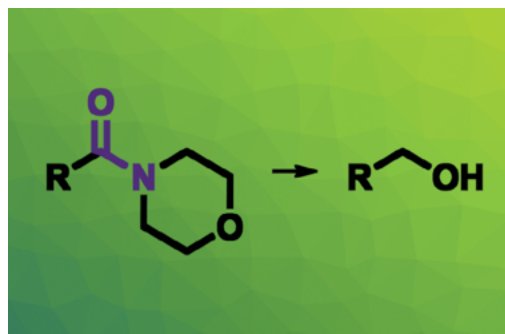


Hidrogenação Quimiosseletiva de Amidas

A redução quimiosseletiva de apenas um de dois grupos amida presentes numa molécula pode ser muito desafiante. Normalmente, a redução de amidas requer reagentes “severos” como o LiAlH_4 , o que torna difícil não reduzir todos os grupos amida simultaneamente. As transformações que utilizam H_2 como um redutor menos reativo, em conjunto com um catalisador adequado, podem ser alternativas promissoras para alcançar a seletividade de posição.

J. F. Teichert (Universidade Técnica de Chemnitz, Alemanha) e colegas descobriram que um catalisador bifuncional à base de cobre(I) pode ser utilizado para a redução seletiva de amidas com determinados substituintes heterocíclicos utilizando H_2 . O catalisador consiste num complexo de carbeno *N*-heterocíclico (NHC) de cobre(I) ligado de modo covalente a uma unidade de guanidina que atua como organocatalisador.

A equipa de investigação, utilizando este catalisador bifuncional, conseguiu reduzir uma variedade de amidas derivadas da morfolina e obteve os álcoois desejados com rendimentos moderados a bons. Globalmente, o trabalho permite a conversão de amidas



Crédito: ChemistryViews

normalmente difíceis de reduzir usando H_2 como redutor terminal e as transformações quimiosseletivas de certas amidas baseadas em heterociclos.

Fontes

Site-Selective Hydrogenation of Amides, chemistryviews.org/site-selective-hydrogenation-of-amides (acedido em 07/01/2025).

D.-I. Tzaras, M. Gorai, T. Jacquemin, T. Arndt, B. M. Zimmermann, M. Breugst, J. F. Teichert, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 1867-1874. DOI: 10.1021/jacs.4c14174.

>

Ana Paula Esteves

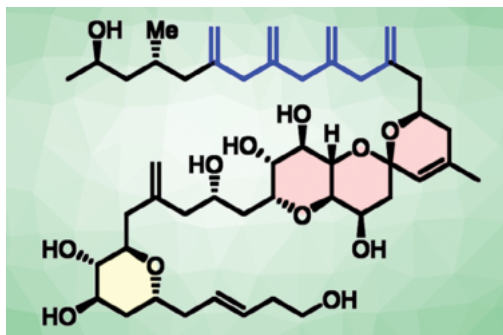
aesteves@quimica.uminho.pt

Síntese Total de “Segunda Geração” de Limaol

O limaol é um policetídeo natural marinho derivado de um dinoflagelado (organismo unicelular) de uma estirpe da espécie *Prorocentrum lima*, recolhido ao largo da costa coreana. Os seus cinco grupos “exo”-metileno, com quatro deles agrupados, tornam-no estruturalmente único. O limaol já tinha sido sintetizado anteriormente, mas a sua estrutura complexa colocou alguns desafios e a via desenvolvida revelou-se globalmente pouco eficiente (cerca de 1,5% de rendimento, 20 passos na sequência linear mais longa). Tal deveu-se, por exemplo, pelo baixo rendimento da clivagem do grupo protetor e por uma via sintética longa para um dos fragmentos da molécula.

A. Fürstner (Max Planck Institute for Coal Research, Mülheim an der Ruhr, Alemanha) e colegas melhoraram a sua primeira via para o limaol, desenvolvendo uma síntese total de “segunda geração” mais eficiente, com um total de nove etapas e um rendimento global de 30%. A equipa de investigação descobriu que a escolha adequada dos grupos protetores no núcleo espirocetal provou ser a chave para uma síntese eficiente. A substituição dos éteres de sililo volumosos utilizados anteriormente por grupos acetato melhorou significativamente a eficiência da síntese.

Enquanto na primeira síntese total (“primeira



Crédito: ChemistryViews

geração”) os investigadores obtiveram 3,3 mg de produto, a nova via permitiu a obtenção de 277 mg. Com o composto obtido, a equipa de investigação realizou um rastreio preliminar, o qual evidenciou que o limaol tem uma atividade antiparasitária apreciável.

Fontes

“Second Generation” Total Synthesis of Limaol, chemistryviews.org/second-generation-total-synthesis-of-limaol (acedido a 10/12/2024).

S. N. Hess, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401429. DOI: 10.1002/chem.202401429.

>

Ana Paula Esteves

aesteves@quimica.uminho.pt