, os investigadores focaram a sua atenção nas propriedades de alcinos que denotem uma alta tendência para um determinado tipo de isómero estrutural ou que possuam grupos funcionais que influenciem a selectividade da reacção. Estas questões limitam consideravelmente a utilidade da reacção.

No entanto, John Montgomery e os alunos de graduação Hasnain A. Malik e Grant J. Sormunen da Universidade de Michigan, em Ann Arbor, verificaram que o tamanho dos ligantes de carbeno N-heterocíclicos do catalisador de níquel dita o resultado regioquímico das reacções (*J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/ja102262v). Ligantes maiores levam à formação de ligações na extremidade menos acessível do alcino, enquanto que ligantes pequenos conduzem ao resultado contrário. De momento, nenhum ligante específico proporciona um cenário óptimo.

Através do seu método a equipa conseguiu controlar a regioselectivida-

de de alcinos menos tendenciosos e contrariar a expectável selectividade de alcinos notoriamente direccionados. Agora, a equipa pretende estudar uma gama mais alargada de alcinos e de aldeídos de forma a testar a generalidade do fenómeno, para além de potenciar o desempenho dos ligantes.

O trabalho do grupo Montgomery “resolva um problema já antigo dentro do campo da reactividade química e proporciona um exemplo paradigmático do impacto que os diversos carbenos N-heterocíclicos podem assumir no controlo das reacções catalíticas”, afirma o professor de Química Glenn Micalizio do Scripps Research Institute, Florida, cujo laboratório desenvolve igualmente reacções de acoplamento regioselectivas.

(Adaptado do artigo de 23/04/2010 de Carmen Drahl: *Carbene Size Guides Coupling* Chemical & Engineering News - <http://pubs.acs.org/cen/news/88/i17/8817notw7.html>)

PB

DIGA-NOS O QUE GOSTARIA DE VER NO “QUÍMICA”



ENVIE-NOS A SUA OPINIÃO E SUGESTÕES PARA bquimica@ipb.pt