

seletividade limitada ou a necessidade de síntese dos compostos a partir de matéria-prima de ^{13}C . A marcação isotópica com ^{15}N pode também ser um desafio devido à necessidade de síntese a partir de amoníaco ou de sais de amónio, o que condiciona a sua utilização.

J. M. Smith (Florida State University, Tallahassee, EUA) e colaboradores desenvolveram um método para a síntese de azinas (heteroarenos de seis membros contendo átomos de nitrogénio) marcadas com ^{15}N em que um átomo de nitrogénio é trocado por um átomo de ^{15}N usando um reagente “desenhado” especificamente para a reação. A abordagem da equipa de investigação foi baseada nas reações ANRORC (Adição de nucleófilo, abertura de anel, fecho do anel; do inglês *Addition of Nucleophile, Ring Opening, Ring Closing*), nas quais o anel aromático é aberto e fechado novamente para permitir a troca. Inicialmente foram ativadas diferentes azinas usando 2,4-dinitro-1-tosilbenzeno para obter os sais de piridínio correspondentes. A reação dos intermediários ativados com ^{15}N -2,4,6-trimetoxibenzilamina, como nucleófilo, ocorreu sob irradiação de microondas, o que originou as ^{15}N -azinas pretendidas via um mecanismo do tipo ANRORC. Os

produtos pretendidos, altamente enriquecidos em ^{15}N , foram obtidos com rendimentos de 33 a 92%. Os investigadores realizaram também, com sucesso, a marcação isotópica de várias piridinas, isoquinolinas, azaindoles e benzoisoquinolinas, por exemplo. Azinas com múltiplos átomos de nitrogénio ou múltiplos grupos eletrorretiradores não se mostraram substratos adequados por não sofrerem a ativação necessária. A equipa de investigação utilizou a abordagem desenvolvida para a síntese do fármaco solifenacina marcado com ^{15}N , demonstrando o seu potencial para o uso em química farmacêutica.

Fontes

New Protocol for Labeling Azines with ^{15}N , chemistryviews.org/new-protocol-for-labeling-azines-with-15n (acedido em 23/01/2024).

Z. A. Tolchin, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 2939-2943. DOI: 10.1021/jacs.3c11618.

>

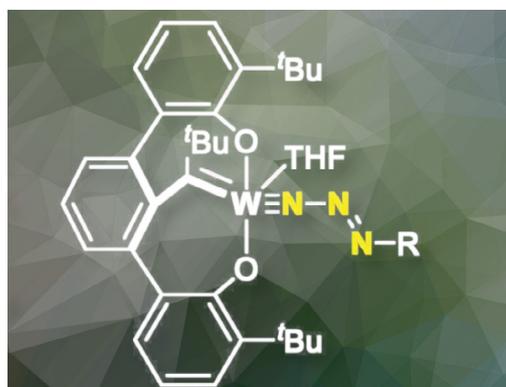
Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

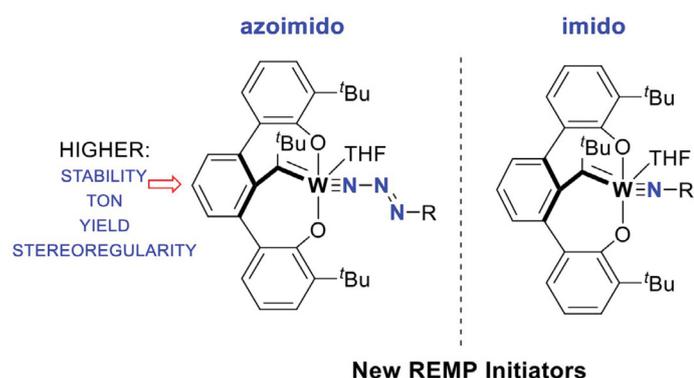
Ligandos Azoimido em Catálise

Os complexos metálicos contendo um ligando azoimido ($\text{M}-\text{N}_3\text{R}$) são termodinamicamente instáveis e são convertidos facilmente nos complexos imido ($\text{M}-\text{NR}$) correspondentes, com libertação de dinitrogénio. Em catálise, a transferência de nitreno é a aplicação mais comum destes intermediários azoimidos “momentâneos”. Até agora, não se conhecem catalisadores contendo um grupo azoimido que não se decomponham durante o processo de catálise.

A. S. Veige (Universidade da Flórida, Gainesville, FL, EUA) e colegas sintetizaram complexos *tethered* de alquilideno-tungsténio contendo ligandos azoimido espectadores estáveis ($\text{M}\equiv\text{N}_\gamma-\text{N}_\beta=\text{N}_\alpha\text{R}$) com rendimentos elevados. A equipa de investigação testou-os como iniciadores para polimerização por metátese para expansão de anel (REMP). Normalmente, esses ligandos são instáveis e com tendência para perder nitrogénio, mas este trabalho demonstrou que os complexos *tethered* de alquilideno contendo ligandos azoimido são suficientemente estáveis para serem iniciadores de REMP. Estes complexos W-azoimido são cineticamente estáveis, convertendo-se nos correspondentes complexos imido com um tempo de meia-vida superior a 400 minutos, mesmo a 90 °C. Experiências cinéticas e estudos computacionais usando a Teoria do Funcional



Crédito: ChemistryViews



de Densidade (DFT) sugerem que fatores estéreos e eletrônicos desempenham papéis cruciais na estabilização dos complexos azoimido. Explorando a elevada estabilidade, os investigadores demonstraram que os azoimidos iniciam a polimerização por metátese para expansão do anel (REMP) para sintetizar polímeros cíclicos. Verificaram também que os azoimido são mais eficientes, têm maior tempo de vida e são mais estereosseletivos do que os correspondentes derivados imido ($M=NR$).

Fontes

Azoimido Ligands in Catalysis, chemistryviews.org/azoimido-ligands-in-catalysis (acedido em 25/01/2024).

R. Yadav, A. Esper, I. Ghiviriga, K. Abboud, D. Lester, C. Ehm, A. S. Veige, *ChemCatChem* **2024**, e202301678. DOI: 10.1002/cctc.202301678.

>

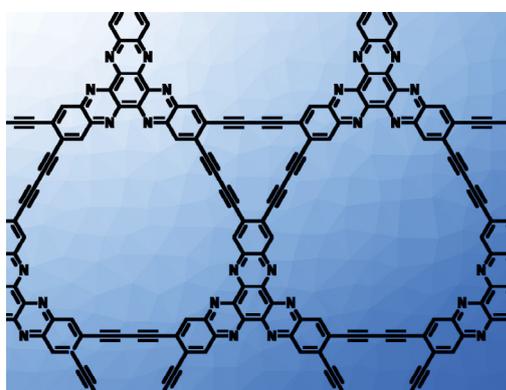
Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt

Grafdiino Rico em Nitrogénio para Baterias de Iões Lítio de Alto Desempenho

As baterias de iões lítio (LIBs, do inglês *lithium-ion batteries*) são de larga utilização, por exemplo, em dispositivos eletrónicos portáteis e em automóveis elétricos. Estas baterias são consideradas como o principal dispositivo de armazenamento de energia devido, por exemplo, à sua capacidade elevada, ciclo de vida longo e capacidade de carregamento rápido. Por isso, os materiais de eletrodo são fatores essenciais para a evolução e melhoria das LIBs, desempenhando um papel primordial no armazenamento e entrega de energia. O desenvolvimento de novos materiais de eletrodos para LIBs é importante para melhorar as propriedades destas baterias. Materiais à base de carbono podem ser materiais de eletrodo promissores devido ao baixo custo, excelente condutividade elétrica e grande abundância. No entanto, pode ser um desafio ajustar as suas estruturas para otimizar as propriedades. Grafdiino (GDY, do inglês *Graphdiyne*) é um alótropo de carbono bidimensional no qual os anéis de benzeno estão ligados por duas unidades sequenciais de acetileno, consistindo numa rede contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp . Possui elevada capacidade teórica para uso em LIBs, podendo ser dopado para alterar as suas propriedades.

H. Liu, Y. Zhao (*Qingdao University of Science and Technology*, China) e colaboradores sintetizaram um grafdiino enriquecido em nitrogénio contendo hexa-azatrinaftileno (HATN-GDY). As unidades HATN substituem anéis de benzeno e podem ser usadas em ânodos de LIBs. Os investigadores prepararam o HATN-GDY mediante uma abordagem ascendente envolvendo um precursor HATN funcionalizado com



Crédito: ChemistryViews

hexaetnilo numa superfície de cobre que atua quer como catalisador, quer como *template*. O material 2D resultante possui um sistema totalmente π -conjugado e grandes cavidades, tendo evidenciado uma capacidade específica elevada (2139 mA h g^{-1}) e boa estabilidade a longo prazo quando usado como material de ânodo para LIBs. De acordo com o grupo de investigação, estas propriedades conferem ao HATN-GDY um bom potencial para serem usados como eletrodos para LIBs de alta densidade energética.

Fontes

Nitrogen-Rich Graphdiyne for High-Performance Lithium-Ion Batteries, chemistryviews.org/nitrogen-rich-graphdiyne-for-high-performance-lithium-ion-batteries (acedido em 23/01/2024).

J. Hou, D. Wang, M. Chao, L. Zhang, H. Lui, Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 1908-1911. DOI: 10.1039/D3CC05722D.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt