

## Um Mistério com 1000 Anos Resolvido: Elucidando a Estrutura Molecular de um Azul Utilizado em Manuscritos da Idade Média

A estrutura molecular da aguarela medieval conhecida como “Folium” foi finalmente resolvida no século XXI.

A abordagem interdisciplinar adotada pelos investigadores portugueses foi a chave para produzir extratos, preparados seguindo as instruções medievais, e mostra que o cromóforo azul/roxo é o corante principal da casca do fruto da *Chrozophora tinctoria*. O estudo envolveu a caracterização multi-analítica da sua estrutura usando técnicas de HPLC-DAD-MS, GC-MS, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC, HMBC, INADEQUATE) e computacionais. O composto

azul corresponde à 6'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-1,1'-dimetil-5'-[[3,4,5-tri-hidroxi-6-(hidroximetil)tetra-hidro-2H-piran-2-il]oxi]-[3,3'-bipiridina]-2,2',5,6(1H,1'H)-tetraona, um derivado da hermidina, que os autores denominaram *crozoforidina*. Dados experimentais e estudos de modelação computacional mostram que o dímero monoglicosilado é representado por dois isómeros estáveis (atropisómeros), um conhecimento indispensável para a caracterização deste corante medieval em obras de arte, como iluminuras manuscritas medievais, e para testar a sua estabilidade. A *crozoforidina*, usada nos tempos antigos para fazer um lindo corante azul para pintura, não é uma antocianina – encontrada em muitas flores e frutas azuis – nem indigo, o mais estável corante azul natural. Portanto, constitui *per se* uma nova classe de moléculas antigas fontes de azul.

Os autores identificam este estudo como um ponto de partida para o desenvolvimento de novas descobertas e como uma relevante contribuição para a preservação do nosso património cultural.

>

**Marta Piñeiro**

mpineiro@qui.uc.pt



Crédito: Paula Nabais, Universidade NOVA de Lisboa.

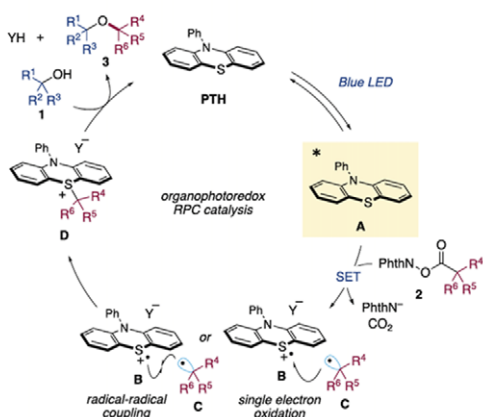
### Fontes

P. Nabais, J. Oliveira, F. Pina, N. Teixeira, V. de Freitas, N. F. Brás, A. Clemente, M. Rangel, A. M. S. Silva, M. J. Melo, *Sci. Adv.* **6** (2020) eaaz7772. DOI: 10.1126/sciadv.aaz7772

As reações cruzadas de radical-polar (RPCs) ocorrem normalmente num passo único e em condições suaves usando um catalisador fotorredutor ou não fotorredutor. Como proporcionam um aumento da complexidade molecular e uma boa tolerância de grupos funcionais, são uma excelente ferramenta para a síntese de moléculas alvo, em especial na indústria farmacêutica.

Investigadores japoneses desenvolveram uma nova metodologia para RPCs usando fenotiazinas aromáticas como catalisadores fotorredutores orgânicos (10 mol%) na presença de  $\text{LiBF}_4$  (10 mol%). A inovação desta metodologia consiste no uso de fenotiazinas com elevado potencial de redução ( $E_{1/2}^* = -2,1\text{ V vs. SCE}$ ) e formação de radicais persistentes, por excitação com díodos emissores de luz (LEDs) na região do azul, que iniciam o ciclo catalítico. O método consiste numa descarboxilação seguida da formação de ligações

## Descarboxilação Fotocatalítica Usando Fenotiazinas e LEDs



$C(sp^3)-O-C(sp^3)$  (usando álcoois primários, secundários ou terciários), mas também pode ser usado na formação de ligações  $C(sp^3)-N-C(sp^3)$  e  $C(sp^3)-S-C(sp^3)$ .

&gt;

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

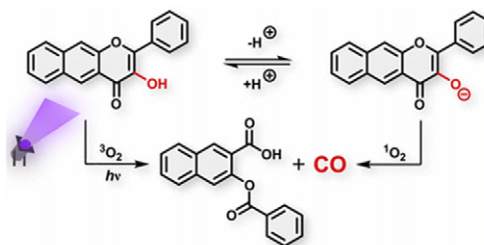
## Fontes

S. Shibutani, T. Kodo, M. Takeda, K. Nagao, N. Tokunaga, Y. Sasaki, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 1211-1216. DOI: 10.1021/jacs.9b12335

O monóxido de carbono (CO) é uma molécula de sinalização molecular natural com elevada toxicidade, sendo esta resultante da elevada afinidade pela hemoglobina, por formação de carbonil-hemoglobina (COHb) que conduz a hipoxia. Contudo, em concentrações sub-micromolares (0,2  $\mu$ M), o CO possui um elevado potencial terapêutico, especialmente em quimioterapia, atuando sinergicamente com fármacos convencionais (aumenta a sensibilidade das células cancerígenas). Neste sentido as moléculas geradoras de CO (CORMs) e os métodos de libertação controlada de CO são altamente desafiadores para o desenvolvimento de novas terapias.

Investigadores checos investigaram a descarboxilação de derivados de 3-hidroxiflavonas ativada por díodos emissores de luz (LEDs) (fotoCORMs). O mecanismo de fotolibertação do CO (ca. 80% rendimento), usando LEDs com emissão no azul, está relacionado com a formação de um estado excitado tripleto da 3-hidroxiflavona e subsequente reação do tautómero (ácido ou base) conjugado com oxigénio no estado tripleto. Deste modo, o mecanismo de libertação de CO é essencialmente uma reação de foto-oxigenação auto iniciada e o aumento da eficiência é dependente do rendimento quântico do cruzamento inter-sistemas.

## Produção de Monóxido de Carbono por Descarboxilação de Derivados de 3-Hidroxiflavonas Usando LEDs



&gt;

Vasco Bonifácio

vasco.bonifacio@tecnico.ulisboa.pt

## Fontes

M. Russo, P. Stacko, D. Nachtigallová, P. Klán, *J. Org. Chem.* **85** (2020) 3527-3537. DOI: 10.1021/acs.joc.9b03248