

APRIL
2012
VOLUME 4
NUMBER SUPPL. 1

Orbital

The Electronic Journal of Chemistry

IV Workshop

Norte, Nordeste e
Centro-Oeste de
Síntese Orgânica

WSO



RESUMOS / ABSTRACTS

Published by the
Department of Chemistry of the Federal
University of Mato Grosso do Sul.
Campo Grande, BRAZIL

Orbital - Vol. 4 No. Suppl. 1 - APRIL 2012

Table of Contents

MEETING ABSTRACTS

<u>Soybean oil transesterification: Study of using Nb2O5.xH2O as catalyst in biodiesel production</u>	
<i>Deborah A. dos Santos, Valdemar Lacerda Júnior, Sandro José Greco, Reginaldo B. Santos, Álvaro Cunha Neto</i>	1-2
<u>Synthesis of an advanced intermediate of alfa-alloenduracididine from allylglycine</u>	
<i>Silvia Helena Cardoso, Mauro V. de Almeida, Josiane Thierry, Robert H. Dodd</i>	3-4
<u>Inserção de catalisador híbrido na síntese de beta-tiocetonas</u>	
<i>Mariana Pompilio Darbem, Andrelson Wellington Rinaldi, Nelson Luis C. Domingues</i>	5-6
<u>Ultrasound-Assisted Synthesis of 1-N-glycosyl-1H-1,2,3-Triazole Derivatives and their Anti-inflammatory Activity</u>	
<i>Gilson Bezerra Silva, Ronaldo Nascimento de Oliveira</i>	7-8
<u>A new class of phthalimido-quinones synthesis</u>	
<i>Jeziane S. Alves, Josinete A. Paz, Celso A. Camara</i>	9-10
<u>Synthesis of new 1,2,3-triazol-carbohydrates</u>	
<i>Bruna M. Guimarães, Ronaldo N. Oliveira</i>	11-12
<u>A convenient synthesis of 3-aryl-1,2,4-oxadiazoles from ethyl acetoacetate and amidoximes under solvent-free conditions</u>	
<i>Juliana L. L. F. Regueira, João R. de Freitas Filho</i>	13-14
<u>Synthesis of N-substituted phthalimidoalkyl 1,2,3-triazoles via click chemistry</u>	
<i>Moara T. da Silva, Ronaldo N. de Oliveira</i>	15-16
<u>Synthesis and antimycobacterial evaluation of new gem- difluorohydrazides</u>	
<i>Frederico S. C. Branco, Evanoel Crizanto de Lima, Núbia Boechat, Angelo C. Pinto, Maria Cristina S. Lourenço</i>	17-18
<u>Síntese de inibidores potenciais de hexosaminidases derivados de N-acetilglicosamina e D-glicose</u>	
<i>Lucas Lopardi Franco, Mário C. Brandão, Ricardo José Alves, José Dias Souza Filho</i>	19-20
<u>Synthesis of triazol derivatives of lupeol with potential antimalarial activity</u>	
<i>Tatiane Freitas Borgati, Guilherme Rocha Pereira, Geraldo Célio Brandão, Alaíde Braga de Oliveira, José Dias Souza Filho</i>	21-22
<u>Synthesis of Biscardanol as Key Intermediary in Preparation of Bistioxanthenes</u>	
<i>Glaucia Almeida Nunes, Dênis P. Lima, Ricardo V. Lima, Rosângela Silva Lopes</i>	23-24
<u>Development of new chiral auxiliary from the Diels-Alder adduct endo-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}] undeca-4,9-dien-3,6-dione</u>	
<i>Suély Copini, Felícia Megumi Ito, Camila C. Ungari, Dênis P. Lima, Roberto Silva Gomes, Adilson Beatriz</i>	25-26
<u>Study about synthesis of polyarylacetylenes using cardanol and glycerol as raw materials</u>	
<i>Tatiana Matayoshi, Dênis P. Lima, Adilson Beatriz</i>	27-28
<u>Synthesis of new 1H-1,2,3-triazole-1,4-naphthoquinones</u>	
<i>Wagner O. Valença, Celso A. Camara, Ronaldo N. de Oliveira</i>	29-30
<u>Synthesis of aryl-1H-1,2,3-triazoles via 1,3-dipolar cycloaddition</u>	
<i>Wagner O. Valença, Jucleiton José R. de Freitas, Ronaldo N. de Oliveira</i>	31-32
<u>Synthesis of 1,2,4 trioxolanes from vegetable oils for pharmaceutical and veterinary application</u>	
<i>Nathália R. Almeida, Paola D. de Oliveira, Eduardo J. de Arruda, Dênis P. Lima, Adilson Beatriz</i>	33-34
<u>The use of AgNO₃/BF₃.Et₂O and HNO₃/Al(H₂PO₄)₃ systems in the synthesis of aryl thiosulfonates</u>	

<i>Edson Anjos Santos, Rejane G. D. Khodyuk, Paulo C. Prado, Dênis P. Lima</i>	35-36
<u>Electrophilic cyclization of (Z)-thiobutenynes: Synthesis of 3-iodothiophenes</u>	
<i>Amanda S. Santana, Diego B. Carvalho, Nadla S. Cassemiro, Gabriela R. Hurtado, Luiz H. Viana, Adriano C. M. Baroni</i>	37-38
<u>A new class of phtalimido-quinones sinthesys</u>	
<i>Jeziâne S. Alves, Josinete A. Paz, Celso A. Camara</i>	39-40
<u>Synthesis of new triazole arotinoids analogues via "Click Chemistry" with potential anticancer activity</u>	
<i>Mariana A. A. Aleixo, Tais M. Garcia, Tatiana C. Bortolo, Diego B. Carvalho, Luiz H. Viana, Gabriela R. Hurtado, Maria F. C. Matos, Adriano C. M. Baroni</i>	41-42
<u>Synthesis and biological activity of acetates of copper (II) and iron (III) for the control of Aedes aegypti (Diptera: Culicidae)</u>	
<i>Jéssica V. Nardeli, Claudio T. de Carvalho, Marcelo Alves Teixeira, Gustavo G. Fonseca, Eduardo J. de Arruda</i>	43-44
<u>Reações de Heck-Matsuda direcionadas pelo substrato: Síntese estereosseletiva de arilciclopentenos</u>	
<i>Caio Costa Oliveira, Emerson Andrade Ferreira dos Santos, Carlos Roque Duarte Correia</i>	45-46
<u>Strategies for the synthesis and molecular modeling aiming to discover biorational agricultural insecticides</u>	
<i>Rejane G. D. Khodyuk, Dênis P. de Lima, Adilson Beatriz, Marcos S. do Amaral, Edson dos A. dos Santos, Paulo C. Prado</i>	47-48
<u>Synthesis of branched naphthoquinones from castor oil</u>	
<i>Adriano Olímpio da Silva, Dênis P. de Lima, Rosângela da Silva Lopes, Ricardo Vieira de Lima, Roberto da Silva Gomes</i>	49-50
<u>Selective coupling reaction between 2,6-diiodoanisoles and terminal alkynes catalyzed by Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI</u>	
<i>Allan F. C. Rossini, Carlise Frota, Cristiano Raminelli</i>	51-52
<u>Synthesis via "click chemistry" of new triazole analogues derivatives of grandisin and veraguensin neolignans with potential trypanocidal and leishmanicidal activity</u>	
<i>Tatiana C Bortolo, Diego B. Carvalho, Tais Moura Garcia, Carla P. Miranda, Luiz Henrique Viana, Gabriela Ramos Hurtado, Sérgio de Albuquerque, Adriano C. M. Baroni</i>	53-54
<u>Studies on the synthesis of new porphyrins from cardanol and glycerol</u>	
<i>Daiane Santana Souza, Rosângela da Silva Lopes, Dênis P de Lima, Kleber Thiago de Oliveira, Adilson Beatriz</i>	55-56
<u>Synthesis of functionalized benzofurans by iodocyclization reaction of alkynylanisoles</u>	
<i>Carlise Frota, Cristiano Raminelli</i>	57-58
<u>Ultrasound-promoted iodination of pyrazoles in aqueous medium</u>	
<i>Jéssica Kunsminkas, Lucas Pizutti, Cristiano Raminelli</i>	59-60
<u>Synthesis of 2-hydroxy-3-(2-methyl-propenyl)-1,4-naphthoquinone and related oxime derivatives</u>	
<i>Patricia S. Oliveira, Celso A Camara</i>	61-62
<u>Synthesis and separation of diastereoisomers of (R,S)-1-methyl-3-[3-(aryl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl] ethyl 2,3-dideoxy-alfa-D-erythro-hex-2-enopyranosides</u>	
<i>Edilma E. Silva, João R. de Freitas Filho</i>	63-64
<u>Studies on the Diels-Alder adduct from cyclopentadiene and p-benzoquinone: Biotransformation, enantiomeric excess and absolute configuration</u>	
<i>Felipe Camargo Braga, Dênis P. de Lima, Adilson Beatriz, Felicia M. Ito</i>	65-66
<u>Synthesis and evaluation of cytotoxic activity derived 2,3-diyne-1,4-naphthoquinones</u>	

<i>Mauro G. da Silva, Tania M. S. Silva, Celso de A. Camara, Anderson C. S. Feitosa, Claudia do Ó Pessoa</i>	67-68
<u>Effects of the substitution of amino acid residues, through chemical synthesis, on the conformation and activity of antimicrobial peptides</u>	
<i>Regina C. Adão, Victor Hugo O. Munhoz, Bianca Matos Oliveira Mendes, Jarbas M. Resende, Dorila Piló-Veloso</i>	69-71
<u>Synthesis of 2-(4-Aminomethyl-1H-1,2,3-Triazole-1-yl)-1,4-Naphthoquinone Derivatives</u>	
<i>Wagner O. Valença, Mauro G. da Silva, Celso A. Camara, Ronaldo N. de Oliveira</i>	72-73
<u>Synthesis and evaluation of anti-leishmania activity of analogs isoxazoles derivatives of grandisin and veraguensin neolignans</u>	
<i>Ozildéia Soares, Maria Letícia . F. Silva, João Vitor D. Martins, Gabriela R. Hurtado, Luiz H. Viana, Adriano C. M. Baroni</i>	74-75
<u>Stereoselective reductions of chalcones using biocatalyst – <i>Daucus carota</i></u>	
<i>Wender A. Silva, Lennine R. Melo, Júlia G. B. Pedreira, Guilherme R. Oliveira</i>	76-77
<u>Microwave – assisted reduction of racemic intermediates potential immunosuppressant</u>	
<i>Wender A. Silva, João V. Silva, Larissa G. Maciela, Lennine R. Melo, Júlia G. B. Pedreira, Guilherme R. Oliveira</i>	78-79
<u>Sinthetic study of some beta-aminoketones using thiazolidine as catalyst</u>	
<i>Érica Cristina da Silva, Ana Claudia da S. Lima, Paula Vanessa de S. Rizzo, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis C. Domingues</i>	80-81
<u>Silylaryl triflates in the formation of arynes with application in the preparation of N,N-diaryl amino acid derivatives</u>	
<i>Danilo Y. Albuquerque, Irlon M. Ferreira, Cristiano Raminelli</i>	82-83
<u>Synthesis of polyacrylamide in aqueous solution: solubility</u>	
<i>Daniela T. Valente, Alcino P. de Aguiar</i>	84-85
<u>Ultrasound-promoted clean synthesis of 1-thiocarbamoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles</u>	
<i>Israel Leite Bogarim Jr., Gleison Antônio Casagrande, Lucas Pizzuti</i>	86-87
<u>Ultrasound-promoted synthesis of flavones by oxidation of 2'-hydroxychalcones and flavanones using I₂/DMSO</u>	
<i>Paulo César Evaristo Milane, Irlon Maciel Ferreira, Lucas Pizzuti</i>	88-89
<u>Ultrasound-promoted synthesis of pyrrolidin-2-ones in aqueous medium</u>	
<i>Márcia Silvana Freire Franco, Alex Fabiani Claro Flores, Lucas Pizzuti</i>	90-91
<u>Synthesis of platinum and palladium complexes with bis-(hydroxy imines)</u>	
<i>Lucas M. Arantes, Dorila Piló-Veloso, Adão A. Sabino</i>	92-93
<u>Systematic study of the employment of enzymatic catalysts on the formation of carbon-heteroatoms</u>	
<i>Paula Vanessa S. Rizzo, Ana Claudia S. Lima, Érica Cristina da Silva, Cristiane R. Winck, Mariana P. Darbem, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis de Campos Domingues</i>	94-95
<u>Application of bis-(L) zinc prolinatate (II) on the synthesis reactions of some 1,4-dihidropiridines</u>	
<i>Cristiane R. Winck, Ana Cláudia Lima, Paula Vanessa S. Rizzo, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis de Campos Domingues</i>	96-97
<u>Synthetic studies toward to the first totalsynthesis of Floribundane B</u>	
<i>João V. S. Silva, Inês S. Resck, Angelo H. L. Machado</i>	98-99
<u>Fridel-Crafts alkylation of iodine catalyed by ultrasound assisted</u>	
<i>Manoel G. de Oliveira, Deluana M. Neto, Tairine Pimentel, Brenda G. Sturnich, Thaísa K. A. Fagundes, Irlon M. Ferreira, Sandro Minguzzi</i>	100-101
<u>Synthesis and characterization of nickel complexes derived from Schiff-Bases</u>	

<i>Mirian Y. Matsumoto, Keila B. Dias, Vicente L. Kupfer, Elias B. O. Filho, Larisse G. Salazar, Adalberto V. Mezacasa, Persiely P. Rosa, Nelson Luis de Campos Domingues, Andrelson W. Rinaldi</i>	102-103
<u>Synthesis and characterization of the polyaniline dopant Schiff base</u>	
<i>Mirian Y. Matsumoto, Keila B. Dias, Vicente L. Kupfer, Nelson Luis de Campos Domingues, Andrelson W. Rinaldi, Persiely P. Rosa</i>	104-105
<u>Synthesis of 1-phenyl-3-pyrroline in water</u>	
<i>Thiago Muniz de Souza, Ivani Malvestiti, Lothar W. Bieber</i>	106-107
<u>Biosynthesis of some Mannich bases</u>	
<i>Bruna S. D. R. Aranha, Nelson Luis de Campos Domingues, Andrelson W. Rinaldi</i>	108-109
<u>Synthesis of some derivatives of compounds β-aminoketonic through Mannich reaction by using biocatalysts</u>	
<i>Ana Claudia S. Lima, Érica Cristina da Silva, Paula Vanessa S. Rizzo, Mariana P. Darbem, Cristiane R. Winck, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis de Campos Domingues</i>	110-112
<u>Preparation and assessment cytotoxic and hemolytic activities of Complexes from "Chelating Kojic-Lipid Conjugate"</u>	
<i>Antônio S. C. Carvalho, Raquel C. Montenegro, Alberdan S. Santos</i>	113-114
<u>Study Toward the Total Synthesis of Pyrenophorin</u>	
<i>Everaldo F. Santos Filho, Italo Ricardo S. Araujo, Mirela Garcia, Jefferson L. Princival</i>	115-116
<u>Development of materials consisting of conjugated polymer doped with folic acid</u>	
<i>Vicente Kupfer, Carlos Roberto A. dos Santos, Mirian Y. Matsumoto, Keila B. Dias, Nelson L. C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi</i>	117-118
<u>Stereoselective bioreduction of some Mannich bases</u>	
<i>Bruna S. D. R. Aranha, Nelson L.C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi</i>	119-120
<u>Diastereoselective Ugi reaction for the synthesis of unnatural amino esters</u>	
<i>Rafael Oliveira Rocha, Milenna Milhomem Sena, Gecimar Oliveira Gomes, Carlos Kleber Z. Andrade, Márcio Weber Paixão</i>	121-122



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Transesterificação do óleo de soja: Estudo da utilização do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como catalisador na produção de biodiesel

Deborah A. dos Santos, Valdemar Lacerda Jr.*, Sandro J. Greco, Reginaldo B. dos Santos e Álvaro da C. Neto

Laboratório de Pesquisas em Química Orgânica, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, ES, CEP 29075-910.

RESUMO: Razões econômicas e ambientais mostram uma tendência na substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, como os derivados de triglicerídios. O biodiesel pode ser obtido de óleos vegetais e gorduras animais através de diversos processos como a transesterificação, esterificação, normalmente com metanol, etanol ou através da pirólise, todos eles na presença de um catalisador ácido ou básico. O uso de catalisadores sólidos na produção de biodiesel possui vantagens como: fácil recuperação e reuso diminuindo assim o custo do processo e a quantidade de resíduo gerada¹. Alguns problemas na utilização de catalisadores sólidos são: baixa concentração dos sítios ativos, microporosidade e a lixiviação dos sítios ativos.² Estudos com o objetivo de desenvolver uma metodologia envolvendo o óxido de nióbio hidratado como catalisador na produção de biodiesel foram realizados em nosso grupo de pesquisa.^{3,4} Parâmetros como o uso de um solvente auxiliar para aumentar o ponto de ebulição da mistura (Tolueno, Etilenoglicol e DMSO), o pré-tratamento térmico (calcinação) e a concentração molar do catalisador foram avaliados inicialmente em reações de esterificação do ácido oléico, em metanol. A partir desses estudos, observou-se que temperaturas elevadas e excesso de álcool favorecem as reações de esterificação. As melhores condições reacionais foram então usadas como modelo e aplicadas em reações de transesterificação do óleo de soja. O solvente utilizado para aumentar a temperatura do meio reacional sem evaporar todo o metanol foi o dimetil sulfoxido, DMSO. As reações de transesterificação foram realizadas com óleo de soja (0,5 g), metanol (0,85 g), DMSO (2,50 ml) e óxido de nióbio hidratado como catalisador nas proporções de 20% e 100% (em relação à massa do óleo). O catalisador foi empregado sem pré-tratamento e após pré-tratado a 115 °C, 300 °C, 500 °C. As reações ocorreram a 170 °C, sob refluxo durante 48 horas. Uma reação sem a presença do catalisador também foi realizada. Todas as reações mostraram conversões por CCD e estão sendo determinadas por espectroscopia de RMN de ¹H.

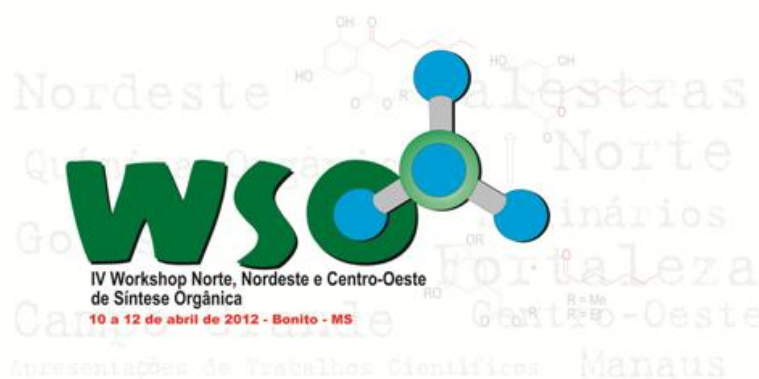
Palavras-Chave: transesterificação; biodiesel; nióbio; Nb_2O_5 .

* Corresponding author. E-mail: vljunior@cce.ufes.br

Soybean oil transesterification: Study of using $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as catalyst in biodiesel production

ABSTRACT: Economic and environmental reasons show a trend towards replacing fossil fuels with biofuels such as those from triglycerides. Biodiesel can be obtained from vegetable oils and animal fat through several processes such as transesterification, esterification, usually with methanol, ethanol or through pyrolysis, all of them in the presence of an acid or basis catalyst. The use of solid catalysts in biodiesel production has the following advantages: easy recovery and reuse, thus decreasing process costs and amount of waste generated.¹ Some of the problems in the use of solid catalysts are: low concentration of active sites, microporosity, and leaching of active sites.² Studies aiming at developing methodologies involving hydrated niobium oxide as catalyst in biodiesel production have been carried out by our research group.^{3,4} Parameters such as the use of assistant solvent to increase the boiling point of the mixture (toluene, ethylene glycol, and DMSO), pre-thermal treatment (calcinations) and catalyst molar concentration were initially assessed in esterification, oleic acid, and methanol reactions. From these studies we could observe that high temperatures and excessive alcohol favor esterification reactions. The best reaction conditions were then used as models and employed in transesterification reactions of soybean oil. DMSO (Dimethyl sulfoxide) was the solvent used to increase the reaction medium temperature without evaporating all the methanol. Transesterification reactions were carried out with soybean oil (0.5 g), methanol (0.85 g), DMSO (2.50 ml), and hydrated niobium oxide as catalyst in ratios of 20% and 100% (in relation to oil mass). Catalyst was employed without pretreatment and after pretreatment at 115 °C, 300 °C, and 500 °C. The reactions occurred at 170 °C, under reflux for 48 hours. A reaction without a catalyst was also carried out. All the reactions have shown conversion using CCD and they have been determined by ¹H NMR spectroscopy.

Keywords: transesterification; biodiesel; niobium; Nb_2O_5



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Synthesis of an advanced intermediate of α -alloenduracididine from allylglycine

Silvia H. Cardoso^{a*}, Mauro V. de Almeida^b, JosianeThierry^c and Robert H. Dodd^c

^aUniversidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, Rua Manoel Severino Barbosa s/n, Bonsucesso, 57309-005 Arapiraca, AL, Brazil.

^bDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil.

^cCentre de Recherche de Gif-surYvette, Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR 2301, CNRS, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette, France.

ABSTRACT: α -Alloenduracididine, 3-(2-amino-4,5-dihydro-1Himidazole-4-yl)-2-aminopropionic acid¹ and its diastereoisomer, enduracididine 2, are two nonproteinogenic amino acids isolated in 1968 from *Streptomyces fungicidicus* as part of a cyclopeptide the enduracidine, which has antibiotic activity.^{1,2} α -Alloenduracididine, which can be viewed as a constrained analogue of arginine,³ belongs to a family of natural amino acids having the terminal guanidine nitrogen atom linked to the methylene backbone. Most of these amino acids are components of peptide antibiotics isolated from extracts of microorganisms and include: β -hydroxyenduracididine and β -hydroxyalloenduracididine (constituents of (α - ϵ)-mannopeptimycins),³ tetrahydrolathyrine, capreomycinidine (constituent of capreomycins). Our laboratory has recently completed the first total synthesis and determination the absolute configuration of tetrahydrolathyrine.⁴ Here, we described an efficient synthetic route to access the α -alloenduracididine by synthesis of an advanced intermediate amino alcohol 11, obtained as diastereoisomers mixture (11a and 11b). Amino alcohol intermediate was synthesized, in eight steps, from ethyl (*R*)-*N*-Boc-allylglycinate 4 in satisfactory yields from 4. Studies concerning the oxidation of the amino alcohol to the amino acid and determination of the absolute configuration at C4 of each diastereoisomer are in progress.

Keywords: amino acids; alloenduracididine; guanidines; synthesis

* Corresponding author. E-mail: cardoso.sh@gmail.com



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Inserção de catalisador híbrido na síntese de beta-tiocetonas

Mariana Pompilio Darbem*, Andrelson Wellington Rinaldi e Nelson Luís C. Domingues

Laboratório de Materiais Híbridos - Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil

RESUMO: A reação de Michael envolve a adição de um nucleófilo, denominado doador de Michael, a um eletrófilo (α,β -insaturado), denominado acceptor de Michael. A literatura relata variados tipos de nucleófilos aplicados nesta reação. Dentre estes podemos citar compostos que contenham o átomo de enxofre. Quando se aplica estes nucleófilos nesta reação, a mesma é denominada tia-Michael. Neste trabalho foram testados o tiofenol, o *p*-clorotiofenol, e o *p*-metoxitiofenol como doadores de Michael e diversas cetonas e aldeídos, como aceptores de Michael, visando à formação de ligações sigma carbono-enxofre. Compostos que apresentam em sua estrutura a ligação C-S são de extrema importância, pois podem apresentar, por exemplo, ação antibiótica, antimicrobiana, analgésica, e anti HIV. Este trabalho propõe, além da obtenção de diversos compostos beta-tiocetônicos, a inserção de um novo catalisador nas reações de tia-Michael, o bis-L-prolinato de zinco. Este catalisador proporcionou a obtenção dos compostos com altos rendimentos. As reações foram executadas utilizando-se o ultrassom, o que proporcionou uma significativa diminuição do tempo reacional juntamente com o aumento dos rendimentos obtidos quando comparados com dados anteriormente descritos na literatura. Um dado importante neste trabalho é que o catalisador utilizado não é solúvel nos meios reacionais e pode ser reutilizado sem perda abrupta de rendimentos.

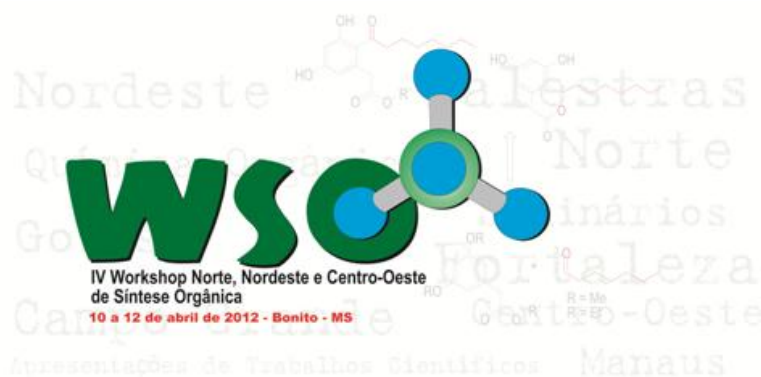
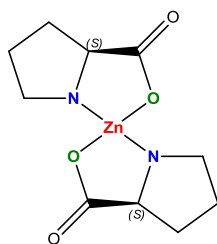
Palavras-Chave: alquilação; sistema de Mitsunobu; pirimidina; seletividade.

ABSTRACT: The Michael reaction (or Michael addition) involves the addition of a nucleophile, called Michael donor, to an electrophile (α,β -unsaturated), called Michael acceptor. Literature reports several types of nucleophiles applied in this reaction. Among them we can mention compounds containing a sulfur atom. When these nucleophiles are applied to this reaction, it is called as thia-Michael reaction. In this study thiophenol, *p*-chlorothiophenol and *p*-methoxythiophenol were tested as Michael donors, and several ketones and aldehydes as Michael acceptors, in order to obtain the formation of sigma bonds carbon-sulfur. Compounds that have in their structure the C-S bond are extremely important, because they can present, for example, antibiotic action, antimicrobial analgesic, and anti-HIV. This research proposes, besides the obtainment of many beta-

* Corresponding author. E-mail: mari_pompilio5@hotmail.com

thioketonic compounds, the insertion of a new catalyst in thia-Michael reactions, the bis-L-zinc proline. This catalyst provided the obtainment of high yield compounds. The reactions were executed using ultrasound, which caused a significant decrease in the reaction time and an increase in the results obtained when compared with data obtained previously in literature. An important fact in this study is that the catalyst used is not soluble in the reaction media and it can be reused without abrupt loss of yield.

Keywords: alkylation; Mitsunobu system; pyrimidine; selectivity



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese mediada por ultrassom e atividade anti-inflamatória de derivados 1-*N*-glicosil-1*H*-1,2,3-triazóis

Gilson B. da Silva *, Ronaldo N. de Oliveira

Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Ciências Moleculares, Rua Dom Manoel de Medeiros S/N, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brasil

RESUMO: Foram sintetizados vários triazóis glicosídicos a partir da reação entre glicopiranosil azida (**1**) e vários alcinos terminais (**2a-g**). Os glicopiranosil-triazóis (**3-9**) foram obtidos em rendimentos de moderados a excelentes (63-99%) pela reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por cobre (I) à temperatura ambiente empregando a irradiação de ultrassom. Em continuação, foi realizado teste anti-inflamatório preliminar nos compostos conjugados com benzoeterociclos (**3-7**) que mostraram atividade moderada.

Palavras-Chave: ultrassom; 1,2,3-triazol; carboidrato; benzoeterociclos; anti-inflamatório.

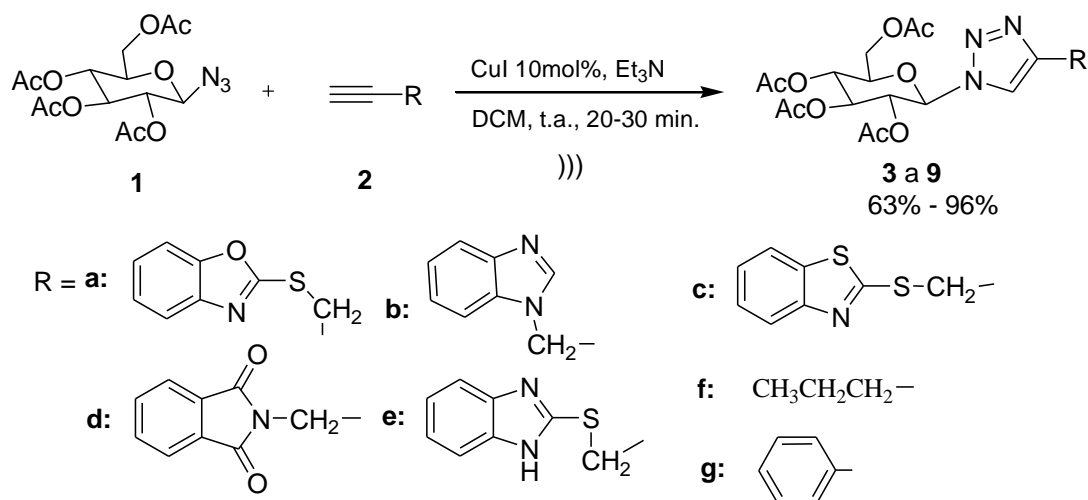
Ultrasound-Assisted Synthesis of 1-*N*-glycosyl-1*H*-1,2,3-Triazole Derivatives and their Anti-inflammatory Activity

ABSTRACT: We have been synthesized various glycosyl triazoles from the reaction between glycosyl azide (**1**) and terminal alkynes (**2a-g**). The glycopiranosyl 1,2,3-triazoles (**3-9**) have been obtained in moderate-to-excellent yields (63-99%) through the copper (I)-catalyst 1,3-dipolar cycloaddition reaction at room temperature using ultrasound irradiation. In addition, preliminary anti-inflammatory tests have been performed in the compounds conjugates with benzoheterocycles (**3-7**) moieties that shown moderate activity.

Keywords: ultrasound; 1,2,3-triazole; carbohydrate; anti-inflammatory

* Corresponding author. E-mail: gilson.bezerra@barreiros.ifpe.edu.br

Esquema 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de uma nova classe de ftalimido-quinonas

Jeziane S. Alves*, Josinete A. Paz, Celso A. Camara

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52717-900, Recife, PE, Brasil.

RESUMO: O presente trabalho apresenta a síntese de quatro compostos inéditos a partir da adição de Michael à 1,4-naftoquinona e à 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona a partir de ω -amino-N-alkilftalimidás ($n=3,4$ e 6). Os produtos 2a-c já foram elucidados através das técnicas espectroscópicas de Infravermelho, RMN ^1H , RMN ^{13}C e análise elementar, restando ainda os dados espectroscópicos do produto 3a ($n=4$). Os rendimentos globais dos produtos 2a-c ($n=3, 4$ e 6) e 3a ($n=4$) foram 41%, 39%, 27%, e 30%, respectivamente. Os rendimentos são baixos, visto que na primeira etapa, há a formação de um produto dimérico. Diante disso, uma nova metodologia tem sido empregada para obtenção dos intermediários-chave ω -amino-N-alkilftalimidás (4a-b). A partir de alkilftalimidás bromadas (6a-b) ($n=3-4$), obtêm-se as azidas (5a-b) ($n=3-4$) com rendimento de 85% e 90% respectivamente, seguida da reação de hidrogenação catalítica por meio de paládio/carbono (10%) para obtenção de ω -amino-N-alkilftalimidás com rendimento de 90% e 60%, respectivamente, o que tornará mais viável a síntese das moléculas-alvo.

Palavras-Chave: quinonas; ftalimidás; adição de Michael

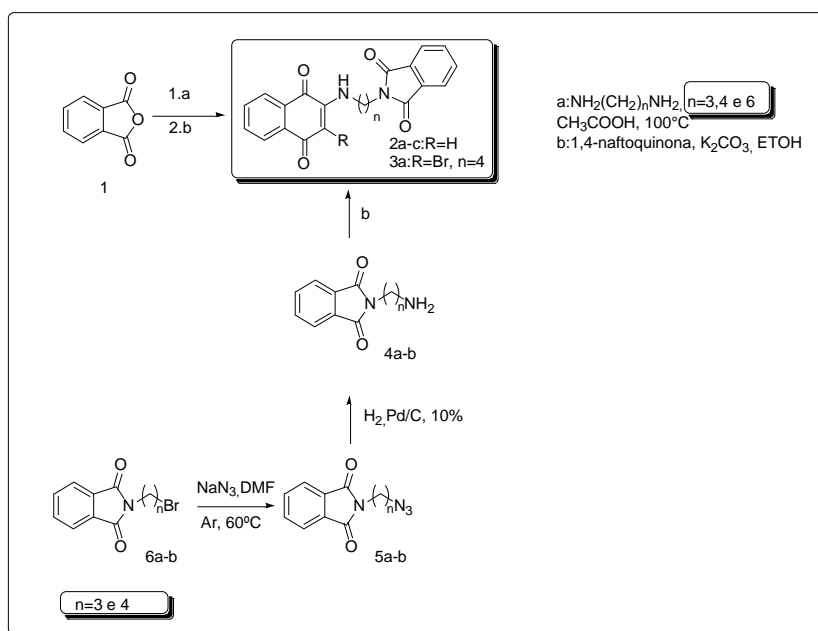
A new class of phthalimido-quinones synthesis

ABSTRACT: Four new Michael adducts from the reaction between 1,4-naphthoquinone and 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone with ω -amino-N-alkylphthalamide derivatives were presented in this work. The products named 2a-c were completed assigned on the basis of ^{13}C , ^1H NMR, IR and elemental analysis, still remaining spectroscopy data of 3a product ($n=4$). The global yields of 2a-c ($n=3, 4$ e 6) and 3a($n=4$), was respectively 41%, 39%, 27% and 30%. The yields are low probably due the formation of dimeric by-products. A new methodology has been employed to obtain the key-intermediates ω -amino-N-alkylphthalamide (4a-b), using bromide alkylphthalamide (6a-b) ($n=3-4$) to obtain the corresponding azides (5a-b) with 85% and 90% yields, followed by catalytic hydrogenation with the use of palladium on charcoal 10% to obtain ω -amino-N-alkylphthalamide (4a-b) with respectively 90% e 60% yields, as a more viable synthesis route.

Keywords: quinones; phthalimides; Michael addition

* Corresponding author. E-mail: jeziane.alves@pgq.ufrpe.br

Esquema 1



Conference website: <http://iwsso.ufms.br>

Síntese de novos 1,2,3-triazóis-carboidratos

Bruna M. Guimarães* e Ronaldo N. de Oliveira

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

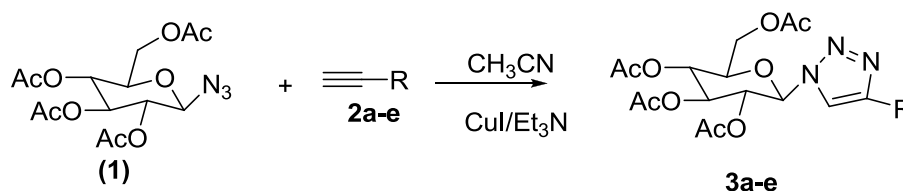
RESUMO: A reação de uma mistura de azido-açúcar (**1**) e alcinos terminais (**2a-e**) na presença trietilamina e iodeto de cobre (em quantidade catalítica), e acetonitrila como solvente, forneceu os 1,2,3 triazóis-carboidratos (**3a-e**) com rendimentos de moderados a excelentes (60-93%). Observamos que a reatividade dos alcoóis acetilênicos diminui devido ao impedimento estérico (prim>sec>tec). Adicionalmente, o uso da irradiação de ultrassom favoreceu a formação dos produtos desejados com excelentes rendimentos e um baixo tempo reacional, com exceção do composto (**3e**).

Palavras-Chave: triazol, carboidrato; ultrassom.

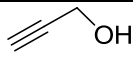
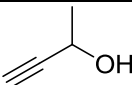
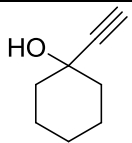
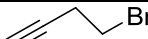
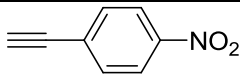
Synthesis of new 1,2,3-triazol-carbohydrates

ABSTRACT: The reaction of a mixture of 1-azide-glycopyranoside (**1**) and appropriate alkynes (**2a-e**), in the presence of CuI/Et₃N as catalyst system, and acetonitrile as solvent, provided the glycoside triazoles (**3a-e**) in moderate-to-excellent yields (60-93%). We observed that the reactivity of the alcohols decreased due to steric hindrance (prim>sec>terc). Furthermore, the use of ultrasound irradiation was favorable to furnish the desired products with excellent yields and a shorter reaction time, except for the compound (**3e**).

Keywords: triazole; carbohydrate; ultrasound.



* Corresponding author. E-mail: brunamguimaraes@hotmail.com

					
Alcino	2a	2b	2c	2d	2e
Método A	3a	3b	3c	3d	3e
CuI/Et ₃ N/CH ₃ CN	89%	75%	60%	93%	78%
Método A + Ultrassom	94%	98%	99%	97%	53%



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Uma síntese conveniente de 3-aryl-1,2,4-oxadiazóis a partir do acetoacetato de etila e amidoximas na ausência de solvente

Juliana L. L. F. Regueira* e João R. de Freitas Filho

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Os 1,2,4-oxadiazóis são compostos que têm atraído grande atenção devido às suas aplicações em química de materiais e terapêutica. Descrevemos aqui uma síntese conveniente de 3-aryl-[1,2,4-oxadiazol-5il]-propan-2-ona (**3a-d**) por aquecimento de um β -ceto éster e amidoximas na ausência de solvente e de base. As arilamidoximas (**1a-f**) foram sintetizadas em rendimentos moderados e excelentes (31 - 89%) pela reação de nitrilas com Cloridrato de Hidroxilamina em água a 25 ° C. A estratégia geral de síntese empregada em nosso estudo é ilustrada no esquema 1. Os 3-aryl-[1,2,4-oxadiazol-5-il] propan-2-ona (**3a-f**) foram sintetizados pelo tratamento de arilamidoximas (**1a-f**) com β -ceto éster (**2**) por 4 horas, sem qualquer solvente e na ausência de base. A reação foi monitorada por TLC (cromatografia de camada fina). Os heterociclos (**3a-f**) foram obtidos com rendimentos moderados e bons (60-88%). As estruturas dos produtos foram elucidadas usando os dados espectroscópicos (IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C) e todos os compostos estão em concordância com a estrutura proposta.

Palavras-Chave: amidoxima; 1,2,4-oxadiazóis, sem solvente.

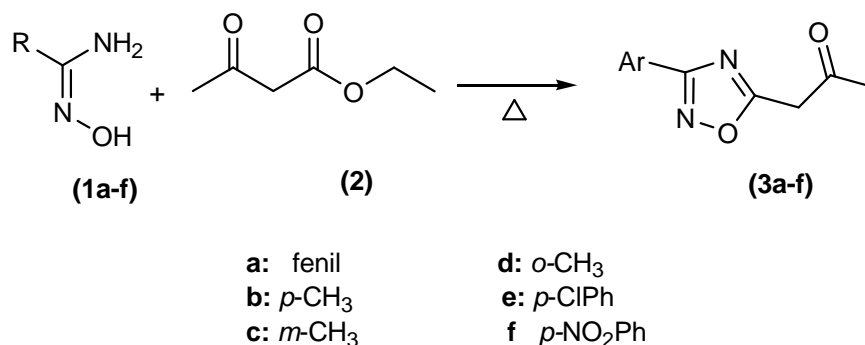
A convenient synthesis of 3-aryl-1,2,4-oxadiazoles from ethyl acetoacetate and amidoximes under solvent-free conditions

ABSTRACT: 1,2,4-Oxadiazole containing compounds have attracted great attention due to their applications in material chemistry and therapeutics. Herein we report a convenient synthesis of 3-aryl-[1,2,4-oxadiazol-5yl] propan-2-one (**3a-d**) by heating of β -ceto esters and an amidoximes without any solvent and in the absence of base. The arylamidoximes (**1a-f**) was synthesized in moderate and excellent yields (31- 89%) by reaction of nitrile with hydroxylamine hydrochloride in water at 25°C. In the general synthetic strategy employed in our study is illustrated in scheme 1. The 3-aryl-[1,2,4-oxadiazol-5yl] propan-2-one (**3a-f**) were synthesized by treatment of arylamidoxime

* Corresponding author. E-mail: juliana_lira_7@hotmail.com

(**1a-f** with β -ceto esters for 4 hour without any solvent and in the absence of base. The reaction was monitored by TLC (thin layer chromatography). The heterocycles (**3a-f**) were obtained in moderate and good yields (60-88%). The products were identified using both analytical and spectral data (IR, ^1H and ^{13}C NMR) and all compounds are in full agreement with the proposed structure.

Keywords: amidoximes; 1,2,4-oxadiazoles; solvent-free



Esquema 1: Síntese de 3-aryl-[1,2,4-oxadiazol-5-il]-propan-2-ona



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de *N*-substituídas alquil-ftalimidias 1,2,3-triazóis via química “click”

Moara T. da Silva e Ronaldo N. de Oliveira*

Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: No presente trabalho, foi desenvolvido um procedimento fácil para a síntese de novas *N*-ftalimidoalquil 1*H*-1,2,3-Triazóis (**1-4**)(**a-h**) empregando DMF, 10 mol% CuI, Et₃N e energia de ultrassom à temperatura ambiente. Este protocolo forneceu 28 novos compostos com tempo de reação entre 20 e 30 minutos, e rendimentos de moderados a bons (64-96%).

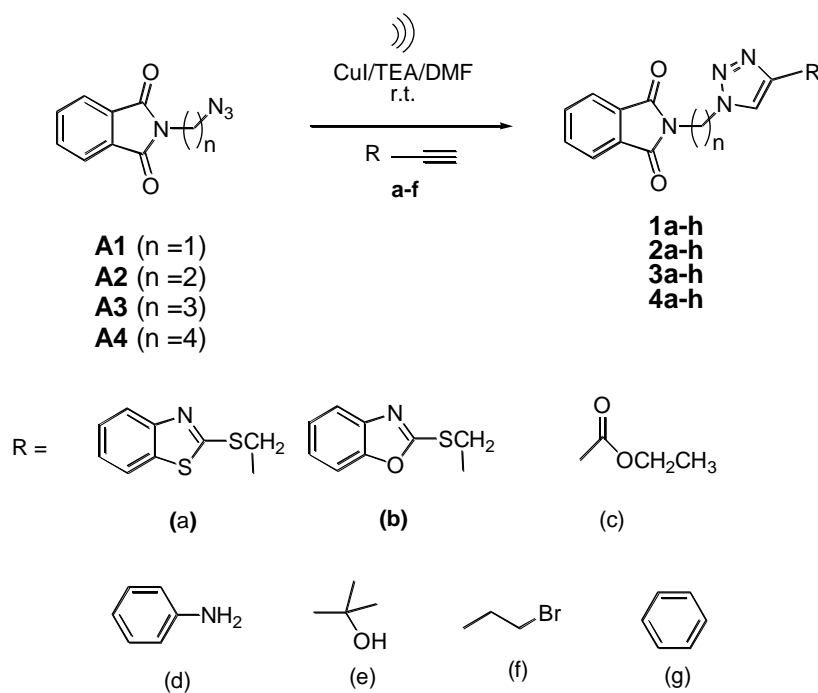
Palavras-Chave: triazol; ultrassom; ftalimidias

Synthesis of *N*-substituted phthalimidoalkyl 1,2,3-triazoles via click chemistry

ABSTRACT: In the present work, we have developed a facile procedure for synthesis of new *N*-phthalimidoalkyl 1*H*-1,2,3-triazoles (**1-4**)(**a-h**) using DMF, 10 mol% CuI, Et₃N and ultrasound energy at room temperature. This protocol furnished 28 new compounds in 20 to 30 min of reaction and moderate-to-excellent yields (64-94%).

Keywords: triazole; ultrasound; phthalimide

* Corresponding author. E-mail: ronaldonoliveira@dcm.ufrpe



Scheme 1: Synthesis of *N*-phthalimidoalkyl 1H-1,2,3-triazoles

Supporting Agencies: ACEPE/PRONEM



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e avaliação antimicobacteriana de novas *gem*-difluorohidrazidas

Frederico S. C. Branco^{a,b*}, Evanoel Crizanto de Lima^b, Núbia Boechat^b, Angelo C. Pinto^a e Maria Cristina da S. Lourenço^c

^aInstituto de Química, UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, CEP: 21941-909 Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^bInstituto de Tecnologia em Fármacos - Far-Manguinhos - FIOCRUZ, R. Sizenando Nabuco, 100, 21041-250, Manguinhos - Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^cInstituto de Pesquisa Clínica Evandro Chagas - Av. Brasil, 4365, Manguinhos 21045-900 - Rio de Janeiro, RJ - Brazil

RESUMO: Foram preparadas diversas *gem*-difluorohidrazidas através da adição de nucleófilos nitrogenados aos *N*-acetil-2,2-*gem*-difluoroxindóis substituídos na posição 5. Inicialmente, a isatina obtida comercialmente foi *N*-acetilada empregando-se anidrido acético. A etapa subsequente consistiu na difluoração quimiosseletiva da carbonila cetônica empregando-se DAST, fornecendo os *gem*-difluoroxindóis com rendimentos moderados. Finalmente, o produto obtido foi submetido à reação de abertura do anel oxindólico, com o emprego de diversos nucleófilos, utilizando-se MeCN como solvente. Os doze produtos preparados são inéditos e foram avaliados quanto à atividade antimicobacteriana frente a *Mycobacterium tuberculosis*. Cinco destes compostos apresentaram boa atividade antimicobacteriana, sendo dois deles, mais potentes que os fármacos de primeira escolha no tratamento da TB, etambutol e pirazinamida. Além disso, os compostos ativos não apresentaram citotoxicidade.

Palavras-Chave: tuberculose; isoniazida; difluoridrazidas

Synthesis and antimycobacterial evaluation of new *gem*- difluorohydrazides

ABSTRACT: Several *gem*-difluorohydrazides were prepared by the addition of nitrogen nucleophiles to *N*-acetyl-2,2-*gem*-difluoroxindoles substituted in position 5. Initially, commercial isatin was *N*-acetylated using acetic anhydride. The subsequent step was the chemoselective difluorination of the carbonyl ketone employing DAST, giving the *gem*-difluoroxindoles in moderate yields. Finally, the product obtained was subjected to ring opening reaction with different nucleophiles. The twelve products obtained are novel and were evaluated for antimycobacterial activity against *Mycobacterium tuberculosis*. Five of these compounds showed good antimicrobial activity, two of them, are more potent than the drugs of first choice for the treatment of TB, ethambutol and pyrazinamide.

* Corresponding author. E-mail: fbranco@far.fiocruz.br

Furthermore, the active compounds did not show cytotoxicity.

Keywords: Tuberculosis, Isoniazid, difluorhydrazides



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de inibidores potenciais de hexosaminidases derivados de N-acetilglicosamina e D-glicose

Lucas Lopardi Franco^{a*}, Mário C. Brandão^b, Ricardo José Alves^a, José Dias de Souza Filho^a

^aDepto. de Química, Faculdade de Química da UFMG.

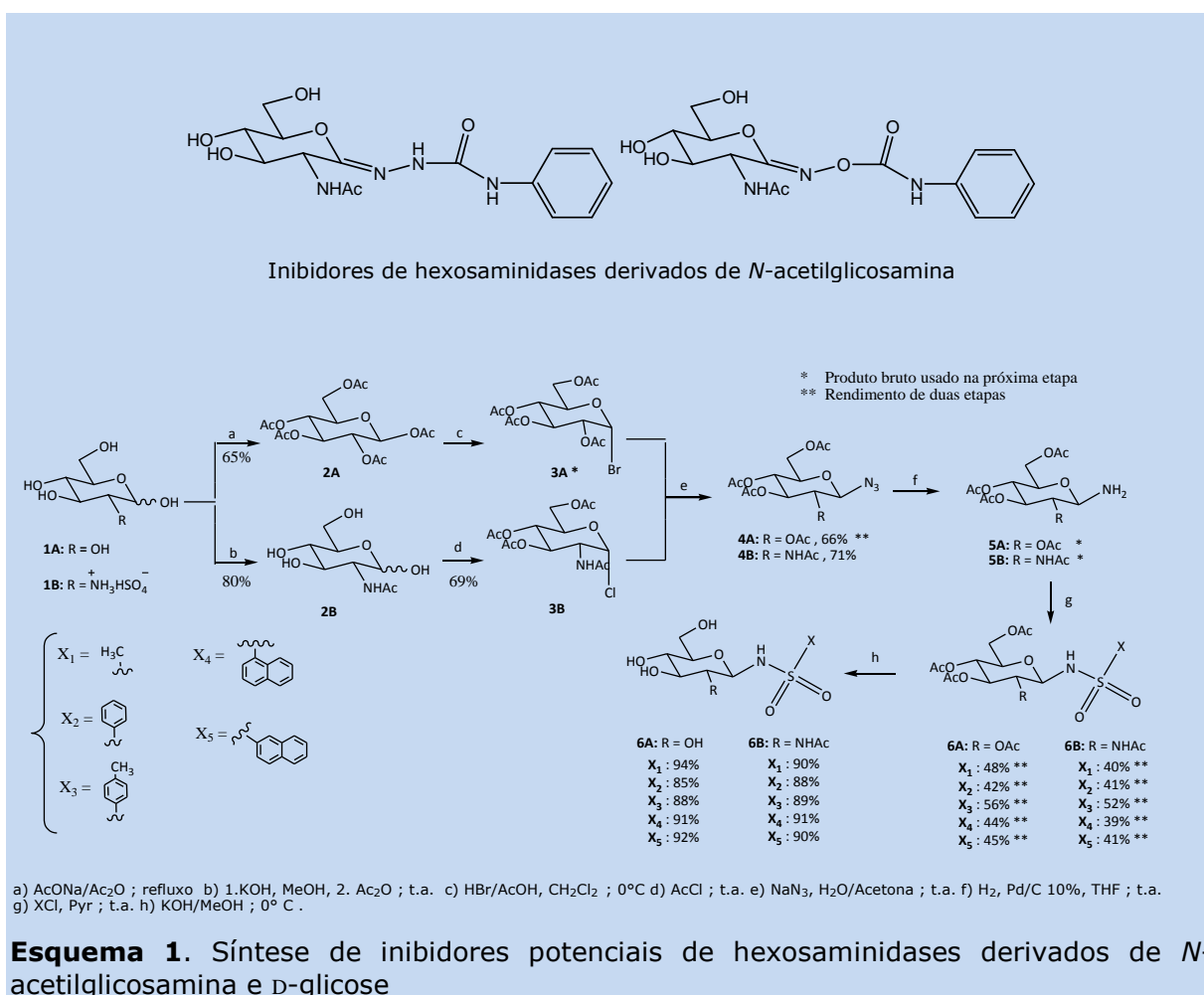
^bDepto. de Produtos Farmacêuticos, Faculdade de Farmácia da UFMG - Av Antônio Carlos 6627 - Campus Pampulha, CEP: 31270-901 - Belo Horizonte - MG

RESUMO: Nesse trabalho é relatada a síntese e caracterização de derivados de N-acetilglicosamina e derivados de D-glicose modificados em C-1 para avaliação de sua atividade antifúngica como inibidores potenciais de hexosaminidases. Apesar das diversas classes de fármacos antifúngicos no mercado, vários efeitos colaterais estão relacionados ao uso desses, como por exemplo: lesão renal irreversível, distúrbios hormonais e o desenvolvimento de resistência. Em vista disso fica evidente a importância do desenvolvimento de novos fármacos antifúngicos que atuem por mecanismo distinto daqueles existentes no arsenal terapêutico. Existem diversos relatos na literatura de substâncias de origem natural ou sintética que apresentam atividade inibitória de hexosaminidases de fungos. Tais enzimas são cruciais para a biossíntese e remodelação da quitina, importante componente estrutural da parede celular de fungos. Os inibidores de hexosaminidases são, de modo geral, monossacarídeos derivados ou análogos da N-acetilglicosamina. No presente trabalho objetivou-se a síntese de sulfonamidas derivadas de N-acetilglicosamina e D-glicose. Os métodos de síntese utilizados são fundamentados na química de carboidratos e as etapas de síntese bem como os respectivos rendimentos são mostradas no esquema 1. As substâncias foram sintetizadas com rendimentos globais variando entre 14% e 21% e serão avaliadas em ensaios de inibição do crescimento de *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans* e *Aspergillus niger* pelo método da difusão em agar.

ABSTRACT: We report herein the synthesis and characterization of N-acetylglucosamine and D-glucose derivatives modified at C-1 for evaluation of antifungal activity as potential hexosaminidases inhibitors. There are various related antifungal commercial drugs, but all of them have collateral damages like: irreversible kidney disease, hormonal disorders and antibiotic resistance. In this current scenario the study of new antifungal drugs that can act by a new mechanism is important. Several natural and synthetic hexosaminidases inhibitory are reported in the literature. These enzymes are critical for the biosynthesis and remodeling of chitin, important for fungi structure. Hexosaminidases inhibitors are generally monosaccharides derivatives or analogs of N-acetylglucosamine.

* Corresponding author. E-mail: lucas_lopardi@yahoo.com.br

Palavras-Chave: *N*-acetilglicosamina; *D*-glicose; inibidor; hexosaminidase



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de derivados triazólicos com potencial atividade antimalárica a partir do lupeol

Tatiane Freitas Borgati^{a*}, Guilherme Rocha Pereira^b, Geraldo Célio Brandão^b, Alaíde Braga de Oliveira^b, José Dias de Souza Filho^a

^aDepto. de Química, Instituto de Ciências Exatas da UFMG.

^bDepto. de Produtos Farmacêuticos, Faculdade de Farmácia da UFMG - Av Antônio Carlos 6627 - Campus Pampulha, CEP: 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Resumo: Relata-se nesse trabalho a síntese e caracterização de derivados do lupeol para avaliação da atividade antimalárica. Historicamente, as plantas são uma importante fonte de fármacos antimaláricos destacando-se a *quinina* (**1**) (Figura 1), um alcalóide extraído da casca da *Cinchona calisaya*, que serviu de modelo para síntese da cloroquina, um dos fármacos que foi mais amplamente empregado no tratamento da malária. Atualmente, os principais fármacos em uso clínico são a artemisinina, isolada da planta chinesa *Artemisia annua* L. (**2**) (Figura 1), e seus derivados semi-sintéticos (artesanato, artemeter, arteter). A busca de novos antimaláricos é de alta relevância, uma vez que já se registrou resistência do *P. falciparum* à artemisinina e derivados. Sabe-se que o lupeol (**3**) (Figura 1) ocorre em várias espécies vegetais e possui atividades antimalárica, anti-inflamatória e antitumoral. Dessa forma, ele foi escolhido como material de partida para a síntese de novas drogas com potencial atividade antimalárica. Propõe-se com esse projeto modificações químicas no lupeol, incluindo a incorporação da 7- cloroquinolina à estrutura deste, via síntese de híbridos triazólicos. Os métodos de síntese utilizados são fundamentados em reações clássicas da química orgânica (Esquema 1) como, substituição nucleofílica, e a cicloadição entre um alcino terminal e uma azida orgânica catalisada por cobre, também conhecida como "reação click" (CuAAC). As substâncias foram sintetizadas com rendimentos variando entre 40 e 80%. Os produtos obtidos são todos inéditos, foram caracterizados espectrometricamente e serão avaliados para atividade antimalárica pelo ensaio da lactato desidrogenase do *P. falciparum* (pLDH), no qual avaliam-se os níveis de produção da enzima LDH de parasitos viáveis.

Palavras-Chave: lupeol; derivados triazólicos; reação click; atividade antimalárica

Synthesis of triazol derivatives of lupeol with potential antimalarial activity

Abstract: The goal of this project is synthesize and characterization of derivatives of lupeol and evaluated antimalarial activity. Historically, plants are important source of antimalarial medicines, highlighting quinine (**1**) (Figure 1), an important alkaloid from

* Corresponding author. E-mail: tatianefborgati@yahoo.com.br

the *Cinchona calisaya* bark. This compound was an important model for chloroquine synthesis, a drug that was widely used in malaria treatment. In addition, one of the principal medicines used today is artemisinin, isolated from the Chinese plant *Artemisia annua* L (**2**) (Figure 1), and their semi synthetic derivatives (artesunate, artemeter, arteter). However, the malaria parasite has already shown resistance to most of these current drugs and the search for new candidates is essential. Lupeol (**3**) (Figura 1) is a compound that occurs in many plant species and discloses antimalarial, antiinflammatory and antitumoral activities. Considering its potential as a lead antimalarial molecule, we focused our work in the synthesis of new lupeol derivatives with increased antimalarial activity (scheme 1).

Keywords: malaria, lupeol; inhibitor; copper-catalyzed azidealkyne cycloaddition (CuAAC); Click Chemistry

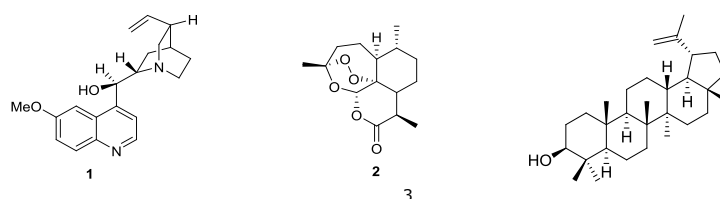
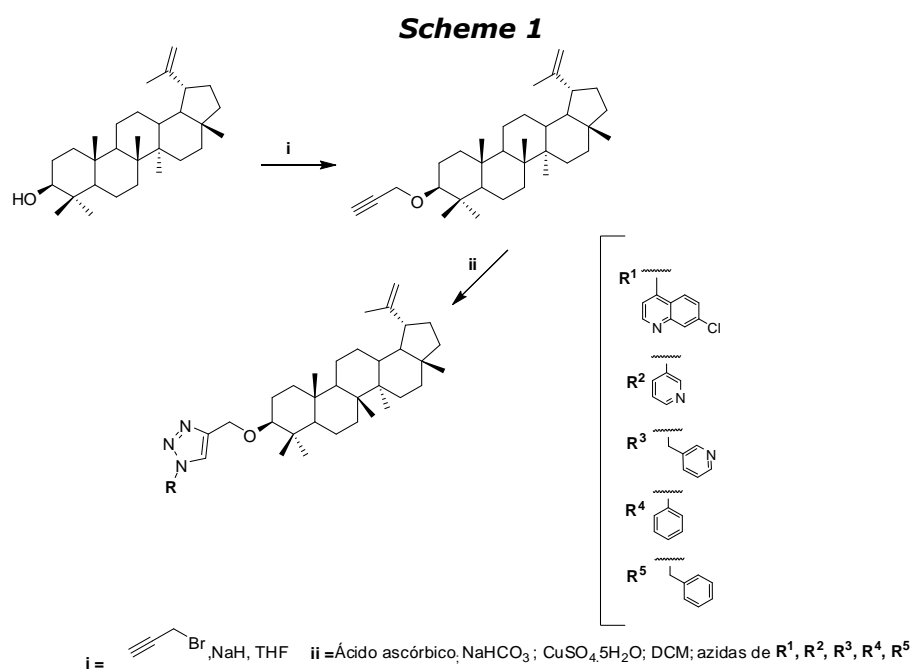


Figura 1. Estruturas da quinina (1), da artemisinina (2) e do lupeol (3).



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de biscardanol como intermediário-chave na preparação de bistioxantonas

Glauca Almeida Nunes, Dênis P. de Lima, Ricardo V. de Lima, Rosangela da Silva Lopes*

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Senador Filinto Miller, s/n, Vila Ipiranga, 79074-470, Campo Grande, MS, Brasil.

RESUMO: O líquido da castanha de caju (LCC) é uma importante fonte de compostos fenólicos, dentre os quais se destacam os ácidos anacárdicos, os cardóis e os cardanóis. Estes compostos apresentam várias atividades biológicas. Os componentes do LCC foram isolados e purificados em coluna cromatográfica. O cardanol foi empregado como material de partida para a reação de metátese utilizando o catalisador de Grubbs de 1^a. Geração, sob atmosfera de nitrogênio, em diclorometano, aquecimento à temperatura de 50 °C e agitação magnética por 98 horas. O produto da reação, biscardanol, é um intermediário-chave para a síntese de bistioxantonas inéditas.

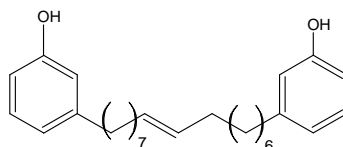
Palavras-Chave: cardanol; catalisador de Grubbs de 1^a geração; metátese; bistioxantonas.

Synthesis of biscardanol as key-intermediary in preparation of bistioxanones

ABSTRACT: The cashew nut shell liquid (CNSL) is an important source of phenolic compounds such as anacardic acids, cardols and cardanols. These compounds present many biological activities. The components of CNSL were isolated and purified by column chromatography. Cardanol was employed as starting material for a methathesis reaction making use of Grubbs 1st generation catalyst, under nitrogen atmosphere, in dichloromethane, heating at 50 °C and, magnetic stirring during 98 h. The product biscardanol is a key-intermediate for the synthesis of new bis thioxanones.

Keywords: cardanol; 1st generation Grubbs catalyst; metathesis; bis thioxanones.

* Corresponding author. E-mail: lgfglaucia@hotmail.com



Estrutura do biscardanol

Conference website: <http://iwso.ufms.br>

Desenvolvimento de novos auxiliares de quiralidade a partir do aduto de Diels-Alder *endo*-tríciclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3,6-diona

Suély Copini*, Felícia Megumi Ito, Camila C. Ungari, Dênis P. de Lima, Roberto da Silva Gomes e Adilson Beatriz*

SINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal De Mato Grosso do Sul. Av. Filinto Müller, 1555, Campo Grande, MS, Brasil.

RESUMO: Controle estereoquímico é muito importante em síntese orgânica e se constitui no desafio básico da síntese assimétrica. Uma abordagem amplamente utilizada é o emprego de auxiliares de quiralidade. Neste trabalho apresentamos a síntese de compostos policíclicos rígidos com alta pureza óptica a partir do aduto de Diels-Alder **1**. Os compostos **1-3** foram preparados de acordo com Ito et. al.¹. O álcool (-)-**3** foi obtido por biotransformação da dicetona **2** utilizando o fungo *Mucor ramosissimus*, com e.e. >99% (rendimento: 60%). Os haletos políclicos 4-6 foram obtidos com rendimentos significativos (60-97%), após tratamento do álcool (-)-**3** com NBS, NIS e NCS em diclorometano, respectivamente. O composto **7** foi preparado em acetato de etila na presença de ácido *p*-toluenossulfônico, enquanto que **8** foi obtido pela tratamento de (-)-**3** com ácido *m*-cloroperbenzóico. Os alcoóis policíclicos rígidos **9-13** serão obtidos após redução das cetonas **4-8** com NaBH₄. Todos os compostos sintetizados foram identificados por espectroscopia de RMN de ¹H e de ¹³C. Devido à rigidez inerente dos policiclos sintetizados, estes poderão ser utilizados como auxiliares de quiralidade. Substratos pró-quirais podem ser prontamente ligados por vários meios em C-3 ou através da hidroxila presente nos compostos **8-13**. O potencial estereodirigente desses policíclicos podem ser aumentados pela introdução de vários grupos diretamente ou indiretamente em C-3 ou nas posições adjacentes à carbonila ou à hidroxila em C-3 e C-10.

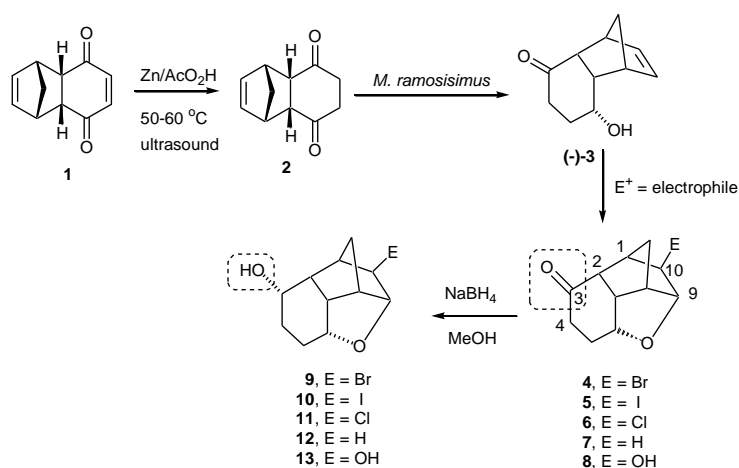
Palavras-Chave: Diels-Alder; biotransformação; auxiliares de quiralidade

Development of new chiral auxiliary from the Diels-Alder adduct *endo*-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3,6-dione

* Corresponding author. E-mail: suelycopini@gmail.com; adilson.beatriz@ufms.br

ABSTRACT: Stereochemistry control is very important in organic synthesis and it is a basic challenge in asymmetric synthesis. An approach widely used is making use of chiral auxiliary compounds. In this work it is showed the synthesis of highly optically pure rigid polycyclic compounds from the Diels-Alder adduct **1**. Compounds **1-3** were prepared as described by Ito et. al. [1]. The alcohol (-)-**3** was obtained by biotransformation of diketone **2** with *Mucor ramosissimus*, e.e.>99% (60%). The polycyclic halides **4-6** were synthesized (60-97%) after treatment of alcohol (-)-**3** with NBS, NIS and, NCS in dichloromethane, respectively. Compound **7** was prepared by reaction with *p*-toluenesulfonic acid, whilst **8** was prepared by treatment of (-)-**3** with *m*-chloroperbenzoic acid. The strained polycyclic alcohols **9-13** will be achieved by reduction of ketones **4-8** with NaBH₄. All compounds were identified by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Due to intrinsic rigidity of the synthesized polycyclic, they could be of use as chiral auxiliary agents. Prochiral substrates can be readily attached by many ways to C-3 or through hydroxyl group found in compounds **8-13**. The stereo-dirigent potential of these polycyclic can also be increased by directly or indirectly introduction of many groups at position C-3, or at adjacent positions to carbonyl or hydroxyl at C-3 and C-10.

Keywords: Diels-Alder reaction; cage-like; biotransformation; chiral auxiliary.



References and Notes

[1] Ito, F. M.; Mena, A. E. M.; Marques, M. R.; De Lima, D. P.; Beatriz, A. *Braz. J. Microbiol.* **2009**, *40*, 563. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822009000300019>



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Estudo sobre a síntese de poliarilacetilenos utilizando cardanol e glicerol como matérias-primas

Tatiana Matayoshi, Dênis P. de Lima e Adilson Beatriz*

SINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Av. Senador Filinto Muller, 1555. CEP 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

RESUMO: Atualmente, estudos visando preparação de nanomateriais para aplicações em áreas de alta tecnologia estão muito avançados em países desenvolvidos. Cristais líquidos possuem uma gama enorme de aplicações e por isso, muitas pesquisas estão focadas no desenvolvimento dessas moléculas especiais. Poliarilacetilenos são polímeros que podem apresentar helicidade se a polimerização do monômero ocorrer na presença de catalisadores de metais apropriados. O objetivo neste trabalho é preparar polímeros helicoidais líquido-cristalinos quirais de cadeia lateral. Estes sistemas apresentam uma estrutura molecular na qual a unidade mesogênica (pendante) é fixada lateralmente à cadeia polimérica. Se um substituinte quiral for incorporado ao monômero, este será responsável pela indução da quiralidade do polímero. Glicerol [1] e cardanol [2], obtidos de fontes renováveis, foram formalmente acoplados para formar o epóxido **1** que, por sua vez, foi tratado com 4-etinilanilina em CHCl_3 a 120°C , em tubo selado e na presença de piridina, obtendo-se o monômero **2** (40%). A próxima etapa do trabalho será a resolução enzimática do álcool **2** [3] para obtermos o monômero **2** com pureza óptica. Na sequência, a partir do monômero **2**, o polímero desejado com estrutura estereorregular cis-transóide será preparado seguindo procedimentos conhecidos, usando $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd=2,5-norbornadieno) como catalisador [4].

Palavras-chave: polímeros helicoidais; cristal líquido; cardanol; glicerol

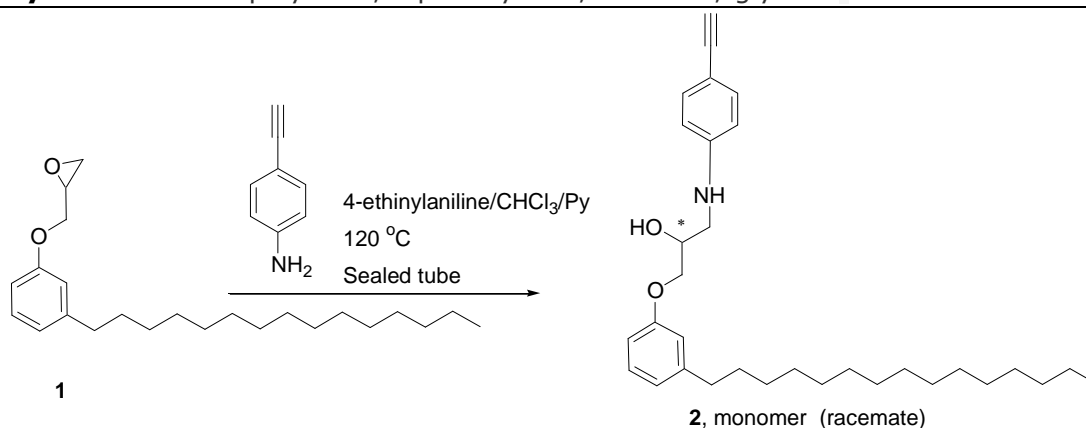
Study about synthesis of polyarylacetylenes using cardanol and glycerol as raw materials

ABSTRACT: Recently, studies aiming to preparation of nanomaterials for application in high technology areas are very advanced in developed countries. Liquid crystals have a vast application and for that; many researches are focused on the development of these special molecules. Polyarylacetylenes are polymers that can hold helicity if polymerization

* Corresponding author. E-mail: adilson.beatriz@ufms.br

of the monomer occurs in the presence of appropriate metal catalysts. The aiming of this work is to prepare side-chain crystal-liquid helicoidal chiral polymers. These systems show a molecular structure in which the mesogenic unity (pendant) is sided-attached to the polymeric chain. If a chiral substituent is incorporated to the monomer, it will induce chirality of the polymer. Glycerol [1] and cardanol [2], obtained from renewable source, were formally coupled to form the epoxide **1** that in turn was treated with 4-ethynylaniline in CHCl_3 at 120°C in a sealed tube in the presence of pyridine, furnishing monomer **2** (40%). The next step it will be the enzymatic resolution of the alcohol **2** in order to achieve optical pure **2**. Sequentially, from monomer **2**, it is going to be synthesized the targeted stereoregular cis-trans polymer following known procedures, using $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ($\text{nbd}=2,5\text{-norbondadiene}$) as the catalyst [4].

Keywords: helical polymers; liquid crystals; cardanol; glycerol.



References and Notes

- [1] Beatriz, A. Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 306. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-4042201100020002>
- [2] Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D.; Mele, G. *Quim. N* **09**, 732. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-4042200900030001>
- [3] Araújo, Y. J. K.; Lima, D. P.; Beatriz, A. *Orbital Elec. J. Chem.* **2009**, *1*, 1. Available at: <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/60/23>
- [4] Louzao, I.; Seco, J. M.; Quinoá, E.; Riguera, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1430.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de novos 1H-1,2,3-triazol-1,4-naftoquinonas

Wagner de O. Valença*, Celso A. Camara, Ronaldo N. de Oliveira

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Neste trabalho foram sintetizados novos 1H-1,2,3-triazóis-1,4-naftoquinônicos via reação de cicloadição 1,3-dipolar sem adição de base ou ligante. Os compostos (3a-i) foram obtidos em rendimentos de moderados a bons 45-83% (Esquema 1). Na preparação de (3d) obtivemos uma mistura de (3d) e (4) numa proporção de 3:1, de difícil separação. O baixo rendimento para o composto (3f) pode ser também justificado pela formação da aminonaftoquinona (4). A acetilação de (3h) e (3i) forneceu os compostos (5) e (6) em rendimentos de 77% e 35%, respectivamente (Esquema 2). O baixo rendimento de (6) foi devido à formação de 35% do produto de eliminação (7).

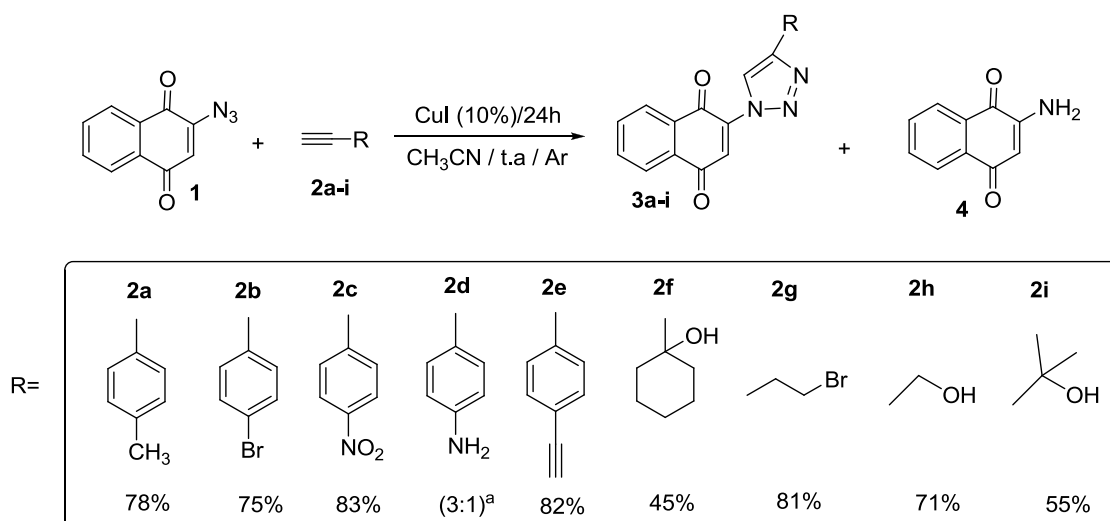
Palavras-Chave: 1,2,3-triazóis; 1,4-naftoquinonas; cicloadição.

Synthesis of new 1H-1,2,3-triazole-1,4-naphthoquinones

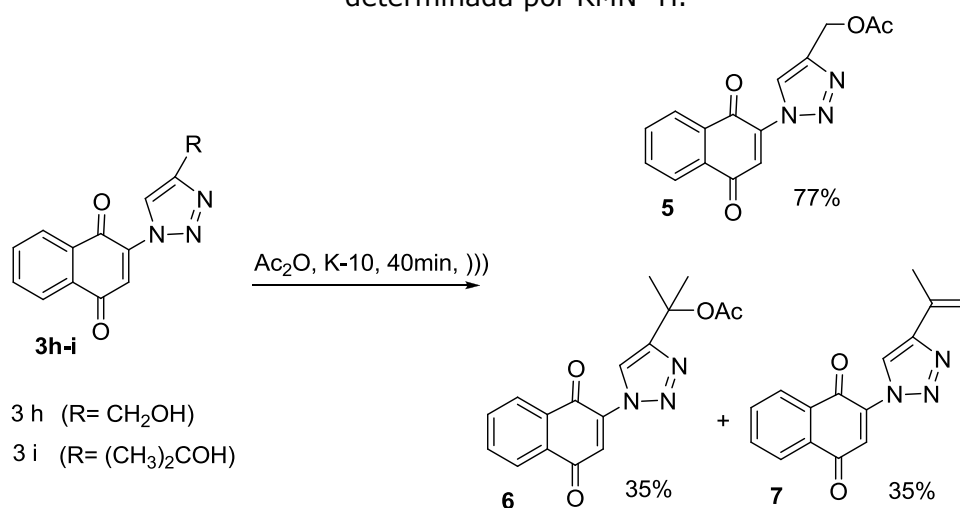
ABSTRACT: In this work, were synthesized new 1H-1,2,3-triazole-1,4-naphthoquinones via 1,3-dipolar cycloaddition reaction using CuI/acetonitrile without addition of base or ligand. The compounds (3a-i) were obtained in moderate-to-good yields 45-92%. To prepare (3d), we obtain a mixture of (3d) and (4) in a ratio 3:1, that it was difficult to separate. The low yield for the compound (3f) can be also justified based in the formation of aminonaphthoquinone (4). The acetylation of (3h) and (3i) afforded the compounds (5) and (6) in 77% and 35% of yields, respectively. The low yield of (6) was due to formation of 35 % of the elimination product (7).

Keywords: 1,2,3-triazole; 1,4-naphthoquinone; cycloaddition.

* Corresponding author. E-mail: wagnerufrpe@yahoo.com.br



Esquema 1: Síntese de 1H-1,2,3-triazol-1,4-naftoquinonas (**3a-i**). ^a Razão determinada por RMN ¹H.



Esquema 2: Síntese de derivados (**5-7**)



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de aril-1*H*-1,2,3-triazóis via reação de cicloadição 1,3-dipolar

Wagner de O. Valença*, Jucleiton José R. de Freitas, Ronaldo N. de Oliveira

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Uma série de Aril-1*H*-1,2,3-triazóis foi preparada a partir da reação entre a aril-azida (1) e 1,5 equiv. de alcinos terminais (2*a-o*). A reação foi realizada à temperatura ambiente na presença de CuI (10 mol%) em acetonitrila. Os compostos (3*a-o*) foram obtidos em moderados a bons rendimentos (50-94%) (Esquema 1). Em geral, não foi observado efeito indutivo significativo sobre a reatividade dos alcinos (2*a-f*). Os alcoóis acetilênicos (2*i-k*) mostraram rendimentos moderados (50-72%). Por outro lado, a reação com os alquil alcinos (2*m,n*) forneceu os compostos (3*m*) e (3*n*) em excelentes rendimentos de 89% e 90%, respectivamente.

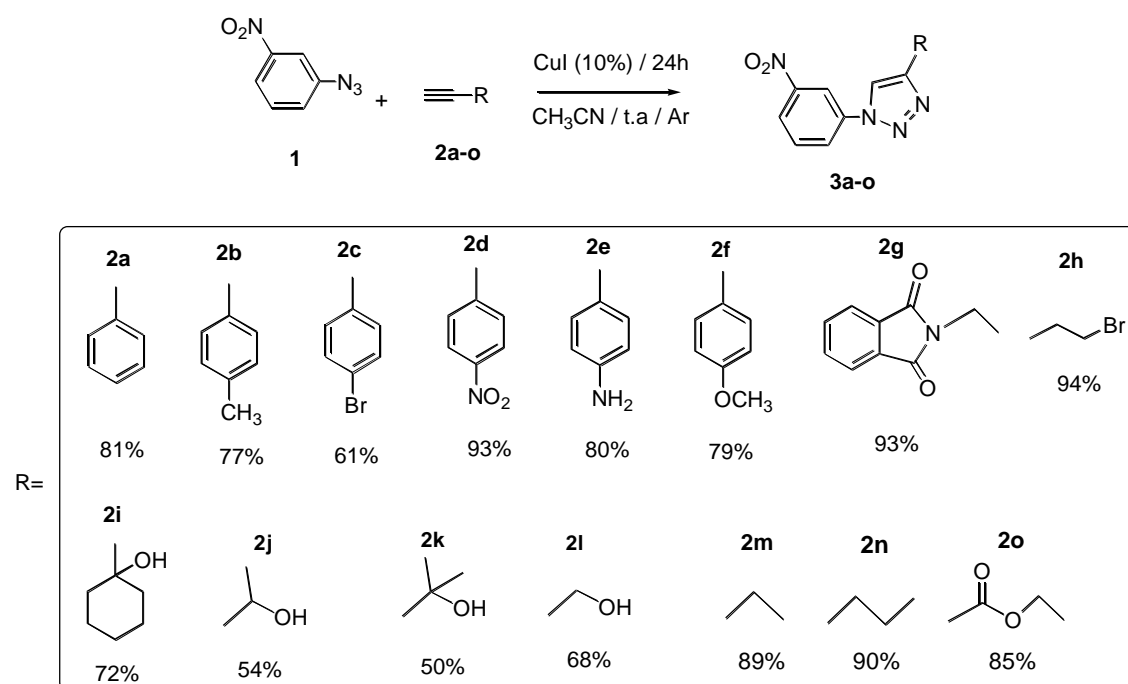
Palavras-Chave: 1,2,3-triazóis; heterociclo; cicloadição.

Synthesis of aryl-1*H*-1,2,3-triazoles via 1,3-dipolar cycloaddition

ABSTRACT: A series of Aryl-1*H*-1,2,3-triazoles were prepared from the reaction between aryl-azide (1) with 1.5 equiv. of terminal alkynes (2*a-o*). The reactions carried out at room temperature and in the presence of CuI (10 mol%) in acetonitrile. The compounds (3*a-o*) were obtained in moderate-to-good yields (50-94%). In general, not was observed significant inductive effect on the reactivity of the alkynes (2*a-f*). The alcohol alkynes (2*i-k*) showed moderate yields 50-72%. On the other hand, the reaction with alkyl alkynes (2*m,n*) furnished the compounds (3*m*) and (3*n*) in excellent yields of 89% and 90%, respectively.

Keywords: 1,2,3-triazole; heterocycle; cycloaddition

* Corresponding author. E-mail: wagnerufrpe@yahoo.com.br



Esquema 1: Síntese de Aril-1H-1,2,3-triazóis (**3a-p**) via reação de cicloadição 1,3-dipolar



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de 1,2,4 trioxolanos a partir de óleos vegetais para aplicações farmacêuticas e veterinárias

Nathália R. de Almeida^{*a}; Paola D. de Oliveira^a; Eduardo J. de Arruda^b, Dênis P. de Lima^a e Adilson Beatriz^{*a}

^aSINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Av. Senador Felinto Müller, nº 1555, Cidade Universitária, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil.

^bFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade Federal da Grande Dourados. Rodovia Dourados - Itahum, Km 12. Cidade Universitária, 79804-970, Dourados, MS, Brasil.

RESUMO: Óleos vegetais são ricos em ácidos graxos mono- e poli-insaturados, sendo que estes compostos contêm ligações duplas carbono-carbono disponíveis para modificações químico-estruturais, especialmente via processos oxidativos. O óleo de girassol, obtido a partir das sementes das flores do girassol (*Helianthus annuus*) apresenta em sua composição uma grande quantidade desses ácidos, com cerca de 48-74% de ácido linoleico e de 14-39% de ácido oleico, se mostrando como material de partida ideal para estas modificações [1]. O ozônio é um agente oxidante que reage com as ligações duplas dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais formando em especial os ozonídeos (1,2,4 trioxolanos) e espécies peroxídicas como hidroperóxidos, peróxidos de hidrogênio, peróxidos poliméricos e outros peróxidos orgânicos. Estes compostos são de grande interesse farmacêutico para o tratamento de várias patologias dermatológicas, devido às suas propriedades antimicrobianas e estimulantes de regeneração e reparo do tecido [2]. Neste trabalho, o óleo de girassol foi ozonizado, e as condições ideais da reação como tempo, concentração de ozônio e temperatura foram determinadas. Os espectros de IV e RMN de ¹H e ¹³C dos óleos vegetais ozonizados confirmam a formação do anel 1,2,4 trioxolano, segundo o mecanismo proposto por Criegee [3]. A reação de ozonólise foi realizada em outras condições e o produto está em processo de proteção do conhecimento ou patente.

Palavras-Chave: ozonólise; óleos vegetais ozonizados

Synthesis of 1,2,4 trioxolanones from vegetable oils for pharmaceutical and veterinary application

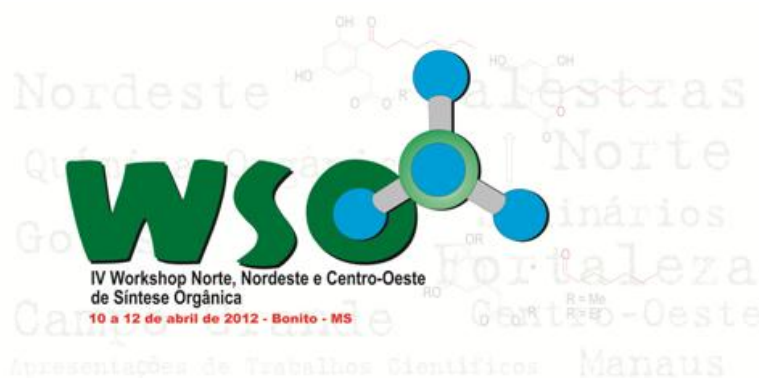
* Corresponding author. E-mail: nathrodrigues@live.com; adilson.beatriz@ufms.br

ABSTRACT: Vegetable oils are rich in mono-and poly-unsaturated fatty acids, and these compounds contain carbon-carbon double bonds available for chemical/structural modification, especially via oxidative processes. Sunflower oil obtained from seed of sunflower (*Helianthus annuus*) contains a large amount of these acids, such as linoleic (48-74%) and oleic (14-39%) acids, proving to be an ideal starting material for these changes [1]. Ozone is an oxidizing agent that reacts with double bonds of fatty acids present in vegetable oils to form ozonides or 1,2,4 trioxolanes, and peroxidic species such as hydroperoxides, hydrogen peroxide, polymeric peroxides and other organic peroxides. These compounds are of great pharmaceutical interest for the treatment of various dermatological diseases, due to their antimicrobial properties and stimulating action on tissue repair and regeneration [2]. In this work, the sunflower oil was ozonized, and the ideal conditions, as reaction time, ozone concentration and temperature, were determined. The IR and ^1H and ^{13}C NMR of ozonized oils confirm the formation of 1,2,4 trioxolane ring according to the mechanism proposed by Criegee [3]. The ozonolysis reaction was performed under different conditions and the product is in the process of knowledge protection or patent.

Keywords: ozonolysis; ozonized vegetable oils

References and Notes

- [1] Gunstone, F.D., Harwood, J.L. and Padley, F.B. The Lipid Handbook, 2nd ed, Chapman and Hall, London, **1994**.
- [2] Zanardi, I *et al.* Lipids. **2008**. 43, 877-886.
- [3] Criegee, R. Angew. Chem. Int. Ed. **1975**, 14, 745.



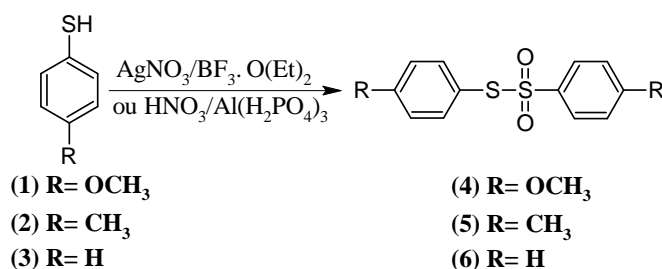
Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Emprego dos sistemas $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ e $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ para a síntese de tiosulfonatos de arila

Edson dos A. dos Santos*, Rejane G. D. Khodyk, Paulo C. Prado, Dênis P. de Lima.

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Filinto Müller 1.555, Cidade Universitária, 79.074-460, Campo Grande, MS, Brazil.

RESUMO: Os tiosulfonatos são uma classe de compostos de grande importância industrial, dentre eles o tiosulfonatos de arila destacando-se pelas suas diversas atividades biológicas. A síntese desses compostos arila é conhecida na literatura, mas poucas delas fazem o uso apenas de tióis como material de partida. Este trabalho mostra a aplicação de dois sistemas reacionais utilizados na síntese de nitrofenóis, $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (I) e $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (II), como novas alternativas na preparação de tiosulfonatos de arila. O uso do sistema I proporcionou rendimentos maiores (72-76 %) do que o sistema II (56-61 %). Essas metodologias ainda não haviam sido aplicadas para a síntese desses compostos e os produtos foram obtidos com bom grau de pureza.



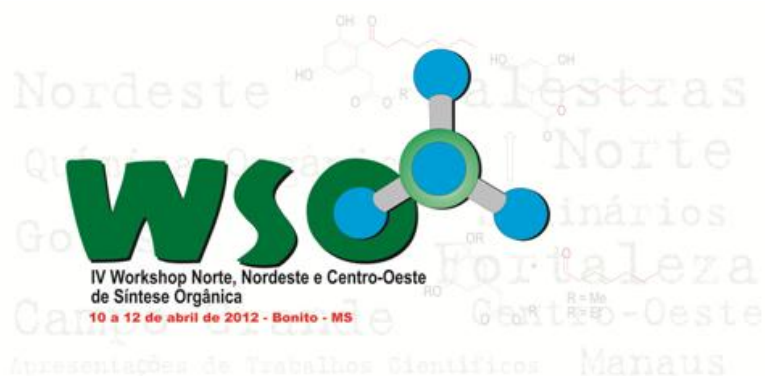
Palavras-Chave: tiosulfonato; tiol; nitração; atividade biológica

The use of $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ systems in the synthesis of aryl thiosulfonates.

ABSTRACT: The thiosulfonates are a class of compounds of great industrial importance. It is worth noting that the aryl thiosulfonates present several biological activities. The synthesis of these compounds is known in the literature although; only a few make use of thiols as the sole starting material. This work shows the use of two reaction systems employed for the synthesis of nitrophenols, $\text{AgNO}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (I) and $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (II),

as an alternative to the preparation of aryl thiosulfonates. The use of system I led to higher yields (72-76%) than system II (56-61%). These methodologies have not been reported before for the synthesis of these compounds and the products were obtained with good purity.

Keywords: thiosulfonate; thiol; nitration; biological activity



Conference website: <http://iwsso.ufms.br>

Ciclização eletrofílica de (Z)-tiobutenoínos: Síntese de 3-iodotiofenos

Amanda S. Santana, Diego B. Carvalho, Nadla S. Cassemiro, Gabriela R. Hurtado, Luiz H. Viana e Adriano C. M. Baroni*

Laboratório de Química Farmacêutica, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária s/n, Campo Grande, 79070-900, Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

RESUMO: Compostos orgânicos contendo a unidade estrutural tiofênica são encontrados em vários compostos sintéticos úteis como agroquímicos, fármacos e cristais líquidos utilizados na indústria eletrônica. Devido a importância destes compostos na área de Química medicinal foi desenvolvido uma metodologia eficiente de preparação de 3-iodotiofenos através de reações de ciclização eletrofílica. Diferentes eletrófilos e solventes foram testados. Para síntese de 3-iodotiofenos trissubstituídos o melhor eletrófilo e solvente para síntese é o iodo (I_2) e diclorometano, respectivamente. Para a síntese de 3-iodotiofenos dissubstituídos o solvente 1,2-dicloroetano e iodo (I_2) como eletrófilo é o mais adequado. Foram sintetizados sete exemplos com diferentes padrões de substituição.

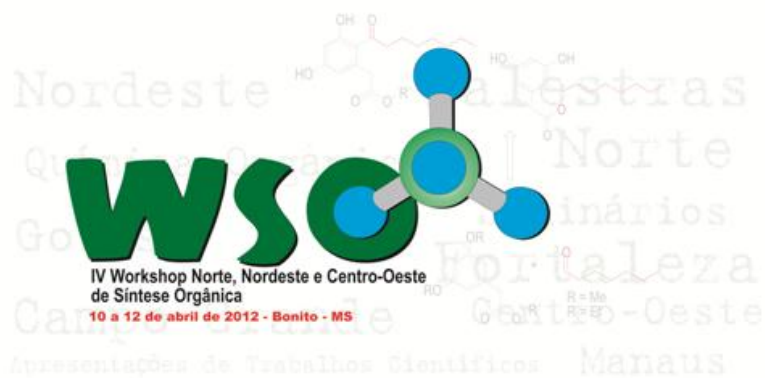
Palavras-Chave: (Z)-tiobutenoínos; 3-iodotiofenos, ciclização

Electrophilic cyclization of (Z)-thiobutenynes: Synthesis of 3-iodothiophenes

ABSTRACT: Organic compounds containing the thiophenic structural unit are found in various synthetic compounds useful as agrochemicals, pharmaceuticals and liquid crystals. Because of the importance of these compounds in the area of medicinal chemistry was developed an efficient methodology for preparing 3-iodothiophenes via electrophilic cyclization of (Z)-thiobutenynes. Various electrophiles and solvents were tested. For synthesis of trisubstituted 3-iodothiophenes the better electrophile and solvent for synthesis is the iodine (I_2) and dichloromethane, respectively. For the synthesis of disubstituted 3-iodothiophenes 1,2-dichloroethane as solvent and iodine (I_2) as electrophile is the most suitable. Seven examples were synthesized with different substitution patterns.

Keywords: (Z)-thiobutenynes; 3-iodothiophenes; electrophilic cyclization

* Corresponding author. E-mail: adriano.baroni@ufms.br



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de uma nova classe de ftalimido-quinonas

Jeziane S. Alves*, Josinete A. Paz, Celso A. Camara

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52717-900, Recife, PE, Brasil.

RESUMO: O presente trabalho apresenta a síntese de quatro compostos inéditos a partir da adição de Michael à 1,4-naftoquinona e à 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona a partir de *w*-amino-*N*-alquilftalimidias ($n=3,4$ e 6) (Esquema 1). Os produtos 2a-c já foram elucidados através das técnicas espectroscópicas de Infravermelho, RMN ^1H , RMN ^{13}C e análise elementar, restando ainda os dados espectroscópicos do produto 3a ($n=4$). Os rendimentos globais dos produtos 2a-c ($n=3, 4$ e 6) e 3a ($n=4$) foram 41%, 39%, 27%, e 30%, respectivamente. Os rendimentos são baixos, visto que na primeira etapa, há a formação de um produto dimérico. Diante disso, uma nova metodologia têm sido empregada para obtenção dos intermediários-chave *w*-amino-*N*-alquilftalimidias (4a-b). A partir de alquil-ftalimidias bromadas (6a-b) ($n=3-4$), obtêm-se as azidas (5a-b) ($n=3-4$) com rendimento de 85% e 90%, respectivamente, seguida da reação de hidrogenação catalítica por meio de paládio/carbono (10%) para obtenção de *w*-amino-*N*-alquilftalimidias com rendimento de 90% e 60%, respectivamente, o que tornará mais viável a síntese das moléculas-alvo.

Palavras-Chave: quinonas; ftalimida; adição de Michael

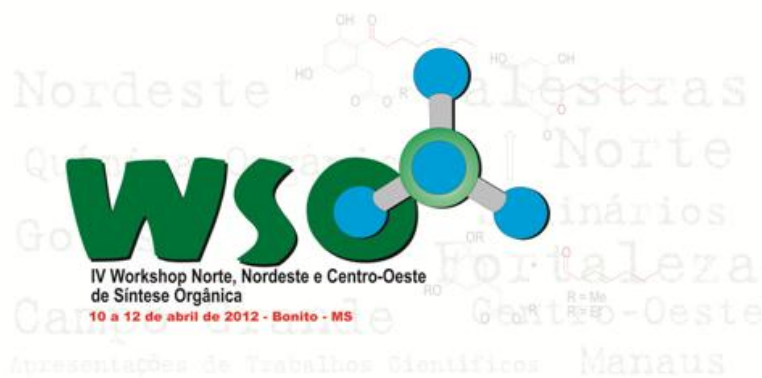
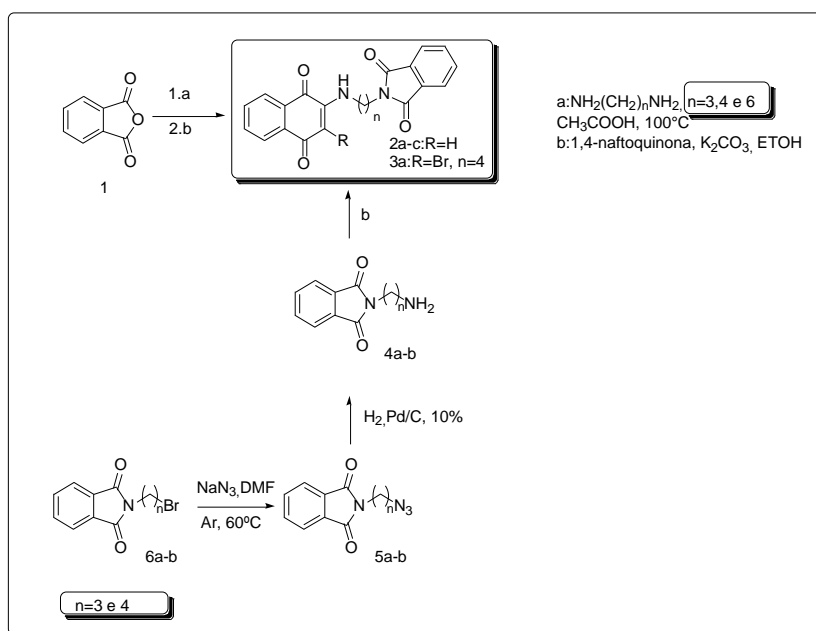
A new class of phtalimido-quinones synthesys

ABSTRACT: Four new Michael adducts from the reaction between 1,4-naphthoquinone and 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone with *w*-amino-*N*-alkylphthalamide derivatives were presented in this work (Scheme 1). The products named 2a-c were completed assigned on the basis of ^{13}C , $^1\text{HNMR}$, IR and elemental analysis, still remaining spectroscopy data of 3a product ($n=4$). The global yields of 2a-c ($n=3, 4$ e 6) and 3a($n=4$), was respectively 41%, 39 %, 27% and 30%.The yields are low probably due the formation of dimeric by-products. A new methodology has been employed to obtain the key-intermediates *w*-amino-*N*-alkylphthalamide (4a-b), using bromide alkylphthalamide (6a-b) ($n=3-4$) to obtain the corresponding azides (5a-b) with 85% and 90% yields, followed by catalytic hydrogenation with the use of palladium on charcoal 10 % to obtain *w*-amino-*N*-alkylphthalamide (4a-b) with respectively 90% e 60% yields, as a more viable synthesis route.

Keywords: quinones;phtalimides;Michael addition

* Corresponding author. E-mail: jeziane.alves@pgq.ufrpe.br

Scheme 1



Conference website: <http://iwsso.ufms.br>

Síntese de novos análogos triazólicos arotinoidais via "Click Chemistry" com potencial atividade anticâncer

Mariana A. A. Aleixo^a, Tais M. Garcia^a, Tatiana C. Bortolo^a, Diego B. Carvalho^a, Luiz H. Viana^a, Gabriela R. Hurtado^a, Maria F. C. Matos^b, Adriano C. M. Baroni^{a*}

^aLaboratório de Química Farmacêutica, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária s/n, Campo Grande, 79070-900, Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

^bLaboratório de Biologia Molecular e Cultura de Células, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária s/n, Campo Grande, 79070-900, Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

RESUMO: Os retinoides são análogos naturais e sintéticos da vitamina A, estruturalmente relacionados ao ácido trans-retinoico (ATRA). Esta classe de compostos pode inibir a proliferação celular e induzir a diferenciação e apoptose das células, sendo vários deles usados na terapia do câncer. Utilizando o conceito de bioisosterismo, os novos análogos triazólicos foram planejados a partir da modificação molecular do potente derivado arotinoidal AM580. Este possui um grupamento amida que é um bioisómero de anéis 1,2,3-triazólicos. Através da abordagem "Click Chemistry", os análogos triazólicos foram obtidos pela reação de cicloadição 1,3 dipolar de Huisgen entre o acetileno terminal e as azidas, previamente sintetizados. Como reagentes foram utilizados o CuI, a trietilamina e mistura de etanol:água. O primeiro composto sintetizado apresentou atividade anticâncer, enquanto o segundo mostrou ser inativo. Os resultados de docking molecular mostraram que os dois compostos possuem alta afinidade pelo receptor retinoide RAR α (relacionado à atividade anticâncer), porém, o segundo composto provavelmente possui atividade antagonista sobre este receptor.

Palavras-Chave: atividade anticancer; cicloadição de Huisgen; bioisosterismo; análogos triazólicos; "Click Chemistry"

Synthesis of new triazole arotinoids analogues via "Click Chemistry" with potential anticancer activity

ABSTRACT: Retinoids are a class of natural and synthetic vitamin A analogues

* Corresponding author. E-mail: adriano.baroni@ufms.br

structurally related to all-trans-retinoic acid (ATRA). This class of compounds can inhibit cell proliferation and induce differentiation and apoptosis of cells, and several are used in cancer therapy. Using the concept of bioisosterism, new triazole analogues were designed from the molecular modification of the potent derivative arotinoid AM580. This compound has an amide grouping which is a bioisostere of 1,2,3-triazole ring. Through "Click Chemistry" approach, triazole analogues were obtained by reaction of Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition between aryl azides and terminal acetylene, previously synthesized. The reagents used were CuI, triethylamine and mixture of ethanol:water. The first compound synthesized showed anticancer activity, while the second proved to be inactive. The molecular docking results showed that both compounds have high affinity for the retinoid RAR α receptor (related to anticancer activity), but probably the second compound has antagonist activity on this receptor.

Keywords: anticancer activity; Huisgen cycloaddition; bioisosterism; triazole analogues; "Click Chemistry"



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

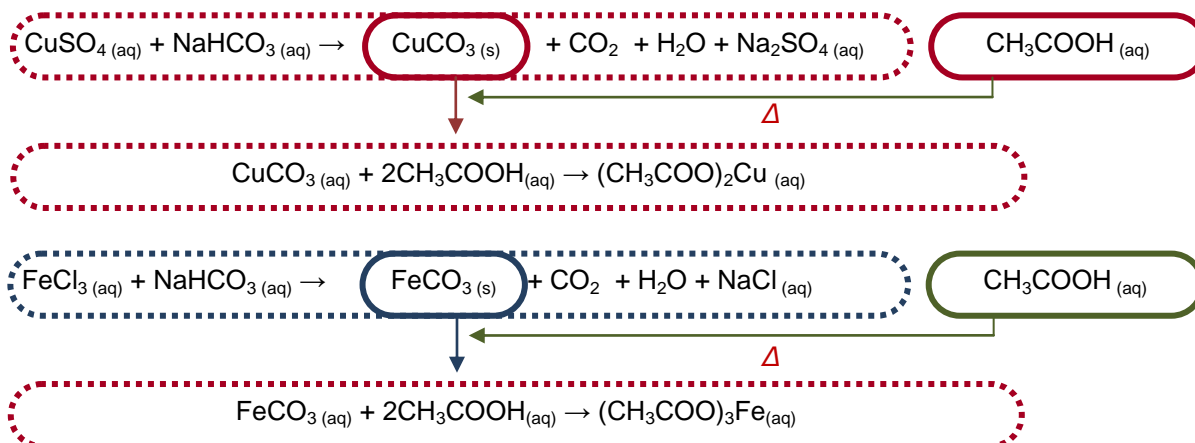
Síntese e atividade biológica de acetatos de cobre (II) e ferro (III) para o controle de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)

Jéssica V. Nardeli*, Claudio T. de Carvalho, Marcelo Alves Teixeira, Gustavo G. Fonseca, Eduardo J. de Arruda

Departamento de Química, Faculdade de Ciência Exata e Tecnologia (FACET) - Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Rodovia Dourados - Itahum, km 12 - Cidade Universitária - C.P: 533 CEP: 79.804-970, Dourados, MS, Brazil.

RESUMO: O trabalho objetivou-se a síntese de acetatos básicos de Cu(II) e Fe(III) por via carbonato para análise de atividade contra larvas de 3º instar de *Aedes aegypti* e bactérias Gram negativa e Gram positiva para controle do microambiente de reprodução do inseto. Os íons de transição Cu(II) e Fe(III) possuem bioatividade e são tóxicos para formas imaturas do *A. aegypti* nos estágios de ovos e larvais, podem inviabilizar a eclosão dos ovos e/ou inibir/retardar o ciclo reprodutivo do inseto.

O esquema de reações para obtenção dos acetatos via é mostrado



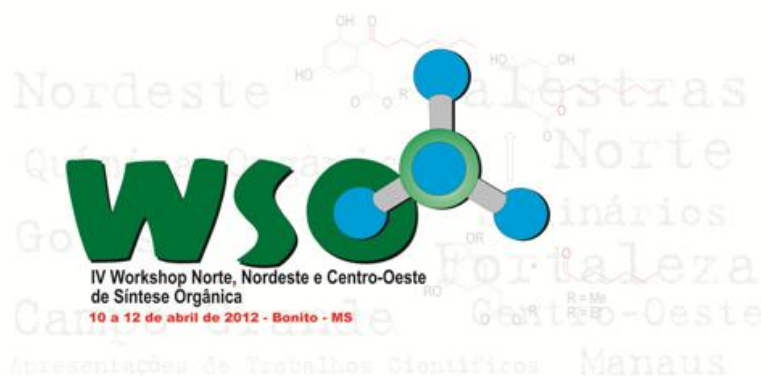
O tema investiga a importância dos grupos carboxilas na formação dos complexos metálicos, o transporte, e, a internalização celular de íons tóxicos Cu(II) e Fe(III) as formas imaturas do *Aedes aegypti*, para o exercício da atividade inseticida e/ou bactericida por reação de estresse oxidativo in situ.

Palavras-Chave: *Aedes aegypti*; acetatos; atividade inseticida

Synthesis and biological activity of acetates of copper (II) and iron (III) for the control of *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)

ABSTRACT: This work aimed to the synthesis of basic acetates of Cu^{+2} and Fe^{+3} against larvae of *Aedes aegypti* and Gram negative and Gram positive. The transition metal ions Cu^{+2} and Fe^{+3} have bactericidal activity and are toxic to *Aedes aegypti* larvae in the eggs and larval stages of initial, precludes the eggs hatch and slow reproductive cycle of the insect. The theme investigates the importance of carboxyl groups in complex formation, transport and cellular internalization of the toxic ions. It is known that the bactericide or insecticide activity is due to metal ions and Cu^{+2} / or Fe^{+3} .

Keywords: *Aedes aegypti*; acetates; larvicide



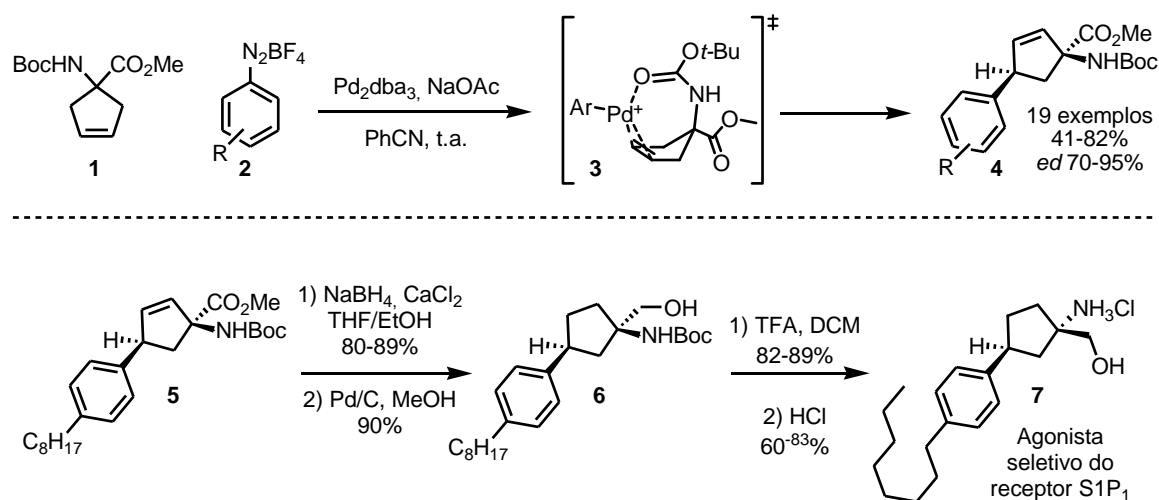
Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Reações de Heck-Matsuda direcionadas pelo substrato: Síntese estereosseletiva de arilciclopentenos

Caio Costa Oliveira*, Emerson Andrade Ferreira dos Santos, Carlos Roque Duarte Correia

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, R. Josué de Castro s/n. Campinas, São Paulo, Brasil

RESUMO: A reação de arilação de olefinas catalisada por paládio é conhecida como reação de Heck-Matsuda [1]. Recentemente nosso grupo demonstrou que durante a arilação de ésteres e amidas alílicas o controle régio e estereoquímico da reação foi direcionado por estes substratos, que atuaram como ligantes para as espécies catiônicas de paládio [2,3]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia diastereosseletiva para a arilação da olefina cíclica **1** com sais de arenodiazônio **2**. Os adutos de Heck **4** foram obtidos com rendimentos entre 41 e 82% e com excesso diastereomérico entre 70 e 95%. A diferenciação das faces do anel foi realizada pela carbonila do carbamato **3**, que é mais rica em elétrons do que a do éster. Esta metodologia foi aplicada em uma síntese curta e eficiente de um agonista seletivo do receptor S1P₁ **7** utilizado no tratamento da esclerose múltipla [4].



Palavras-Chave: reação de Heck-Matsuda estereosseletiva; arilciclopentenos; paládio.

Referências e Notas

- [1] Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, R. C. D. Eur. J. Org. Chem. **2011**, 1403-1428.
- [2] Moro, A. V.; Cardoso, F. S. P.; Org. Lett., **2009**, 11, 3642-3645.
- [3] Prediger, P.; Barbosa, L. F.; Génisson, Y.; Correia, C. R. D.; J. Org. Chem., **2011**, 76, 7737-7749
- [4] Zhu, R.; Snyder, A. H.; Kharel, Y.; Schaffter, L.; Sun, Q.; Kennedy, P. C.; Lynch, K. R.; Macdonald, T. L. J. Med. Chem. **2007**, 50, 6428-6435



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Estratégias de síntese e modelagem molecular para a descoberta de inseticidas biorracionais agrícolas

Rejane G. D. Khodyuk*, Dênis P. de Lima, Adilson Beatriz, Marcos S. do Amaral, Edson dos A. dos Santos, Paulo C. Prado

SINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Av. Senador Felinto Müller, nº 1555, Cidade Universitária, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

RESUMO: Este trabalho apresenta duas propostas de síntese de ariltiosulfonatos halogenados que são compostos de interesse biológico no controle de insetos-praga no cultivo e armazenamento de grãos de monocultura. Inibidores de proteases e mimetizadores de hormônios juvenis (MHJs) são compostos já utilizados com sucesso no manejo de insetos-praga. Porém, muitos desses produtos podem ser melhorados do ponto de vista de suas especificidades desejadas implicando em menores custos ao produtor. O principal objetivo deste trabalho é a síntese de tiosulfonatos, análogos de compostos comerciais inibidores da serina-protease e mimetizadores de hormônios juvenis (MHJs), que possam ser utilizados na produção de pesticidas, contribuindo para o controle de insetos-praga em culturas economicamente importantes e em grãos armazenados. O grupo SINTMOLB (CNPq) está envolvido com estudos abordando síntese de compostos fenólicos com potencial ação inseticida. Alguns resultados significativos de síntese já foram obtidos e este trabalho propõe a realização de estudos computacionais e propostas de síntese de novas moléculas, assim como a realização de estudos de sua ação inibidora de protease.

Palavras-Chave: insetos-praga; ariltiosulfonatos; inseticidas, tripsina; simulação computacional.

Strategies for the synthesis and molecular modeling aiming to discover biorational agricultural insecticides

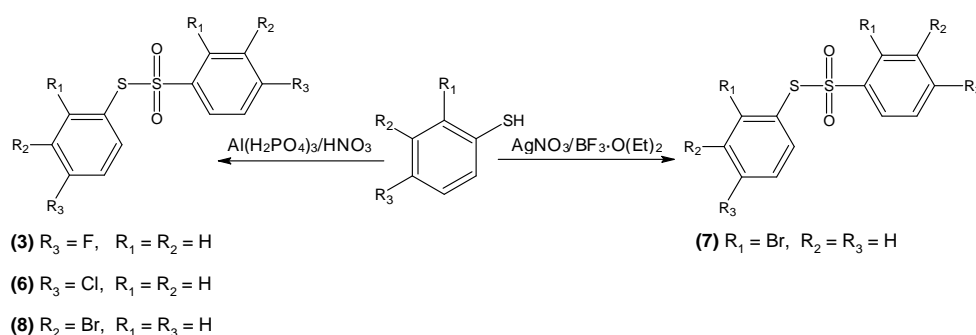
ABSTRACT: This work presents two proposals for the synthesis of halogenated aryl thiosulfonates which are of biologically interesting compounds. Inhibitors of proteases

* Corresponding author. E-mail: rgd.khodyuk@gmail.com

and juvenile hormone mimetizing are already successfully employed for managing pest-insects. However, many of these products can be always improved in the aspects of specificity implying in low cost to the farmer. The major objective of this work is the synthesis of thiosulfonates analogues of commercial products which are inhibitors of serine-protease and juvenile hormone mimetizing compounds that can be applied as leads for production of insecticides that can contribute to the control of pest-insects in economically important plantation and stored grains. The scientific research group SINTMOLB (CNPq) is involved with studies related to the synthesis of phenolic compounds with insecticidal potential. Some important results have already been obtained and, in this new project, it is being explored the synthesis of new compounds, computational analysis, and biological tests to evaluate protease inhibitory effect.

Keywords: arylthiosulfonates; pest-insects, insecticides; trypsin, computational simulation

Esquema 1



Conference website: <http://iwso.ufms.br>

Síntese de naftoquinonas ramificadas a partir do óleo de mamona

Adriano Olímpio da Silva*, Dênis Pires de Lima, Rosangela da Silva Lopes, Ricardo Vieira de Lima, Roberto da Silva Gomes

SINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Av. Senador Felinto Müller, nº 1555, Cidade Universitária, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

RESUMO: As naftoquinonas são substâncias do tipo α,β -dienonas cíclicas com um esqueleto básico aromático, derivadas de um esqueleto naftalênico. Elas são também encontradas em várias partes vegetativas de plantas superiores, algas, fungos e como produto do metabolismo de algumas bactérias possuindo larga atividade biológica descritas na literatura como antibacteriana, anti-inflamatória, antitumoral, tripanocida e anticancerígena [1-3]. O óleo de mamona, também chamado de óleo de rícino é uma matéria prima abundante no Brasil e de grande versatilidade, está presente na produção do biodiesel, surfactante, cosméticos dentre outros. Considerando a importância das naftoquinonas, e ainda da facilidade de obtenção do ácido ricinoleico a partir do óleo de mamona, o objetivo deste trabalho é a preparação de novas naftoquinonas ramificadas para posterior teste biológico de atividade tripanocida. O óleo de mamona foi submetido a uma reação de saponificação utilizando hidróxido de sódio, álcool etílico e água sob refluxo por 6 h. Em seguida foi realizada hidrólise ácida com ácido clorídrico e extraída com acetato de etila para a obtenção do ácido ricinoleico. Através da reação de adição de Kochi-Anderson realizou-se a alquilação das naftoquinonas **1** e **2**, utilizando persulfato de amônio, nitrato de prata, acetonitrila e água, com aquecimento na faixa de 70-80 °C por um período de 3 h, obtendo as naftoquinonas ramificadas **4** e **5** (Esquema 01), restando apenas realizar a reação de alquilação da naftoquinona **3**. As naftoquinonas **4** e **5** foram purificadas por coluna em sílica gel usando apenas hexano como eluente. Os compostos foram caracterizados por espectrometria de massas e RMN de ^1H e ^{13}C .

Palavras-Chave: alquilação; naftoquinonas; ácido ricinoleico.

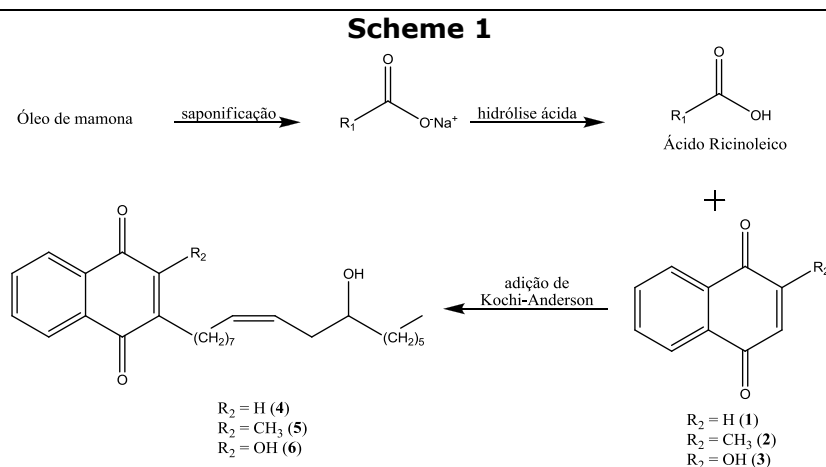
Synthesis of branched naphthoquinones from castor oil

ABSTRACT: The naphthoquinones are cyclic aromatic α,β -dienonas with a basic framework derived from naphthalene. They are also found in many higher plants, algae, fungi and as the product of the metabolism of some bacteria having large biological

* Corresponding author. ollympio@gmail.com

activity described in the literature such as antibacterial, anti-inflammatory, antitumor, anticancer and trypanocidal [1-3]. Castor oil is an abundant raw material in Brazil of great versatility and, it is present in biodiesel production, surfactants, cosmetics and others. Considering the importance of naphthoquinones and, the availability of the ricinoleic acid from castor oil, the aim of this study was the preparation of new branched naphthoquinones in order to test their trypanocidal activity. Castor oil was submitted to saponification with sodium hydroxide, ethanol and water under reflux for 6 h. We then carried out an acid hydrolysis with hydrochloric acid and the formed ricinoleic acid was extracted with ethyl acetate. Following, through Kochi-Anderson addition reaction it was performed the alkylation of a naphthoquinone **1** and **2**, using ammonium persulfate, silver nitrate, acetonitrile and water, under heating at 70-80 ° C during 3 h, to give the branched naphthoquinones **4** and **5** (scheme 1). The naphthoquinone **3** will be similarly submitted to this procedure. The naphthoquinones **4** and **5** were purified by column chromatography on silica gel using hexane as the eluent. The compounds were characterized by mass spectrometry and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Keywords: alkylation; naphthoquinones; ricinoleic acid.



References and Notes

- [1] Riffel, A.; Medina, L. F.; Stefani, V.; Santos, R. C.; Bizani, D.; Brandelli, A. *Braz. J. Med. Biol. Res.* **2002**, *35*, 811.
- [2] Claessens, S.; Kesteleyn, B.; Van, T. N.; De Kimpe, N. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8419.
- [3] Cui, X. R.; Tsukada, M.; Suzuki, N.; Shimamura, T.; Gao, L.; Koyanagi, J.; Komada, F.; Saito, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 1206.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Reação de acoplamento seletiva entre 2,6-diiodoanisóis e alcinos terminais catalisada por Pd(PPh₃)₂Cl₂ e CuI

Allan F. C. Rossini^a, Carlise Frota^a e Cristiano Raminelli^{b*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS.

^bDepartamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP.

RESUMO: A reação de acoplamento cruzado entre haletos de arila e acetilenos terminais, catalisada por complexos de paládio e sais de cobre (I), consiste em uma eficiente ferramenta sintética para formação de ligações C-C, resultando em compostos acetilênicos dissustituídos. Em conformidade, neste resumo apresentamos nossos resultados preliminares envolvendo a reação de acoplamento seletiva entre 2,6-diiodoanisóis e alcinos terminais, catalisada por Pd(PPh₃)₂Cl₂ e CuI, na formação de 2-iodo-6-alkinylanisóis (esquema 1).

Palavras-Chave: acoplamento; paládio; seletividade

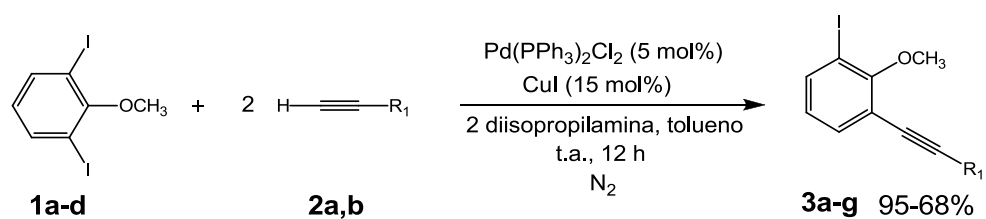
Selective coupling reaction between 2,6-diiodoanisoles and terminal alkynes catalyzed by Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI

ABSTRACT: The cross-coupling reaction between aryl halides and terminal alkynes, catalyzed by palladium complexes and copper (I) salts, consists in an efficient synthetic tool for the formation of C-C bonds, resulting in disubstituted acetylenic compounds. Accordingly, in this work we present our preliminary results involving the selective cross-coupling reaction between 2,6-diiodoanisoles and terminal alkynes, catalyzed by Pd(PPh₃)₂Cl₂ and CuI, in the formation of 2-iodo-alkynylanisoles (scheme 1).

Keywords: coupling; palladium; selectivity

* Corresponding author. E-mail: raminelli@unifesp.br

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese via "click chemistry" de novos análogos triazólicos derivados das neolignanas grandisina e veraguensina com potencial atividade leishmanicida e tripanocida

Tatiana C. Bortolo^a, Diego B. Carvalho^a, Tais M. Garcia^a, Carla P. Miranda^a, Luiz H. Viana^a, Gabriela R. Hurtado^a, Sérgio de Albuquerque^b e Adriano C. M. Baroni^{a*}

^aLaboratório de Química Farmacêutica, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária s/n, Campo Grande, 79070-900, Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

^bFaculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, AV. do Café s/n, Ribeirão Preto, 14040-903, SP, Brazil.

RESUMO: Utilizando o conceito de bioisosterismo, novos análogos triazólicos foram planejados a partir da modificação molecular das neolignanas grandisina e veraguensina as quais possuem um grupamento furânico que é um bioisómero de anéis 1,2,3-triazólicos. Visando a obtenção de compostos mais potentes, com menores efeitos colaterais, e melhores características físico-químicas no combate da leishmaniose e doença de chagas, nosso grupo de pesquisa sintetizou, via "Click Chemistry", oito análogos triazólicos neolignânicos. Para isso foram realizadas reações de cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen entre acetilenos terminais e azidas previamente sintetizados. O sistema catalítico $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Ascorbato de Sódio/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado e, sob esta condição reacional oito análogos 1,2,3-triazólicos foram sintetizados em bons rendimentos. Teste tripanocida mostrou atividade positiva para as oito moléculas.

Palavras-Chave: bioisosterismo; análogos triazólicos; "Click Chemistry".

Synthesis via "click chemistry" of new triazole analogues derivatives of grandisin and veraguensin neolignans with potential trypanocidal and leishmanicidal activity

ABSTRACT: Using the concept of bioisosterism, new triazole analogs were designed from the molecular modification of grandisin and veraguensin neolignans which have a furan group that is a bioisostere of 1,2,3-triazoles ring. In order to obtain more potent compounds, with fewer side effects, and better physical and chemical characteristics in combating leishmaniasis and chagas disease, this research group synthesized, via "Click

* Corresponding author. E-mail: adrianobaroni@hotmail.com

Chemistry", eight new triazole analogues of neolignans. Thus reactions 1,3-dipolar cycloaddition of Huisgen were performed between terminal acetylenes and azides previously synthesized. The catalytic system $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Ascorbate Sodium / $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ was used and, under this reaction conditions eight triazole analogues were synthesized in good yields. Trypanocidal activity test showed positive for the eight molecules.

Keywords: bioisosterism; triazole analogs; "click chemistry"



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de novas porfirinas a partir do cardanol e glicerol

Daiane Santana Souza^a, Rosangela da Silva Lopes^a, Dênis Pires de Lima^b, Ana Camila Micheletti^a, Kleber Thiago de Oliveira^b e Adilson Beatriz^{a*}

^aSINTMOL - Laboratório de Síntese e Transformações de Moléculas Orgânicas. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Av. Senador Felinto Müller, nº 1555, Cidade Universitária, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil.

^bDepartamento de Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, Monjolinho, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO: *Porfirinas são compostos muito atrativos devido a sua ampla aplicação em muitas áreas de novos materiais como a tecnologia química, ecologia, medicina e eletrônica. Nos últimos anos, elas também têm recebido muita atenção por causa de suas implicações para muitas reações fotocatalíticas. Cardanol (obtido como subproduto da indústria do caju) e glicerol (subproduto da indústria do biodiesel) são matérias primas de baixo valor agregado, mas que possuem estruturas químicas com funcionalidades que podem levar a produtos de alto valor comercial para indústria brasileira. Visando o aproveitamento desses materiais nosso grupo de pesquisa propõe a síntese de novas estruturas moleculares híbridas de porfirina – cardanol – glicerol, as quais serão submetidas a teste de propriedades fotocatalíticas. A proposta de síntese se baseia no uso do 4-hidroxibenzaldeído (**1**), que após reação com epicloridrina (**2**) (derivada do glicerol), utilizando piridina em diclorometano e catalisador cloreto férrico (FeCl₃) sob agitação e refluxo, nos fornece a mistura de intermediários **3** e **4**. Estes, por sua vez, sofrem ataque nucleofílico do cardanol (**5**), em tubo selado, utilizando piridina em diclorometano, à 120° C por 80 horas, formando o intermediário **6**. Após oxidação do álcool **6**, a cetona correspondente **7** será formada. Dando continuidade à síntese, estes intermediários reagirão com pirrol separadamente, formando as porfirinas de interesse, que, numa última etapa, serão transformadas em macromoléculas pelo tratamento com catalisador de Grubbs, de acordo com metodologias já descritas na literatura. Os compostos **3**, **4**, **5** e **6** já sintetizados, tiveram suas estruturas confirmadas por análise espectroscópica de RMN (¹H e ¹³C).*

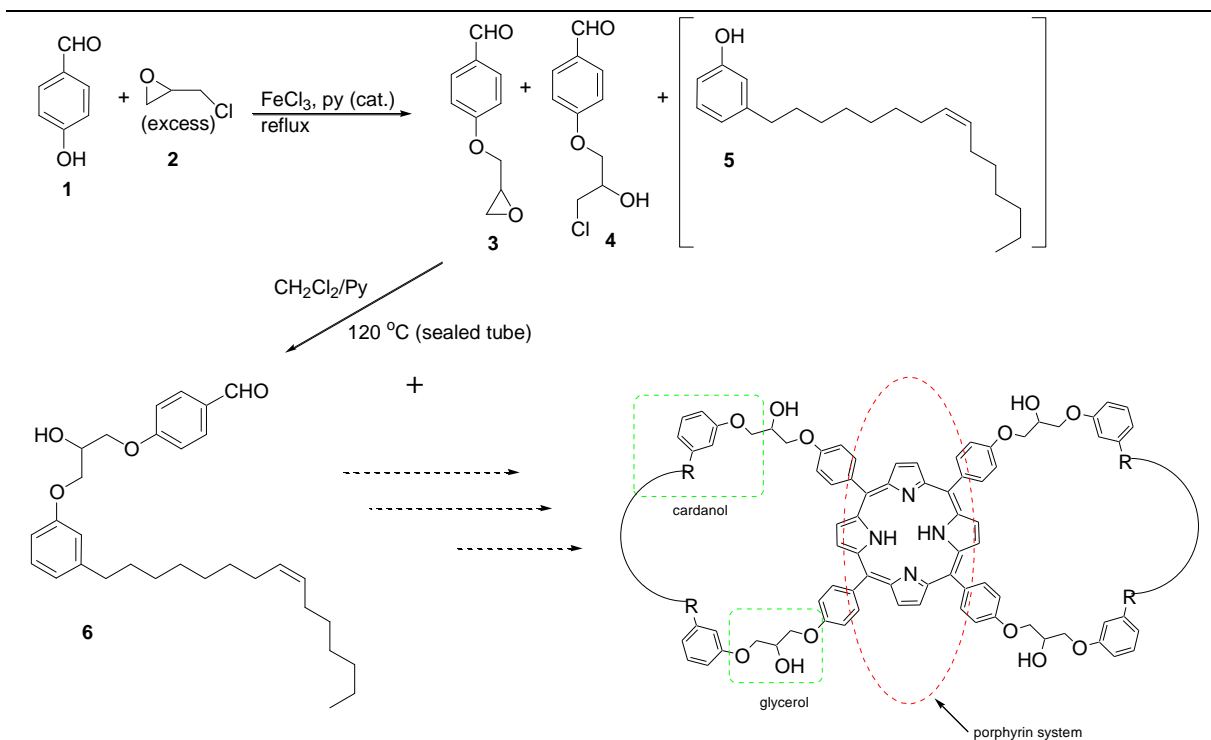
Studies on the synthesis of new porphyrins from cardanol and glycerol

ABSTRACT: *Porphyrins are very attractive compounds due to their wide application in many areas of new materials as chemical technology, ecology, medicine and, electronics.*

* Corresponding author. E-mail: adilson.beatriz@ufms.br

In the last years, they are also been a focus of attention owing to their implications to many photocatalytic reactions. Cardanol (isolated from cashew nut shell liquid) and glycerol (side product of biodiesel industry) are raw materials of low aggregated value; however, they hold chemical structures with functionalities that can lead to products of high commercial value to Brazilian industry. Aiming to use these chemical materials, our research group has proposed the synthesis of new hybrid molecular structures of porphyrin-cardanol-glycerol, which will be submitted to test of their photocatalytic properties. The synthetic proposal is based on the reaction of 4-hydroxybenzaldehyde (**1**) and epichlorohydrin (**2**) (derived from glycerol), using pyridine in dichloromethane and FeCl_3 as a catalyst, under reflux and stirring. This process will provide the mixture of intermediate **3** and **4**. These compounds will be attacked by the nucleophile cardanol (**5**) in sealed tube, using pyridine and dichloromethane at 120 °C for 80 hours, giving the intermediate **6**. After oxidation of the alcohol **6**, the corresponding ketone will be achieved. Continuing the synthesis, these intermediates will separately react with pyrrole, giving the wished porphyrins that in turn will be transformed in macromolecules by treatment with Grubbs catalyst, according to methodologies already known in the literature. The previously synthesized compounds **3**, **4**, **5** and **6** had their structures confirmed by spectroscopy analyses of NMR (^1H and ^{13}C).

Keywords: cardanol; glycerol; porphyrin; photodynamic therapy



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de benzofuranos funcionalizados por meio de reação de iodociclização de alquinilanisóis

Carlise Frota^a, Allan F. C. Rossini^a e Cristiano Raminelli^{*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS.

^bDepartamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP.

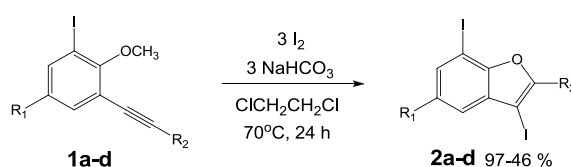
RESUMO: Benzofuranos são importantes blocos sintéticos presentes em um número elevado de produtos naturais biologicamente ativos, possuindo várias propriedades medicinais. Neste contexto, existe um interesse crescente no desenvolvimento de sínteses eficientes para esses compostos. Em conformidade, neste resumo apresentamos nossos resultados preliminares envolvendo a reação de iodociclização de 2-iodo-6-alquinilanisóis, empregando iodo molecular sob condições reacionais brandas, levando à formação de benzofuranos altamente funcionalizados, potenciais precursores de fármacos e materiais funcionais.

Palavras-Chave: alquinilanisóis, iodociclização, benzofuranos

Synthesis of functionalized benzofurans by iodocyclization reaction of alkynylanisoles

ABSTRACT: Benzofurans are important synthetic building blocks present in a high number of biologically active natural products, pursuing several medicinal properties. In this context, there is an increasing interest in developing efficient syntheses for this class of compounds. Accordingly, we present in this work our preliminary results involving the iodocyclization reaction of 2-iodo-6-alkynylanisoles, employing molecular iodine under mild conditions, leading to the formation of highly functionalized benzofurans, potential precursors of pharmaceuticals and functional materials.

Keywords: alkynylanisoles, iodocyclization, benzofurans



* Corresponding author. E-mail: raminelli@unifesp.br



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Iodação de pirazóis em meio aquoso promovida por ultrassom

Jéssica Kunsminkas^a, Cristiano Raminelli^b, Lucas Pizzuti^{a,*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rod. Dourados-Itahum, Km 12, 79804-970, Dourados, MS, Brazil.

²Setor de Química, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Rua Prof. Artur Riedel, 275, 09972-270, Diadema, SP, Brazil.

RESUMO: Diversas atividades farmacológicas têm sido atribuídas à moléculas que contêm o anel pirazólico. Em particular, 4-iodopirazóis têm sido explorados como materiais de partida na química de acoplamentos cruzados e em reações de troca metal-iodo que focam na síntese desses compostos biologicamente importantes. Infelizmente, os métodos existentes para a síntese de 4-iodopirazóis não satisfazem os requisitos ambientais devido à uma série de fatores, incluindo o uso de grande excesso de reagentes, geração de resíduos tóxicos e tempos de reação longos. Recentemente, desenvolvemos uma condição de reação branda e rápida para a iodação de compostos aromáticos, usando um sistema I_2/H_2O_2 , água como solvente não inflamável e inócuo e ultrassom como fonte de energia. Neste trabalho, apresentamos a aplicação dessa metodologia na iodação de pirazóis (Esquema). Inicialmente, uma série de pirazóis (**2a-f**) foi eficientemente preparada a partir de compostos 1,3-dicarbonílicos (**1a-f**) e hidrazinas sob irradiação de ultrassom. Três exemplos destes pirazóis (**2a-c**) foram submetidos à condição de iodação mostrada acima. Os pirazóis iodados **3a-c** foram obtidos em rendimentos de 63-65%.

Palavras-Chave: pirazóis; iodopirazóis; iodação; ultrassom; água como solvente; meio aquoso.

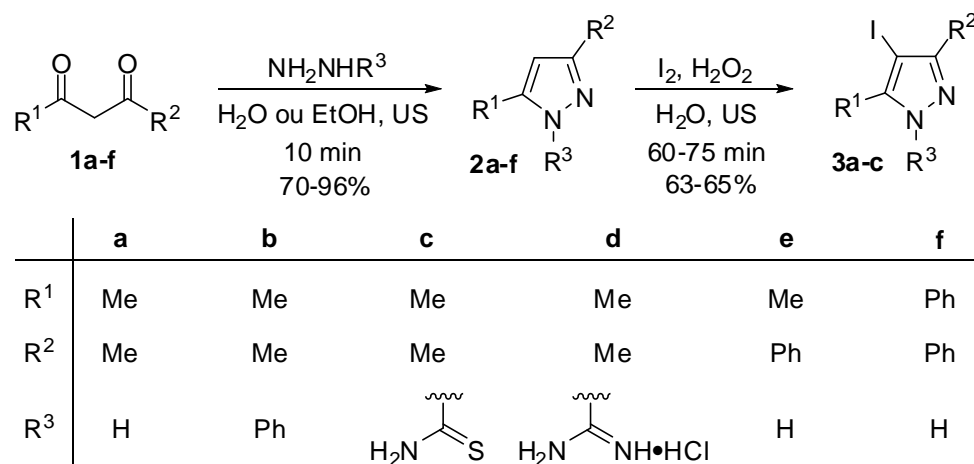
Ultrasound-promoted iodination of pyrazoles in aqueous medium

ABSTRACT: Several pharmacological activities have been devoted to pyrazole containing molecules. In particular, 4-iodopyrazoles have been employed as key starting materials in cross-coupling chemistry and metal-iodine exchange reactions that focus on the synthesis of such biologically important compounds. Unfortunately, existing methods for the synthesis of 4-iodopyrazoles are not in agreement with the environmental requirements due to a series of drawbacks including the use of large excess of reagents, the generation of toxic waste and long reaction times. Recently, we developed a fast and mild reaction condition for the iodination of aromatic compounds using an I_2/H_2O_2 system

* Corresponding author. E-mail: lucaspizzuti@ufgd.edu.br

water as a nonflammable and innocuous solvent and ultrasonic irradiation as energy source. In this work, we present the application of this methodology for the iodination of pyrazoles (Scheme). Initially, a series of pyrazoles were efficiently prepared starting from 1,3-dicarbonyl compounds and hydrazines under ultrasonic irradiation. Three examples from the pyrazoles were subjected to the iodination condition shown above. Iodopyrazoles were obtained in 63-65% yields.

Keywords: pyrazoles; iodopyrazoles; iodination; ultrasound; water as solvent; aqueous medium



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de 2-hidroxi-3-(2-metil-propenil)-1,4-naftoquinona e oximas relacionadas

Patricia S. Oliveira*, Celso A. Camara

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Dom Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52717-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: A partir de reações de condensação da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona **1** comercial (lausona) com o isobutiraldeído **2** foi possível obter o norlapachol **3** (2-hidroxi-3-(2-metil-propenil)-1,4-naftoquinona) com rendimentos que variaram 66 a 93% em função das diferentes condições testadas, sendo a temperatura reacional um fator determinante para a formação do produto desejado. O mesmo foi tratado com cloridrato de hidroxilamina em meio básico (NaOH) fornecendo a oxima **4** a partir da modificação regioseletiva na carbonila C-1 com rendimento de 91%. A regioseletividade da reação pode ser explicada através da análise das diferentes estruturas de ressonância onde se observa que o carbono C-4 da carbonila tem menor caráter eletrofílico em comparação ao carbono C-1. Foram obtidas também as oximas **5**, **6** e **7** partindo-se do lapachol, da α e da β -lapachona respectivamente em rendimentos de 64 a 85%, e as oximas da α e da β -norlapachona, **8** e **9** respectivamente, estão em fase de obtenção. Os produtos obtidos tiveram suas estruturas elucidadas por meio de técnicas espectroscópicas de IV e RMN ^1H e ^{13}C e, verificou-se que ao contrário das oximas das lapachonas, as oximas do lapachol e do norlapachol são isoladas como misturas de E/Z. Experimentos bidimensionais do tipo NOE em derivados acetilados correspondentes serão realizados para auxiliar a identificação da proporção da mistura.

Palavras-Chave: norlapachol; lapachol; lapachonas; oxima

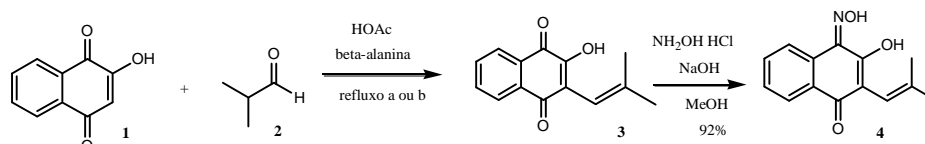
Synthesis of 2-hydroxy-3-(2-methyl-propenyl)-1,4-naphthoquinone and related oxime derivatives

ABSTRACT: The condensation reaction of commercial 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone **1** (lawsone) with isobutyraldehyde **2** furnishes norlapachol **3** (2-hydroxy-3-(2-methyl-propenyl)-1,4-naphthoquinone) with yields ranging from 66 to 93% depending on the different conditions tested, and a reaction temperature factor determinant for the formation of the desired product. It was treated with hydroxylamine hydrochloride in alkaline (NaOH) to provide the oxime **4** from regioselective modification of the carbonyl C-1 with 91% yield. The regioselectivity of the reaction can be explained by analyzing the

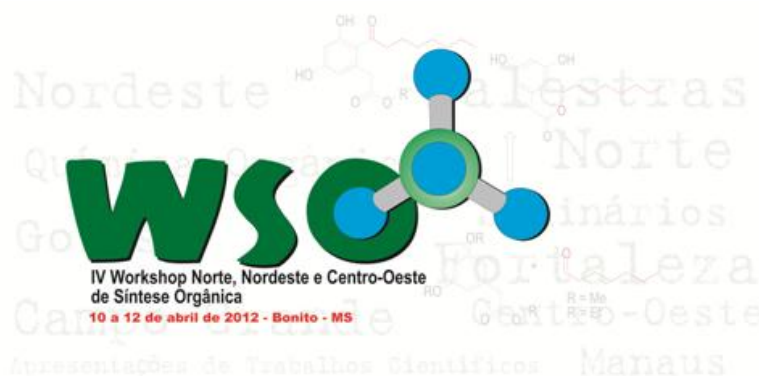
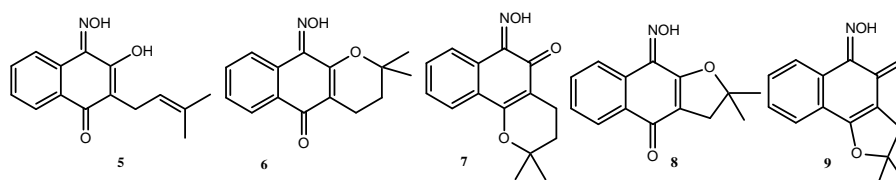
* Corresponding author. E-mail: patricia.oliveira@pgq.ufrpe.br

different resonance structures which can be seen that the carbonyl C-4 is less electrophilic than C-1. In this work was also obtained the oxime **5**, **6** and **7** from lapachol, alpha and beta-lapachone, respectively, in yields of 64-85%. The oximes of alpha and beta-norlapachone, **8** and **9** are in obtention. All the products were analyzed by IR and NMR, and were observed that oximes of lapachol and norlapachol are isolated as E/Z mixtures. Two-dimensional NOE-type experiments of the corresponding acylated derivative will be made to help identify the proportion of the mixture.

Keywords: norlapachol; lapachol; lapachones; oxime



a - benzeno, rendimento 66%
b - tolueno, rendimento 93%



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e separação dos diastereoisômeros (*R,S*)-1-metil-3-[3-(*aril*)-1,2,4-oxadiazol-5-il] etil 2,3-dideoxi- α -D-eritro-hex-2-enopiranosídeos

Edilma E. Silva*, João R. de Freitas Filho

Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52717-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Este trabalho descreve a síntese dos diastereoisômeros (*R,S*)-1-metil-3-[3-(*aril*)-1,2,4-oxadiazol-5-il] etil 2,3-dideoxi- α -D-eritro-hex-2-enopiranosídeos. Para sintetizar os compostos, em primeiro lugar foi realizado o rearranjo Ferrier envolvendo tri-*O*-acetil-*D*-glucal **1** e álcoois **2a-f** (esquema 1) usando Montmorillonite K-10 como um catalisador. Esta reação forneceu uma mistura diastereoisomérica de **3a-f** e **4a-f**. A hidrólise básica de cada par da mistura diastereoisomérica forneceu os compostos **5a-f** e **6a-f**, os quais foram separados muito cuidadosamente sobre uma coluna de gel de sílica originando todos os diastereoisômeros na forma pura. Todos os compostos foram obtidos com bons rendimentos e caracterizados por dados espectrais (RMN ^1H e de ^{13}C RMN, IV)

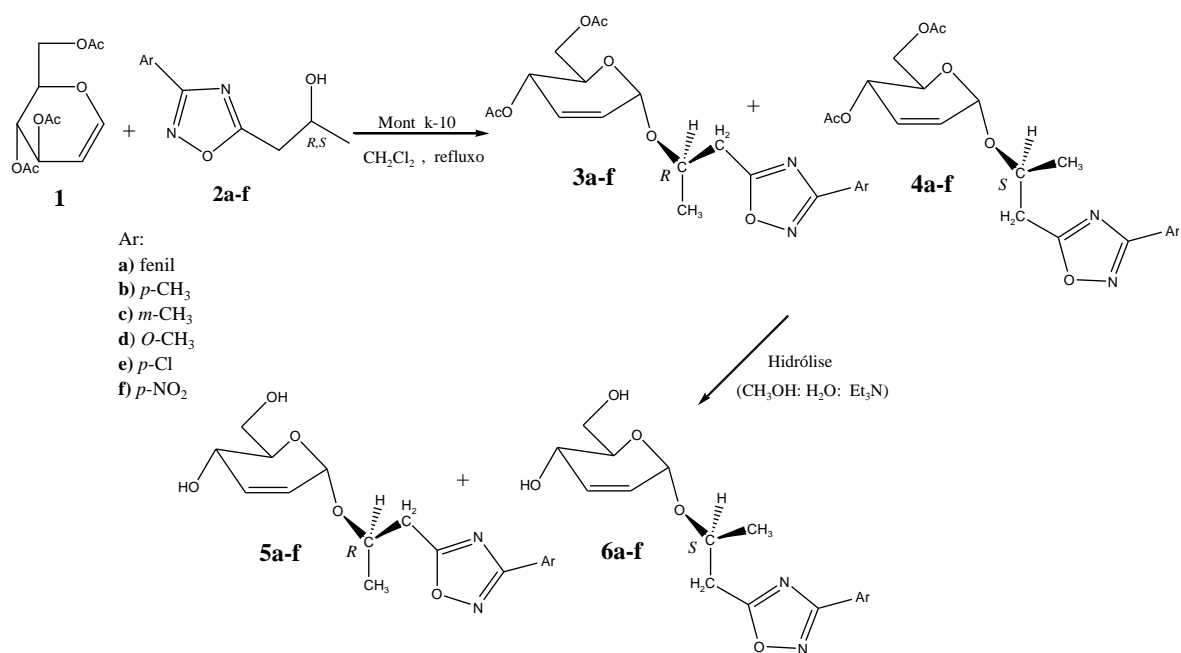
Palavras-Chave: Glicosidação; Rearranjo de Ferrier; diastereoisômeros

Synthesis and separation of diastereoisomers of (*R,S*)-1-methyl-3-[3-(*aryl*)-1,2,4-oxadiazol-5-yl] ethyl 2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosides

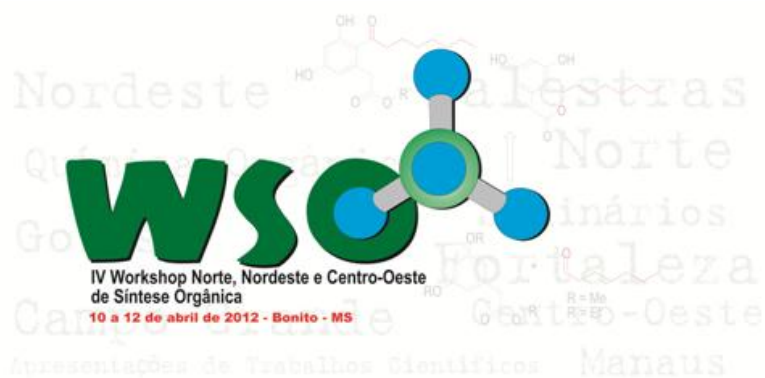
ABSTRACT: This work describes the syntheses of diastereoisomers of (*R,S*)-1-methyl-3-[3-(*aryl*)-1,2,4-oxadiazol-5-yl] ethyl 2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosides. For synthesizing title compounds, first we carried out the Ferrier's rearrangement involving tri-*O*-acetyl-*D*-glucal **1** and alcohols **2a-f** using Montmorillonite K-10 as a catalyst. This reaction gave diastereoisomeric mixture of **3a-e** and **4a-e**. Basic hydrolysis of each pair of diastereoisomeric mixture furnished title compounds **5a-e** and **6a-e**, which were separated very carefully over a silica gel column yielding all diastereoisomers in the pure form. All compounds were obtained in good yield and characterized by spectral data (^1H and ^{13}C NMR, IR).

Keywords: Glycosidation; Ferrier rearrangement; diastereoisomers

* Corresponding author. E-mail: ees.edilma@hotmail.com



Esquema 01: Reação de glicosidação e hidrólise básica



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Estudos sobre o aduto de Diels-Alder de ciclopentadieno e *p*-benzoquinona: biotransformação, determinação de excessos enantioméricos e configuração absoluta

Felicia Megumi Ito, Suély Copini, Felipe Camargo Braga, Dênis Pires de Lima, Adilson Beatriz*

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Fillinto Muller, 1555, Campo Grande, 79074-460, MS, Brazil.

RESUMO: O uso de microrganismos e/ou enzimas isoladas em rotas sintéticas está sendo bastante explorada pelas indústrias e pela comunidade acadêmica. Uma das vantagens da biotransformação numa rota sintética é o controle régio e estereosseletivo, que podem ser alcançados através de reações catalisadas por microrganismos. A biotransformação é um dos métodos eficazes na produção de compostos com alta pureza óptica e no desenvolvimento de rotas eficientes para compostos alvos. A enediona **1** foi biotransformada por *Mucor ramosissimus* obtendo-se o cetó-álcool **(-)-2** com excesso enantiomérico (ee) >99,9% (determinado por RMN ¹H, na presença de [(+)-Eu(hfc)]₃) e seu epímero **(-)-3**. A configuração absoluta do epímero **(-)-3** foi determinada por transformações químicas controladas e por medida de rotação óptica do composto final **4** (Esquema 1), cuja configuração absoluta de seu antípoda **(-)-4** já era conhecida. O fungo *M. ramosissimus* demonstrou ser uma espécie promissora para realizar dessimetração de dicetonas com alta estereosseletividade.

Palavras-Chave: aduto de Diels-Alder; reagente de deslocamento quiral; configuração absoluta, biotransformação

Studies on the Diels-Alder adduct from cyclopentadiene and *p*-benzoquinone: Biotransformation, enantiomeric excess and absolute configuration

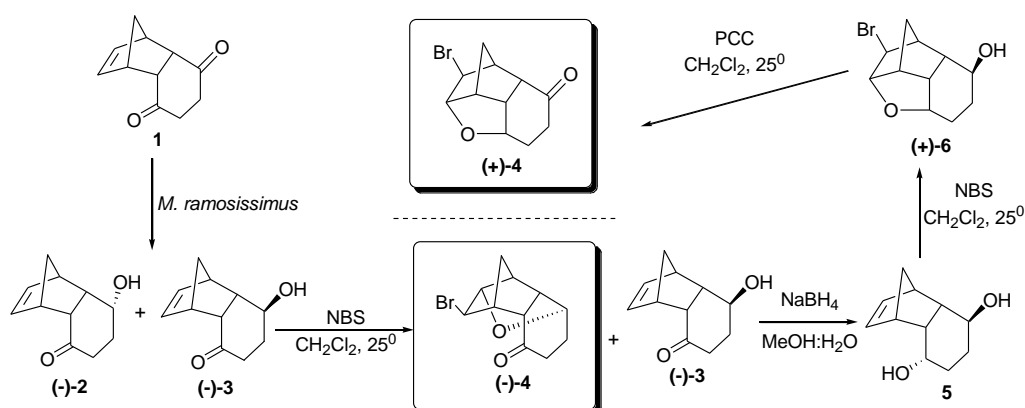
ABSTRACT: The use of microorganisms or isolated enzymes in synthetic routes has been extensively used by industry and academic research. A great advantage of biotransformation in a synthetic route is highly regio- and enantioselective control, which

* Corresponding author. E-mail: adilson.beatriz@ufms.br

can be achieved through microbial catalyzed reaction. Biotransformation is one of the most efficient methods in a production of high purity optical compounds and development of efficient routes for target molecules. Biotransformation by *Mucor ramosissimus* of enedione **1** gave the keto-alcohol **(-)-2** with enantiomeric excess (ee) > 99,9% (determined by ^1H NMR with $[(+)\text{-Eu}(\text{hfc})_3]$) and their epimer **(-)-3**. Determination of the absolute configuration of epimer **(-)-3** was accomplished by controlled reaction and measuring of optical rotation (scheme 1). The fungus *M. ramosissimus* is a promising species to perform desymmetrization of diketones with high enantioselectivity.

Keywords: Diels-Alder adduct; chiral shift reagent; absolute configuration; biotransformation

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e avaliação da atividade citotóxica de derivados 2,3-diino-1,4-naftoquinonas

Mauro G. da Silva^{a*}, Tania M. S. Silva^a, Celso de A. Camara^a, Anderson C. S. Feitosa^b,
Claudia do Ó Pessoa^b

^aDepartamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52717-900, Recife, PE, Brazil.

^bLaboratório de Oncologia Experimental, Universidade Federal do Ceará, R. Coronel Nunes de Melo, 1127, 60431-970, Fortaleza, CE, Brazil.

RESUMO: No presente trabalho foram sintetizados dez derivados 2,3-diino-1,4-naftoquinonas (**3a-j**), empregando a reação de acoplamento de Sonogashira entre o 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona (**2**) e diversos alquinos terminais funcionalizados, utilizando um complexo catalítico de paládio (II) e CuI. Entre os alquinos estão o fenilacetileno, o 4-metoxifenilacetileno, o 2-metil-3-butin-2-ol, o 1-etinil-1-cicloexanol, o 4-pentin-2-ol, o 4-pentin-1-ol, o 1-pentino, o 1-hexino, o 1-octino e o 1-decino. Os rendimentos dos produtos obtidos variaram entre 15-55%. Os enediinos que possuem grupos hidroxilas presentes em suas estruturas, como o 2,3-di(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-il)-, o 2,3-di[(1-hidroxicicloexil) etinil] e o 2,3-di(5-hidroxipent-1-il)-1,4-naftoquinona, foram submetidos à reação de acetilação utilizando anidrido acético e argila montmorillonita K-10 em ultrassom, obtendo assim, três novos derivados enediinos (**3c'**, **d'** e **f'**) com rendimentos que variaram de 56-71%. Os compostos obtidos foram todos caracterizados por espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C, LC-MS e IV. Estes compostos contendo o núcleo 1,4-naftoquinona e substituintes acetilênicos no anel quinônico formam um sistema enediino (Z-3-eno-1,5-diino) altamente reativo, possivelmente sujeito a cicloaromatização de Bergman, com potencial atividade antitumoral. Os enediinos foram submetidos à avaliação do potencial citotóxico em três linhagens de células tumorais, OVCAR-8 (adenocarcinoma de ovário – humano), PC-3M (carcinoma de próstata metastático – humano), NCI-H358M (carcinoma bronquioalveolar de pulmão – humano), apresentando, no geral, resultados satisfatórios para inibição do crescimento celular. O composto 2,3-di(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)-1,4-naftoquinona (**3c**) se destacou dentre as substâncias analisadas por apresentar menor CI₅₀ (< 2 µg/mL) para as três linhagens de células testadas, o que o caracteriza como potente agente citotóxico.

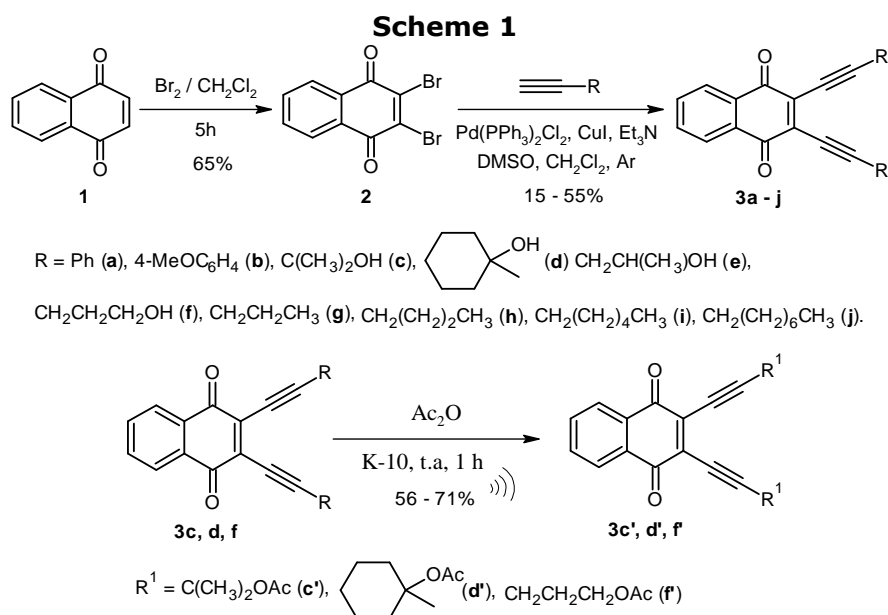
Palavras-Chave: 2,3-diino-1,4-naftoquinona; Sonogashira; antitumoral, cicloaromatização de Bergman

Synthesis and evaluation of cytotoxic activity derived 2,3-diyne-1,4-naphthoquinones

* Corresponding author. E-mail: Mauro.gomes@pqg.ufrpe.br

ABSTRACT: In the present study ten 2,3-diyne-1,4-naphthoquinone derivatives (**3a-j**) were synthesized by Sonogashira coupling reaction between the 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone (**2**) and several functionalized terminal alkynes using a catalytic complex of palladium (II) and CuI. Alkynes are among phenylacetylene, 1-ethyl-4-methoxybenzene, 2-methyl-3-butyn-2-ol, 1-ethynyl-1-cyclohexanol, 4-pentyn-2-ol, 4-pentyn-1-ol, 1-pentyne, 1-hexyne, 1-decyne and 1-octyne. The yields of products obtained ranged 15 to 55%. The enediynes having hydroxyl groups, in their structures such as 2,3-di(3-hydroxy-3-methylbut-1-in-1-yl)-, 2,3-di[(1-hydroxycyclohexyl)ethynyl]- and 2,3-di(5-hydroxypent-1-yl)-1,4-naphthoquinone were subjected to acetylation reaction using acetic anhydride and montmorillonite clay K-10 under sonication, thereby obtaining three new enediyne derivatives (**3c'**, **d'** and **f'**) with yields ranging from 56 to 71%. The compounds were all characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, IR and MS-LC. These compounds containing the 1,4-naphthoquinone nucleus and acetylenic substituents in the quinonoid ring form a enediyne system (Z-3-ene-1,5-diyne) highly reactive, possibly subject to Bergman cycloaromatization, with potential antitumor activity. The enediynes underwent evaluation of the cytotoxic potential against three tumor cell lines, OVCAR-8 (ovarian adenocarcinoma - human), PC-3M (metastatic prostate cancer - human), NCI-H358M (bronchoalveolar lung carcinoma - human), presenting, in general, satisfactory results for inhibition of cell growth. The compound 2,3-di(3-hydroxy-3-methylbut-1-in-yl)-1,4-naphthoquinone (**3c**) where said among the substances analyzed by presenting a lower IC_{50} ($< 2 \mu\text{g/mL}$) for three cell lines tested, which is characterized as a potent cytotoxic agent.

Keywords: 2,3-diyne-1,4-naphthoquinone, antitumor, Bergman cycloaromatization



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Efeitos da substituição de aminoácidos, por síntese química, na conformação e na atividade de peptídeos antimicrobianos

Regina C. Adão, Victor Hugo O. Munhoz, Bianca Matos Oliveira Mendes, Jarbas M. Resende, Dorila Piló-Veloso

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil.

RESUMO: Peptídeos antimicrobianos naturais constituem um variado grupo de moléculas que normalmente contêm de 12 a 50 resíduos de aminoácidos, sendo produzidos por microorganismos, plantas e animais. A partir da descoberta de que são letais para bactérias, inibindo o crescimento de microorganismos invasores, e estão relacionados aos mecanismos de defesa natural e adaptada, a investigação dessas biomoléculas tornou-se um campo emergente, tendo já sido identificados, nas últimas três décadas, mais de 1800 peptídeos antimicrobianos naturais. Eles representam potencialmente uma nova geração de agentes antibióticos e antimicrobianos, sendo a principal motivação para o seu uso terapêutico o fato de apresentarem amplo espectro de atividade tanto contra a maioria das bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, quanto contra fungos e uma variedade de vírus. Uma classe importante destas moléculas é encontrada em anfíbios, especificamente em anuros, dos quais já foi isolada uma série de peptídeos com sequências e estruturas diversificadas, incluindo peptídeos lineares e diméricos. Neste trabalho foram sintetizadas as cadeias monoméricas (CH1 e CH2) do peptídeo antimicrobiano heterodimérico *distinctina*, isolado, em 1999, do anuro *Phyllomedusa distincta*, bem como as dos monômeros mutantes CH1-S e CH2-S e a *distinctina*. A *distinctina* é um peptídeo constituído de duas cadeias de sequências diferentes (Tabela 1) que se unem por uma ligação dissulfeto, a partir de um resíduo de cisteína, formando o heterodímero. Com o objetivo de investigar os efeitos na atividade biológica da substituição de aminoácidos nas cadeias peptídicas normais CH1 e CH2, estas foram sintetizadas assim como as análogas respectivas (CH1-S e CH2-S), nas quais os resíduos de cisteína (Fig.1 a) foram substituídos por um resíduo de serina (Fig. 1 b). As novas cadeias foram denominadas mutantes. A síntese foi efetuada em fase sólida, utilizando-se a estratégia Fmoc. A *distinctina* foi obtida pelo acoplamento de CH1 e CH2, via reação de oxidação pelo ar dos resíduos de cisteína. Os resultados da purificação por CLAE evidenciaram diferentes tempos de retenção das cadeias normais e mutantes. Na interação com membranas biomiméticas, analisada por ITC, CH1, CH2 e a *distinctina* apresentaram comportamentos diferentes. Os resultados obtidos sugerem que o mecanismo de ação desses peptídeos antimicrobianos sobre membranas bacterianas está

intrinsecamente relacionado à sua composição em aminoácidos e à sua conformação estrutural, o que está em concordância com os mecanismos propostos na literatura.

Palavras chave: *peptídeo, heterodímero, síntese, Fmoc, cisteína, serina*

Effects of the substitution of amino acid residues, through chemical synthesis, on the conformation and activity of antimicrobial peptides

ABSTRACT: *Antimicrobial peptides make up an assorted group of molecules which contain from 12 to 50 amino acid residues and which may be produced by microorganisms, plants and animals. From the discovery that these biomolecules are lethal to bacteria, inhibiting the pathogenic organism's growth, and are also related to innate and adapted defense mechanisms, the investigation of such molecules came to be an emergent research field, in which more than 1800 antimicrobial peptides have so far been discovered throughout the last three decades. These molecules are potential representatives of a new generation of antibiotic agents and the main motivation for such use is their activity against a wide variety of pathogens, including Gram-positive and Gram-negative bacteria as well as fungi and viruses. An important class of comprising some of these peptides may be found in anurans, from which it has been isolated, a considerable number of antimicrobial peptides with diverse sequences and structures, including linear and dimeric ones. In this work monomeric chains (CH1 e CH2) of the heterodimeric antimicrobial peptide distinctin (isolated in 1999 from *Phyllomedusa distincta* anurans), as well as its mutated monomers (CH1-S and CH2-S) and the heterodimer itself were synthesized. The distinctin is the peptide with two chains of different sequences (Table 1) bound each other by disulfide bond from the cystein residues constituting the heterodimer. To investigate the effects on the biological activity by amino acids substitution at normal distinctin CH1 and CH2 chains, both were synthesized as well as their similar chains (CH1-S and CH2-S) in which the cystein (Fig.1 a) residues of each chain were changed by serin residues (Fig. 1 b). The new chains were named mutants. The synthesis was carried out in solid phase, using Fmoc strategy. The heterodimer distinctin was obtained from CH1 and CH2 chains coupling through cystein residues air oxidation. The results from HPLC purification of the peptides showed different retention times of the normal and mutants chains. In the interaction with biomimetic membranes analyzed by ITC, the CH1, CH2, and distinctin showed unlike behavior. The set of results suggest that the action mechanism of these antimicrobial peptides on the bacterial membrane is intrinsically related with the amino acids sequence and the structural conformation, according to the mechanisms proposed in the literature.*

Keywords: *peptides; synthesis; Fmoc; cysteine; serin*

Tabela 1

Monômero	Sequência*
CH 1	H-ENREVPPGFTALIKTLR CK II-NH ₂
CH 2	H-NLVSGLIEARKYLEQLHRK LKNC KV-NH ₂

*Monômeros da distinctina. *Os resíduos em negrito representam as posições da cisteína: resíduo-19 na cadeia CH1 e resíduo-45 na cadeia CH2 da distinctina. O grupo NH₂ representa a amidação do grupamento C-terminal.*

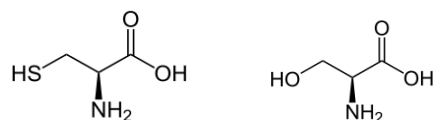
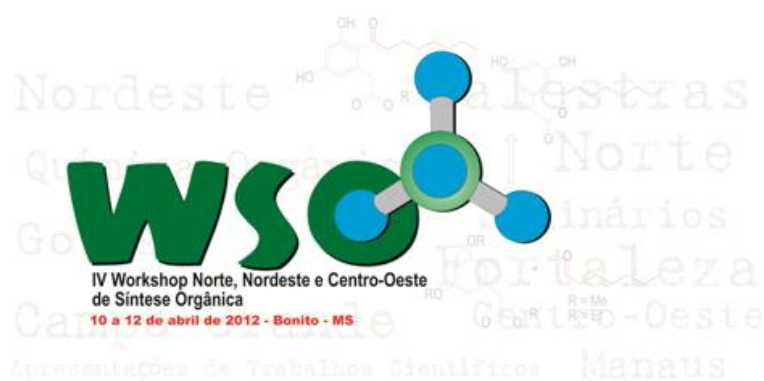


Figura 1. Estruturas da cisteína (a) e serina (b).

CAPES, CNPq, FAPEMIG



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de derivados de 2-(4-aminometil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-1,4-naftoquinona

Wagner de O. Valença, Mauro G. da Silva*, Celso A. Camara, Ronaldo N. de Oliveira

Departamento de Ciências Moleculares, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, 52171-900, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Neste trabalho, foram sintetizados 18 compostos novos baseados na estrutura de 1H-1,2,3-triazóis-1,4-naftoquinônicos via reação Cu-AAC "Cu-catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition" (**Esquema 1**). Os compostos (**2-7**)(a-c) foram obtidos em rendimentos de moderados a bons (47-99%). Duas metodologias foram utilizadas para obter os derivados da 2-(4-aminometil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-1,4-naftoquinona. Primeiramente, usamos o método A (CH₃CN/CuI/t.a./20h), mas alguns compostos apresentaram moderados rendimentos de 43-60%. Felizmente, quando aplicamos o Método B (DMF/Et₃N/ultrassom), foram obtidos rendimentos entre 78 e 92%.

Palavras-Chave: 1,2,3-triazol; 2-aminometil; 1,4-naftoquinona; cicloadição

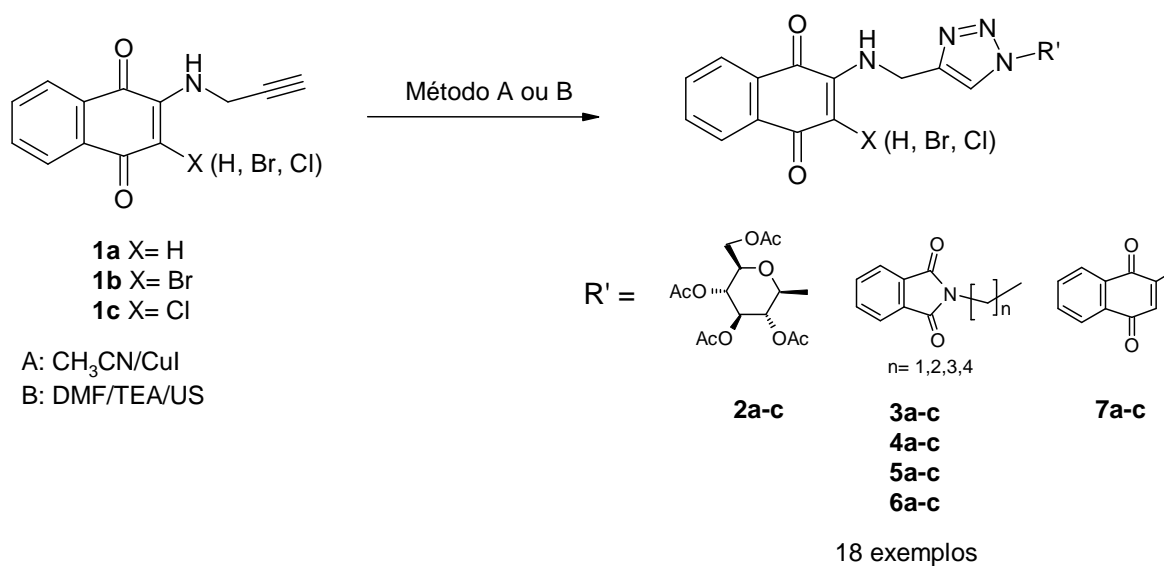
Synthesis of 2-(4-Aminomethyl-1H-1,2,3-Triazole-1-yl)-1,4-Naphthoquinone Derivatives

ABSTRACT: In this work, were synthesized 18 new compounds based on 1H-1,2,3-triazole-1,4-naphthoquinones via Cu-AAC (Cu-catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition) reaction. The compounds (**2-7**)(a-c) were obtained in moderate-to-good yields (43-99%). Two methodologies were employed to obtain 2-(4-aminomethyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-1,4-naphthoquinone derivatives. Firstly, we using the Method A (CH₃CN/CuI/r.t./20h), but some compounds presented moderate yields of 43-60%. Fortunately, when we applied the Method B (DMF/Et₃N/ultrasound), were obtained yields between 78 and 92%.

Keywords: 1,2,3-triazole; 2-aminomethyl; 1,4-naphthoquinone; cycloaddition

* Corresponding author. E-mail: wagnerufrpe@hotmail.com

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e avaliação da atividade anti-Leishmania de análogos isoxazólicos derivados das neolignanas grandisina e veraguensina

Ozildéia Soares^a, Maria Letícia. F. Silva^a, João Vitor D. Martins^a, Gabriela R. Hurtado^a, Luiz H. Viana^{a*} e Adriano C. M. Baroni^{a*}

^aLaboratório de Química Farmacêutica, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária s/n, Campo Grande, 79070-900, Mato Grosso do Sul, MS, Brazil.

RESUMO: Utilizando o conceito de bioisosterismo, novos análogos isoxazólicos foram planejados a partir da modificação molecular das neolignanas grandisina e veraguensina as quais possuem um grupamento furânico que é um bioisótero de anéis isoxazólicos. Visando a obtenção de compostos mais potentes, e melhores características físico-químicas, nosso grupo de pesquisa sintetizou seis análogos isoxazólicos neolignânicos. Foram realizadas reações de cicloadição 1,3-dipolar entre cloro oximas e acetilenos terminais previamente sintetizados. O sistema reacional $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Ascorbato de Sódio/ KHCO_3 , CH_2Cl_2 /THF foi utilizado e, sob esta condição foram obtidos seis análogos isoxazólicos com rendimentos que variaram de 71 % a 90 %. Os compostos foram encaminhados para teste de atividade anti-Leishmania e anti-tripanosoma.

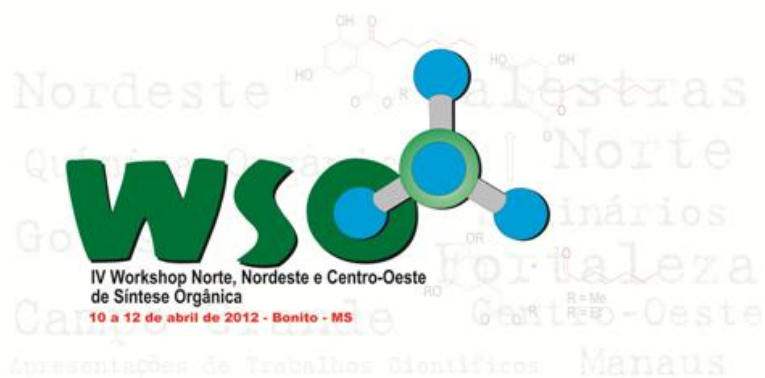
Palavras-Chave: bioisosterismo; análogos isoxazólicos; atividade anti-Leishmania

Synthesis and evaluation of anti-leishmania activity of analogs isoxazoles derivatives of grandisin and veraguensin neolignans

ABSTRACT: Using the concept of bioisosterismo, the new analogs isoxazole were designed from the molecular modification of grandisin and veraguensin neolignans, which have a grouping that is a furan ring bioisótero isoxazole. In order to obtain more potent compounds, and better physical and chemical characteristics, our research group synthesized six analogues isoxazole neolignans. These reactions were performed of 1,3-dipolar cycloaddition between oximes chlorine and terminal acetylenes previously synthesized. The reaction system $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /Ascorbate Sodium / KHCO_3 , CH_2Cl_2 /THF was used, and under this condition were obtained isoxazole six analogues with yields ranging from 71% To 90%. The compounds were sent for testing anti-Leishmania activity and anti-trypanosome.

Keywords: bioisosterism; isoxazole analogs; anti-leishmania.

* Corresponding author. E-mail: ozildeia@hotmail.com



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Reduções estereosseletivas de chalconas utilizando biocatalisador – *Daucus carota*

Wender A. Silva^{a*}, Lennine R. Melo^a, Júlia G. B. Pedreira^a, Guilherme R. Oliveira^b

^aInstituto de Química, Universidade de Brasília, LaPSCA – Laboratório de Planejamento e Síntese de Compostos Ativos, Capus Darcy Ribeiro, CEP 70904-970, Brasília, DF.

^bInstituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Laboratório de Química Orgânica, C.P. 131, CEP 74001-970, Goiânia – GO

RESUMO: *Biocatálise é uma importante área no que tange a síntese orgânica, onde dos seus inúmeros recursos pode se utilizar a indução estereosseletiva para a síntese de importantes intermediários farmacêuticos e de vários produtos disponíveis comercialmente. No entanto, catalisadores que induzam assimetria não estão a disposição de todos, devido ao seu alto custo e a limitações reacionais. Estudos recentes indicam o uso de vegetais disponíveis em nosso dia a dia como uma alternativa em algumas reduções estereosseletivas com importantes implicações econômicas e ecológicas. A partir do composto 1 previamente sintetizado foi realizado estudo metodológico, visando redução estereosseletiva a seu respectivo álcool saturado, com intuito de utilizá-lo posteriormente como building block na síntese de compostos com potencial atividade a partir de uma metodologia eficiente e convergente.*

Palavras-Chave: *reduções racêmicas; micro-ondas; imunossuppressores*

Stereoselective reductions of chalcones using biocatalyst – *Daurus carota*

ABSTRACT: *Biocatalysis is an important area in terms the organic synthesis, where many of its features can be used to induce stereoselective synthesis of important pharmaceutical intermediates and several commercially available products. However, catalysts to induce asymmetry are not available to all, due to its high cost and reactions restrictions. Recent studies indicate that the use of vegetables available in our everyday can be an alternative to investigate its effectiveness in some stereoselective reduction with economic important and ecological implications. From the previously synthesized compound 1 was carried out methodological study aimed stereoselective reduction to its respective alcohol saturated with the intention of using it as a building block in the synthesis of compounds with activity from an methodology efficient and convergent.*

* Corresponding author. E-mail: wender@unb.br

Keywords: *racemic reductions; microwave; immunosuppressant.*



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Reduções racêmicas assistidas por microondas de intermediários de potenciais imunossupressores

Wender A. Silva^{a*}, João V. Silva^a, Larissa G. Maciel^a, Lennine R. Melo^a, Júlia G. B. Pedreira^a, Guilherme R. Oliveira^b

^aInstituto de Química, Universidade de Brasília, LaPSCA – Laboratório de Planejamento e Síntese de Compostos Ativos, Capus Darcy Ribeiro, CEP 70904-970, Brasília, DF.

^bInstituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Laboratório de Química Orgânica, C.P. 131, CEP 74001-970, Goiânia – GO

RESUMO: Imunossupressores são fármacos que diminuem a resposta imunológica, sendo importantes no tratamento de doenças autoimunes e como atenuadores de rejeição em transplantes de órgãos, do ponto de vista estrutural geralmente possuem alta complexidade. Dentro desse contexto se torna indispensáveis simplificações estruturais, novas moléculas são propostas com potencial ação, onde em uma etapa se faz necessário a redução de um sistema α,β -insaturado, especificamente chalcona, ao seu respectivo álcool saturado. Para isso, uma nova metodologia foi desenvolvida assistida por microondas, sendo posteriormente o álcool formado acoplado a outros fragmentos para síntese total dos novos compostos.

Palavras-Chave: Reduções Racêmicas; Microondas, Imunossupressores.

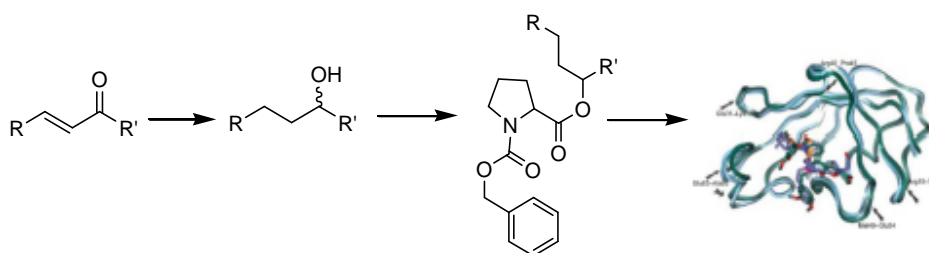
Microwave – assisted reduction of racemic intermediates potential immunosuppressant

ABSTRACT: Immunosuppressant are drugs that reduce the immune response, as important in the treatment of autoimmune diseases and rejection attenuators in organ transplants, the structural point of view generally have a high complexity. Within this context it is indispensable structural simplifications, new molecules are proposed with potential action on a stage is a necessary, reduction system α,β -unsaturated specifically, chalcone, to their respective alcohol saturated. Therefore, a new method was developed for microwave assisted subsequently coupling to other fragments to the total synthesis of the novel compounds.

Keywords: racemic reductions; microwave; immunosuppressant

* Corresponding author. E-mail: wender@unb.br

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Estudo sintético de algumas beta-aminocetonas empregando a tiazolidina como catalisador

Érica Cristina da Silva, Ana Claudia da S. Lima, Paula Vanessa de S. Rizzo, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis de Campos Domingues

Laboratório de Materiais Híbridos-LMH, Universidade Federal da Grande Dourados-UFGD, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia-FACET. P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil.

RESUMO: A reação de Mannich é uma das reações mais utilizadas em química orgânica. Nesta reação há a inserção de um grupo aminometila na posição α ao grupamento carbonila. Tal reação possui inúmeras aplicações em química orgânica na síntese de produtos com interesse biológico, como analgésicos e antibióticos. Para que haja a formação das bases de Mannich muitas vezes é necessária a presença de um catalisador, e com essa finalidade propôs a utilização das tiazolidinas. As tiazolidinas são compostos cíclicos de cinco membros que contém na posição 1 o átomo de enxofre e na posição 3 o átomo de nitrogênio. Todas as reações foram executadas à temperatura ambiente envolvendo a ciclopentanona, o formaldeído e várias aminas (anilina, *p*-cloroanilina e *p*-toluidina) (Esquema 1). Os produtos de interesse foram obtidos a contento e suas estruturas confirmadas através de metodologias espectrométricas.

Palavras-Chave: reações de Mannich; tiazolidinas; cálculos teóricos

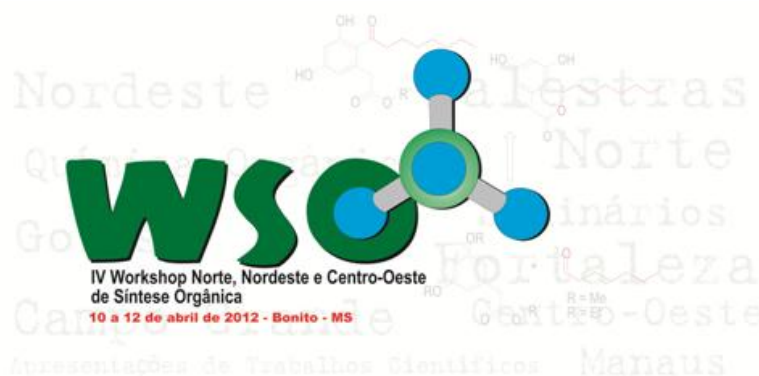
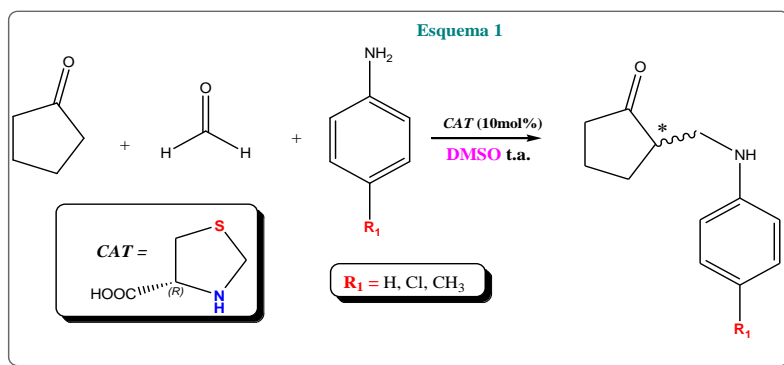
Sinthetic study of some beta-aminoketones using thiazolidine as catalyst

ABSTRACT: Mannich reaction is one of the most widely used in organic chemistry. In this reaction, there is a insertion of a aminomethyl group on the α position to the carbonyl group. Such reaction has numerous applying in organic chemistry in the synthesis of product with biological interest, such as analgesics and antibiotics. To form the Mannich's bases a catalyst is needed and, with this purpose, the thiazolidines were used. Thiazolidines are cyclic compounds of five members which contain on the position 1 the sulphur atom and on the position 3 the nitrogen one. All the reactions were carried out at room temperature involving cyclopentanone, formaldehyde and various imines (aniline, *p*-chloroaniline and *p*-toluidine) (Scheme 1). The products of interest were satisfactorily obtained and their structures were confirmed through spectrometric methodologies.

* Corresponding author. E-mail: erica_quimica@hotmail.com

Keywords: Mannich reactions, thiazolidines, theoretical calculations

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Sililaril triflatos na formação de arinos com aplicação na preparação de derivados de *N,N*-diarilaminoácidos

Danilo Y. Albuquerque^a, Irlon M. Ferreira^a e Cristiano Raminelli^{b*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS.

^bDepartamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP.

RESUMO: Por meio deste trabalho estamos dando continuidade à nossa pesquisa envolvendo a formação de arinos a partir de 2-(trimetilsilil)aril triflatos, sob condições reacionais relativamente brandas. Desta maneira, ésteres de aminoácidos estão sendo submetidos à reação com 2-(trimetilsilil)aril triflatos, fazendo uso de fluoreto de céσιο em acetonitrila a 80°C por 24 h, resultando na formação de derivados de *N,N*-diarilaminoácidos, importantes intermediários quirais na construção de peptídeos e fármacos.

Palavras-Chave: química de benzino; sililaril triflatos; aminoácidos não naturais

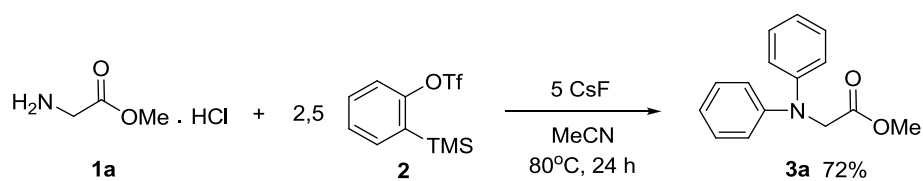
Silylaryl triflates in the formation of arynes with application in the preparation of *N,N*-diaryl amino acid derivatives

ABSTRACT: Through this work we are developing our research involving the formation of arynes from 2-(trimethylsilyl)aryl triflates, under relatively mild reaction conditions. Thus, esters of amino acids are being subjected to the reaction with 2-(trimethylsilyl)aryl triflates, using cesium fluoride in acetonitrile at 80°C for 24 h, resulting in the formation of *N,N*-diaryl amino acid derivatives, important chiral intermediates in the construction of peptides and drugs.

Keywords: benzyne chemistry; silylaryl triflates; unnatural amino acids

* Corresponding author. E-mail: raminelli@unifesp.br

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de poliacrilamida em solução aquosa: solubilidade

Daniela T. Valente* e Alcino P. de Aguiar

Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RESUMO: A síntese da poliacrilamida em solução aquosa foi avaliada quanto à sua solubilidade em água. As reações foram realizadas utilizando o monômero acrilamida, o solvente e o iniciador ($K_2S_2O_8$), com o sistema sob agitação magnética e aquecimento (60°C) por 4 horas. Os ensaios sempre respeitaram a solubilidade da acrilamida em água, sendo utilizadas proporções bem inferiores ao limite de solubilidade. Entretanto, a reação não foi promissora quando se adotou a água como único solvente, pois, conforme o polímero era formado ocorria a gelatinização do meio. Para contornar esta situação foi adotada uma mistura água/etanol, que foram testadas as seguintes proporções: 90/10; 80/20; 70/30; 60/40, respectivamente. Somente foi alcançado êxito na razão água/etanol de 60/40, onde o polímero formado apresentava-se solúvel ao término da reação. A poliacrilamida obtida foi purificada por precipitação em acetona, solubilização em água e reprecipitação em metanol, com rendimento de 98%. A caracterização da reação se fez por FTIR, na qual identificou o desaparecimento das bandas 986 , 960 e 840 cm^{-1} do grupo vinílico terminal próprio do monômero acrilamida. Assim como observado a presença da banda em 732 cm^{-1} referente deformação angular de cadeia, $-(\text{CH}_2)_n-$ para $n > 3$. A poliacrilamida obtida é objeto de futuros estudos de modificação e aplicabilidade em quelação.

Palavras-chave: polimerização em solução; poliacrilamida; solubilidade

Synthesis of polyacrylamide in aqueous solution: solubility

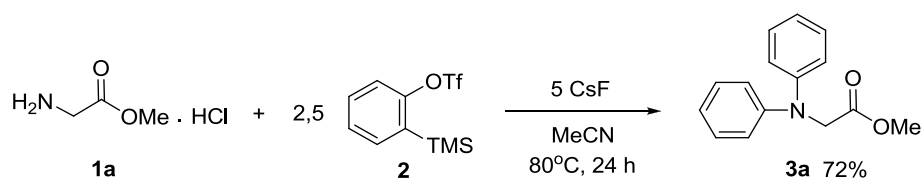
ABSTRACT: The synthesis of aqueous polyacrylamide solution was evaluated for its solubility in water. The reactions were performed using the acrylamide monomer, solvent and initiator ($K_2S_2O_8$), with the system under magnetic stirring and heating (60°C) for 4 hours. The assays have been made in proportions below of the acrylamide solubility limit. However, using only water as solvent the reaction was not promising. This is because as the polymer forming it was occurring the medium gelatinization. To overcome this situation used was a mixture water/ethanol in the following proportions: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, respectively. Nevertheless, only achieved success in water/ethanol

* Corresponding author. E-mail: danielatvalente@yahoo.com.br

60/40, where the polymer had formed was soluble at the end of the reaction. The polyacrylamide obtained was purified by precipitation in acetone, and subsequent dissolution in water and reprecipitation in methanol, with 98% yield. The characterization of the reaction was done by FTIR, identified in which the disappearance of the bands 986, 960 and 840 cm^{-1} of the own terminal vinyl group of the acrylamide monomer. Moreover, was observed the presence of the band at 732 cm^{-1} related angular deformation of chain, $-(\text{CH}_2)_n-$ for $n > 3$. The polyacrylamide obtained is the subject of future studies of modification and in chelation applicability.

Keywords: solution polymerization; polyacrylamide; solubility

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese limpa de 1-tiocarbamoil-3-(2-hidroxifenil)-5-aryl-4,5-diidro-1H-pirazóis promovida por ultrassom

Israel Leite Bogarim Jr., Gleison Antônio Casagrande, Lucas Pizzuti*

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rod. Dourados-Itahum, Km 12, 79804-970, Dourados, MS, Brazil.

RESUMO: Várias evidências têm mostrado que pirazóis e derivados apresentam uma grande variedade de atividades biológicas e farmacológicas importantes. Recentemente, descrevemos a síntese de diversos compostos heterocíclicos sob condições não-convencionais de reação, tais como micro-ondas e ultrassom. Em particular, o efeito do ultrassom tem desempenhado um papel importante em processos químicos, especialmente nos casos em que os métodos clássicos requerem condições drásticas e tempos de reação prolongados. Estas observações e o interesse na síntese limpa de compostos heterocíclicos nos motivou a utilizar o ultrassom na preparação de 1-tiocarbamoil-3-(2-hidroxifenil)-5-aryl-4,5-diidro-1H-pirazóis. A melhor condição encontrada para preparar os pirazóis (**5a-c**) foi quando dois equivalentes de KOH e tiosemicarbazida e um equivalente da chalcona/flavanona (**3,4a-c**) foi sonicada por 30 minutos, formando os produtos desejados em bons rendimentos (Esquema). Portanto, desenvolvemos uma condição branda e ambientalmente correta promovida por ultrassom para a preparação dos pirazóis. Entre as vantagens do método destacamos: (i) a reação é de fácil execução; (ii) os produtos são isolados em bons rendimentos (61-76%); (iii) o "work-up" é bastante simples e (iv) o tempo de reação é curto (30 min).

Palavras-Chave: 4,5-diidro-1H-pirazóis; ultrassom; chalconas; flavanonas; ciclocondensações [3+2]; heterociclos.

Ultrasound-promoted clean synthesis of 1-thiocarbamoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles

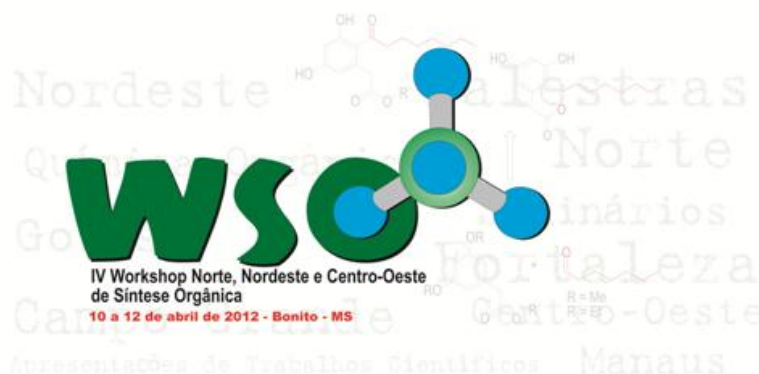
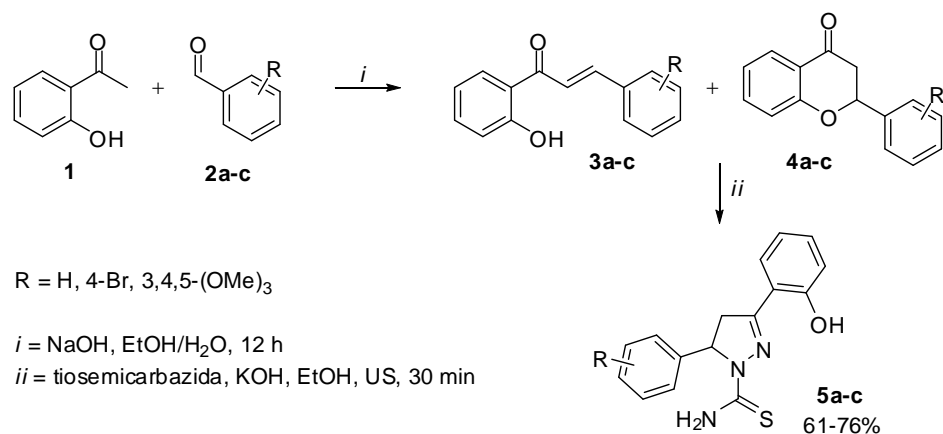
ABSTRACT: Increasing evidence suggest that pyrazoles and derivatives possess a broad spectrum of important biological and pharmaceutical activities. In recent years, we described the synthesis of many heterocycles by non-traditional conditions, such as microwaves and ultrasound. In particular, the beneficial effects of ultrasonic irradiation

* Corresponding author. E-mail: lucaspizzuti@ufgd.edu.br

are playing an increasing role in process chemistry, especially in cases where classical methods require drastic conditions or prolonged reaction times. These observations and our interest in clean production of heterocyclic compounds prompted us to apply ultrasound in the preparation of 1-thiocarbamoyl-3-(2-hydroxyphenyl)-5-aryl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles. The best condition for preparing the target pyrazoles (**5a-c**) was achieved when two equivalents of both KOH and thiosemicarbazide and 1 equivalent of the chalcones/flavanones (**3,4a-c**) were sonicated for 30 minutes, affording the desired pure product in good yield (Scheme). In conclusion, we have developed a mild, convenient and environmentally friendly protocol for the preparation of target compounds under ultrasonic irradiation. Significant advantages of the method include the fact that: (i) the reaction is simple to execute; (ii) the products are isolated in good yields (61-76%); (iii) the work-up is very simple and (iv) the reaction time is short (30 min).

Keywords: 4,5-dihydro-1H-pyrazoles; ultrasound; chalcones; flavanones; [3+2] cyclocondensations; heterocycles.

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de flavonas pela oxidação de 2'-hidroxichalconas e flavanonas usando I₂/DMSO promovida por ultrassom

Paulo César Evaristo Milane^a, Irlon Maciel Ferreira^b, Lucas Pizzuti^{a*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rod. Dourados-Itahum, Km 12, 79804-970, Dourados, MS, Brasil.

^bUniversidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO: As flavonas constituem uma grande classe de produtos de origem natural que apresentam uma extensa gama de atividades biológicas. Dentre vários métodos, as flavonas têm sido sintetizadas pela oxidação de 2'-hidroxichalconas e flavanonas. Muitos desses métodos oxidativos apresentam limitações, uma vez que utilizam reagentes tóxicos. Além disso, esses procedimentos requerem tempos de reação prolongados e altas temperaturas. A demanda por métodos mais limpos e eficientes nos motivou a explorar um sistema I₂/DMSO combinado com irradiação ultrassônica para preparar flavonas. Inicialmente, preparamos uma série de 2'-hidroxichalconas (**3a-c**) e flavanonas (**4a-c**) pela condensação de 2'-hidroxiacetofenona (**1**) com aldeídos aromáticos (**2a-c**). A mistura obtida foi então submetida à condição de oxidação mostrada acima para formar as flavonas (**5a-c**) após 60 min de sonicação. Os produtos foram purificados em coluna cromatográfica de sílica-gel (hexano/ACOEt (9:1)) para dar 86-98% de rendimento.

Palavras-Chave: flavonas; ultrassom; 2'-hidroxichalconas; flavanonas; oxidação

Ultrasound-promoted synthesis of flavones by oxidation of 2'-hydroxychalcones and flavanones using I₂/DMSO

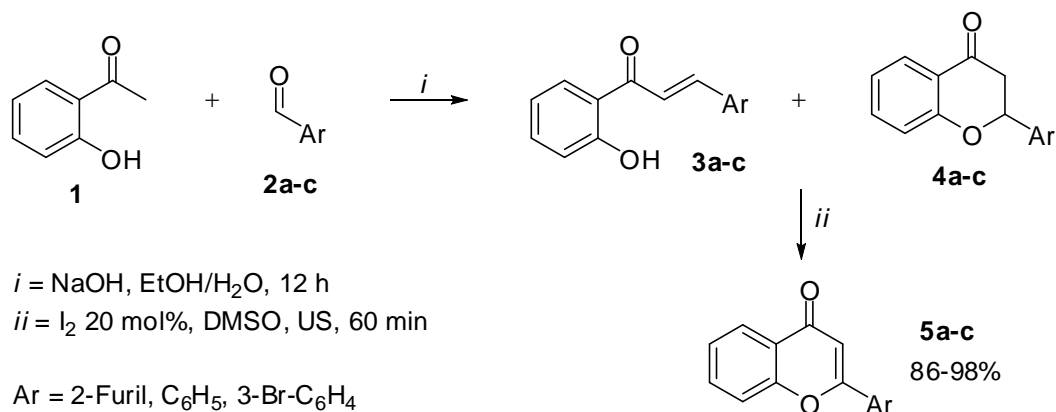
ABSTRACT: Flavones constitute a large class of natural products with a broad range of biological activities. Among various methods, flavones have been synthesized by the oxidation of 2'-hydroxychalcones and flavanones. Most of these oxidative methods are of limited use since toxic reagents are used. Furthermore, these procedures require prolonged reaction times and high temperatures. The demand for cleaner and efficient methods led us to explore a new system to prepare flavones using I₂/DMSO and ultrasonic irradiation as a reaction promoter. Initially, we prepared a series of 2'-hydroxychalcones (**3a-c**) and flavanones (**4a-c**) by the condensation of 2'-

* Corresponding author. E-mail: lucaspizzuti@ufgd.edu.br

hydroxyacetophenone (**1**) with aromatic aldehydes (**2a-c**). The obtained mixture was then subjected to the oxidation condition shown above to furnish the target flavones (**5a-c**) after sonication during 60 min. The products were purified using silica-gel column chromatography (hexane/AcOEt (9:1)) to give 86-98% of yields.

Keywords: flavones; ultrasound; 2'-hydroxychalcones; flavanones; oxidation.

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de pirrolidin-2-onas em meio aquoso promovida por ultrassom

Márcia Silvana Freire Franco^a, Alex Fabiani Claro Flores^b, Lucas Pizzuti^{a,*}

^aFaculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rod. Dourados-Itahum, Km 12, 79804-970, Dourados, MS, Brazil.

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

RESUMO: Pirrolidin-2-onas têm recebido considerável atenção devido à sua atividade no SNC como drogas nootrópicas. Paralelamente, a procura por processos ambientalmente sustentáveis tem guiado o planejamento das ações da síntese orgânica. Neste sentido, o uso do ultrassom para acelerar reações orgânicas têm se apresentado como importante via para alcançar os objetivos de minimização de resíduos e redução no consumo de energia. Em um trabalho recente, demonstramos a síntese de diversas pirrolidin-2-onas em condições clássicas de reação. Neste trabalho, apresentamos os resultados da preparação via sonoquímica de uma série de 1-(aril)-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropilideno)pirrolidin-2-onas usando água como um solvente verde e tempos de reação curtos. Os produtos desejados (**3a-h**) foram obtidos após sonicação do 4-metoxi-6-oxo-7,7,7-trifluor-4-heptenoato de metila (**1**) e anilinas na presença de trietilamina (TEA). A purificação dos produtos foi realizada por recristalização com hexano/EtOH.

Palavras-Chave: pirrolidinonas; ultrassom; reações em água; água como solvente; meio aquoso

Ultrasound-promoted synthesis of pyrrolidin-2-ones in aqueous medium

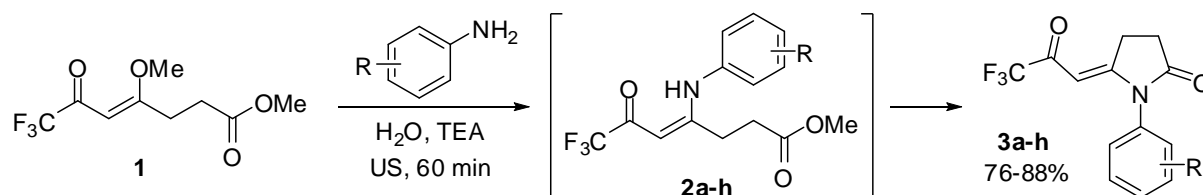
ABSTRACT: Pyrrolidin-2-ones have received considerable attention due to their activity in CNS as nootropic drugs. In parallel, the search for environmentally sustainable processes have been triggered the planning of actions related to organic synthesis. In this concern, the use of ultrasound to accelerate organic reactions has proven to be an important tool for meeting the goals of minimization of waste and reduction of energy requirements. In a previously published work, we have demonstrated the synthesis of several pyrrolidin-2-ones under classical conditions. Herein, we present the results of the green sonochemical preparation of a series of 1-(aryl)-5-(3,3,3-trifluoro-2-oxopropylidene)pyrrolidin-2-ones using water as an eco-friendly solvent in shorter

* Corresponding author. E-mail: lucaspizzuti@ufgd.edu.br

reaction times. The target products (**3a-h**) were obtained after sonication of methyl 4-methoxy-6-oxo-7,7,7-trifluoro-4-heptenoate (**1**) and anilines in the presence of triethylamine (TEA). Purification of products was performed by crystallization from hexano/EtOH.

Keywords: pyrrolidinones; ultrasound; reactions in water; water as solvent; aqueous medium.

Scheme 1



R = H, 4-Me, 2,4-(Me)₂, 4-OMe, 3-Cl, 4-Cl, 4-Br, 3-CF₃



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de complexos de platina e paládio com *bis*-(hidroxi-iminas)

Lucas M. Arantes*, Dorila Piló-Veloso, Adão A. Sabino

Grupo de Estudos em Química Orgânica e Biológica (GEQOB), Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901

RESUMO: As Bases de Schiff são uma importante classe de compostos muito utilizados como ligantes, na química de coordenação. As *bis*-iminas funcionalizadas, que representam um grupo particular de bases de Schiff, vem sendo estudadas no grupo de pesquisa, tanto para a avaliação da atividade biológica, contra fungos e câncer, quanto para a atividade como organocatalisador. Nesse trabalho as *bis*-iminas **1** e **4** foram sintetizadas em bons rendimentos pela condensação dos hidroxi benzaldeídos com fenilenediaminas. Posteriormente, foram compatibilizadas com sais de platina e paládio, fornecendo três complexos metálicos (**2**, **3** e **5**), totalmente caracterizados por ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas com ionização por eletrospray. No momento esses complexos estão sendo avaliados em reações de acoplamento cruzado de Heck e Suzuki.

Palavras-Chave: complexos metálicos; paládio; platina; *bis*-iminas

Synthesis of platinum and palladium complexes with *bis*-(hydroxy imines)

ABSTRACT: The Schiff bases are an important class of compounds well used as ligands in coordination chemistry. The functionalized *bis*-imines, that represent a specific group of Schiff base, have been studied in our research group both for the evaluation of biological activity, against fungi and cancer, as for organocatalyst. Here the *bis*-imines **1** and **4** were synthesized in good yields by condensation of hydroxylated benzaldehydes with phenylenediamines. After that they were matched with Platinum and palladium salts providing three metallic complex (**2**, **3** and **5**) that were fully characterized by nuclear magnetic resonance and mass spectrometry with electrospray ionization. Now these complexes are being tested in cross-coupling reactions of Heck and Suzuki.

Keywords: metallic complex; palladium; platinum; *bis*-imines

* Corresponding author. E-mail: micqueias@yahoo.com.br

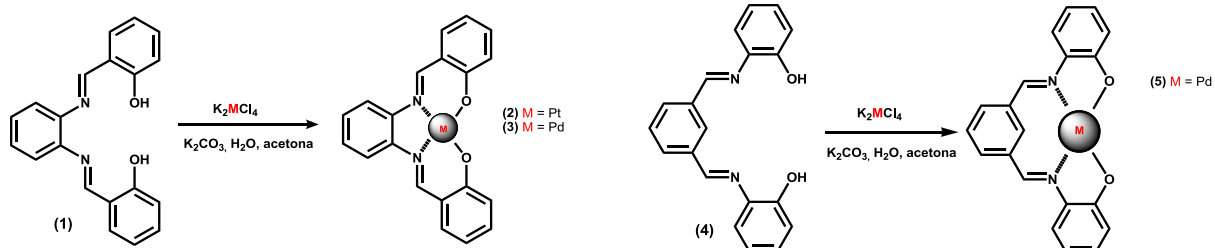


Figura 1. síntese dos complexos **2**, **3** e **5**

(CNPq, FAPEMIG)



Conference website: <http://iwso.ufms.br>

Estudo sistemático do emprego de catalisadores enzimáticos na formação de ligações carbono-heteroátomos

Paula Vanessa S. Rizzo*, Ana Claudia S. Lima, Érica Cristina da Silva, Cristiane R. Winck, Mariana P. Darbem, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luis de Campos Domingues

Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados- Itahum, Km 12. Caixa Postal- 533 CEP. 79.804-970 Dourados MS .

RESUMO: A reação clássica de tia-Michael é a que envolve a adição de um átomo de enxofre como nucleófilo da reação a um eletrófilo α,β -insaturado. Muitos são os relatos da literatura que descrevem a necessidade de ativação do eletrófilo utilizando-se, por exemplo, ácidos de Lewis. Porém há recentemente uma vertente que visam esta ativação utilizando-se biocatalisadores como enzimas. Nesse sentido, este estudo objetivou analisar algumas enzimas na reação de tia-Michael. Neste foram testados como biocatalisadores as enzimas Lipase, Lipozyme® e Quimosima (Figura 1). Os resultados das reações indicaram que a aplicação destes biocatalisadores proporcionou um menor tempo reacional de um dia para 4 horas com altos níveis de rendimento.

Palavras-Chave: biotransformação; enzimas; tia-michael.

Systematic study of the employment of enzymatic catalysts on the formation of carbon-heteroatoms*

Abstract: The classic thio-Michael reaction is the one that involves the addition of a sulfur atom like the nucleophile of the reaction to an electrophile α,β -insaturated. There are many reports in the literature which describe the need of the electrophile activation using, for instance, Lewis acid. However, there is a slope that aims this activation using biocatalysts such as enzymes. In this sense, this study aimed to analyze some enzymes on the thio-Michael reaction. Some biocatalysts were tested such as the enzymes like Lipase, Lipozyme and Chymosine (Figure 1). The reactions results indicated that the application of these biocatalysts proportioned a shorter reaction time from one day to four hours with high yield levels.

Keywords: biotransformation, enzymes, Tia-michael

* Corresponding author. E-mail: puli_bio@hotmail.com

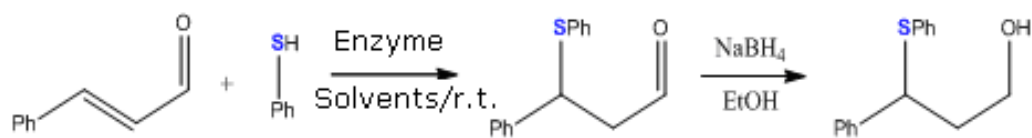


Figura 1

Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Aplicação do bis-(L) prolinato de zinco (II) nas reações de síntese de algumas 1,4-Diidropiridinas

Cristiane R. Winck*, Ana Cláudia S. Lima, Paula Vanessa S. Rizzo, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luís de Campos Domingues

Laboratório de Materiais Híbridos-LMH, Universidade Federal da Grande Dourados-UFGD, Rod. Dourados\Itahum s/n, Dourados, 79.804-970, Dourados, MS, Brazil.

* Mestranda do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

RESUMO: A 1,4-Di-hidropiridina (DHP) é uma classe de substâncias que apresenta um vasto espectro de atividades biológicas. Dentre estas aplicações pode-se citar sua aplicação no tratamento de doenças cardiovasculares e.g. hipertensão arterial. Este projeto propõe a síntese de algumas DHPs via reações multicomponentes (one pot) utilizando-se o catalisador bis-(L) prolinato de zinco (II). Primeiramente realizou-se a síntese da enamina precursora utilizando-se o catalisador com posterior adição, ao mesmo meio reacional, de cinamaldeído. Tal procedimento resultou na formação do composto de interesse (Figura 1). Outro fator de suma importância a ser citado é que o presente projeto fez uso do ultrassom, o que torna tais reações altamente convergentes e coerentes com os princípios da Química Verde.

Palavras-Chave: síntese orgânica; reações multicomponentes; diidropiridinas

Application of bis-(L) zinc proline (II) on the synthesis reactions of some 1,4-dihydropyridines

ABSTRACT: The 1,4-Dihydropyridine (DHP) is a class of substances that presents a wide spectrum of biological activities. Among these applications, it can be applied on the treatment of cardiovascular diseases e.g. hypertension. This project proposes the synthesis of some DHPs through multicomponent reactions (one pot) using bis-(L) zinc proline (II) as catalyst. Initially the synthesis of the precursor enamine was held using the catalyst and later, there was an addition of cinnamaldehyde to the same reaction media. Such procedure resulted on the formation of the compound of interest (Figure 1). Another important factor is that the ultrasound was used to reach the results, which makes such reactions highly convergent and coherent with the principles of the Green Chemistry.

Key-words: Organic Synthesis, multicomponent reactions, Dihydropyridine

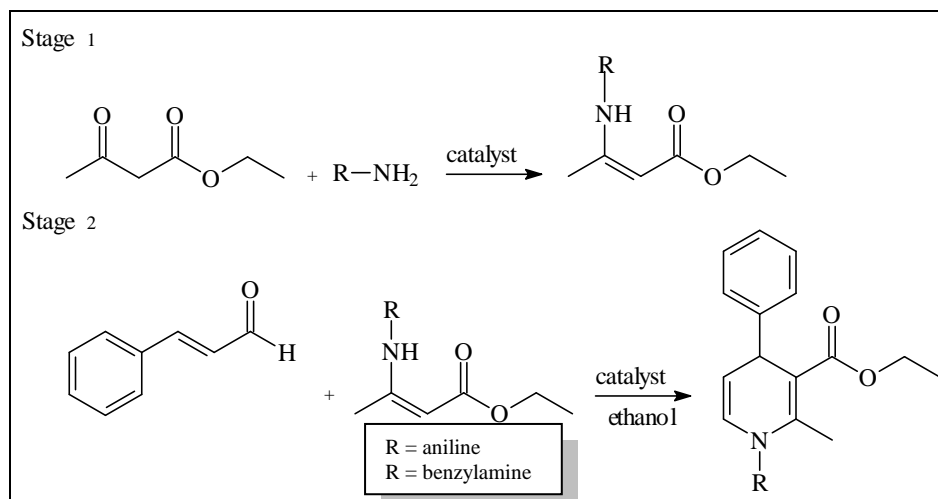


Figure 1. General scheme of the organic synthesis of the compound 1,4-Dihydropyridine



Conference website: <http://iwsoufms.br>

Estudos visando a primeira síntese total do Floribundano B

João V. S. Silva, Inês S. Resck, Angelo H. L. Machado*

Universidade de Brasília, Grupo de Tecnologia em Síntese Orgânica do Laboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas, Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 4478, CEP 70904-970, Asa Norte, Brasília-DF, Brasil.

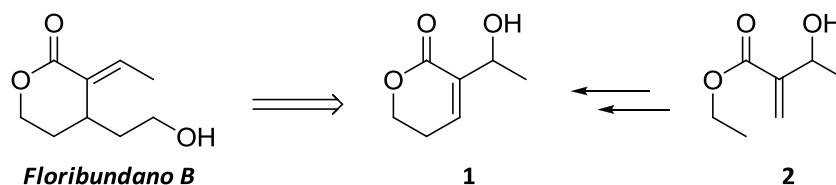
RESUMO: Floribundano B é um iridóide recentemente isolado por D. I. M. de Mendonça e colaboradores das folhas e da casca do tronco de *Hymenodictyon floribundum* B. L. Rob, uma planta usada na medicina popular de Angola para tratar a febre. Nossa análise retrossintética para Floribundano B tem a Hidroxilactona **1** como intermediário chave, a qual foi obtida com rendimento global moderado a partir do aduto de Baylis-Hillman **2**. Estudos sintéticos estão em curso para que seja concluída a primeira síntese total de Floribundano B e confirmar a estrutura plana proposta por D. I. M. de Mendonça e colaboradores.

Palavras-Chave: Floribundano B; iridóide, Baylis-Hillman; síntese total

Synthetic studies toward to the first total synthesis of Floribundane B

ABSTRACT: Floribundane B is an iridoid recently isolated by D. I. M. de Mendonça and coworkers from the leaves and the bark of the trunk of *Hymenodictyon floribundum* B. L. Rob, a plant used in Angola folk medicine to treat fever. Our retrosynthetic analysis to Floribundane B has the Hydroxylactone **1** as key intermediate, which was obtained in moderated overall yield from the Baylis-Hillman adduct **2**. Synthetic studies are on going to afford the first total synthesis of Floribundane B and to confirm the planar structure proposed by D. I. M. de Mendonça and coworkers.

Keywords: Floribundane B; iridoid, Baylis-Hillman; total synthesis



* Corresponding author. E-mail: nagelo@unb.br



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Alquilação de Fridel-Crafts catalisada por iodo assistida por ultrassom

Manoel G. de Oliveira, Deluana M. Neto, Tairine Pimentel, Brenda G. Sturnich), Thaísa K. A. Fagundes, Irlon M. Ferreira e Sandro Minguzzi*

Coordenação de Química, Unidade de Naviraí – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí, MS, Brasil

RESUMO: Trimetilalcanos (TRAMs) são empregados como agentes antituberculoso, antitumoral ou antiviral. Pesou-se 2 mmol de **1a**, 1 mmol de **2a**, 10 mol% de I_2 em 5 mL de CH_2Cl_2 , a reação foi levada ao banho de ultrassom (SONIC-MODELO LS-4,7D) de 44 kHz e 150 W, (Esquema **1**). A purificação do produto foi em sílica gel-60, em mistura de eluente 8:2 (Hexano:Acetato de etila). Nessas condições 65% do produto (**3a**) foi obtido. O composto **3a** foi caracterizado pelo p.f. 161°C (161-162°C)¹. A alquilação de Fridel-Crafts catalisada por I_2 em banho de ultrassom ocorre em menor tempo de reação demandando menor gasto de energia se comparada ao método de agitação. Pretende-se ampliar o estudo envolvendo diferentes compostos aromáticos (**1**), diferentes aldeídos (**2**) bem como variar o uso de solventes.

Palavras-Chave: alquilação; iodo; ultrassom

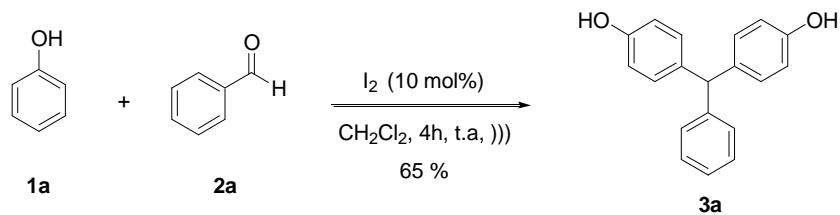
Fridel-Crafts alkylation of iodine catalyzed by ultrasound assisted

ABSTRACT: Triarymethanes (TRAMs) are used as antitubercular agents, antitumor or antiviral.¹ Was weighed 2 mmol of (**1a**), 1 mmol of (**2a**), 10 mol% of I_2 in 5 mL of CH_2Cl_2 , the reaction was brought to ultrasound bath (SONIC MODEL LS-4, 7D) of 44 kHz and 150 W (Scheme 1). The product was purified on silica gel-60, eluting mixture 8:2 of (Hexano:Ethyl acetate). Under these conditions 65% of the product (**3a**) was obtained. The compound was characterized by third m.p. 161°C (161-162°C).¹ The Fridel-Crafts alkylation catalyzed by I_2 bath ultrasound occurs at short reaction time requiring less energy expenditure compared to the method of agitation. It is intended to increase the study of various aromatic compounds (**1**), different aldehydes (**2**) and vary the use of solvents.

Keywords: alkylation; iodine; ultrasound

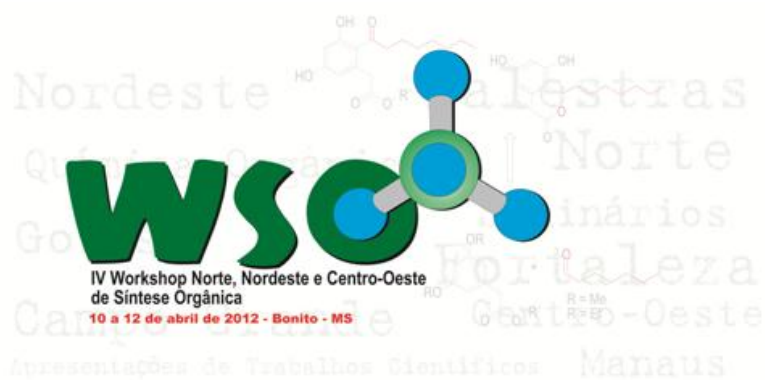
* Corresponding author. E-mail: beguzi@uol.com.br

Scheme 1



References and Notes

[1] Liu, Cong-Rong. *Chem. Comm.* **2008**, 10, 1249.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e caracterização de complexos de níquel derivados de bases de Schiff

Mirian Y. Matsumoto, Keila B. Dias, Vicente L. Kupfer, Elias B. O. Filho, Larisse G. Salazar, Adalberto V. Mezacasa, Persiely P. Rosa, Nelson L. de C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi*

Laboratório de Materiais Híbridos, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados Itahum Km 12, Dourados, MS, Brazil.

RESUMO: Bases de Schiff aromáticas constituem uma grande classe de compostos orgânicos contendo o grupo imino ($C=N$) [1-3]. 2-hidróxibenzaldeído (salicilaldeído) que tem sido frequentemente utilizado para a síntese das Bases de Schiff aromáticas, possui muitas aplicações biológicas, tais como analgésicos, anti-inflamatórios, anti-bacterianos, atividades bactericidas e antiviral [4-6]. Desta forma, o presente trabalho apresenta a síntese de três bases de Schiff derivadas do salicilaldeído preparados através da reação de condensação entre salicilaldeído com diferentes anilinas para-substituídas (H, NO_2 e MeO). As bases de Schiff sintetizadas foram utilizadas como composto de partida para a síntese de complexos de Níquel. A síntese dos complexos foram realizadas em agitação magnética, adicionando-se lentamente solução alcoólica (2 eq.) dos ligantes e KOH às soluções aquosas (1 eq.) de $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$. Os complexos foram refluxados a uma temperatura de ca. $80,0^\circ C$, por um período de 3 horas e posteriormente foram filtrados a vácuo. Os materiais formados foram caracterizados através de técnicas como GC-MS, FT-IR e UV-Vis. Os resultados indicaram a formação dos compostos.

Palavras-Chave: bases de Schiff, salicilaldeído, níquel.

Synthesis and characterization of nickel complexes derived from Schiff-Bases

ABSTRACT: Aromatic Schiff-Bases constitute a large class of organic compounds containing the imine group ($C=N$) [1-3]. 2-hydroxybenzaldehyde (salicylaldehyde) which has been frequently used for the synthesis of aromatic Schiff-Bases, it has many biological applications, such as analgesics, anti-inflammatory, antibacterial, antiviral and bactericidal activities [4-6]. From above, this project proposed the synthesis of three Schiff bases derived from salicylaldehyde prepared by condensation between salicylaldehyde with different *p*-substituted anilines (H, NO_2 and MeO). Schiff-Bases synthesized were used as starting compound for the synthesis of nickel complexes. The synthesis of nickel complexes were carried out by adding of alcoholic solution of ligands (2 eq.) in aqueous solution of $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ (1 eq.) contain KOH (1eq.) 3 hours. After this

* Corresponding author. E-mail: andrelsonRinaldi@ufgd.edu.br

time, the reaction was kept to r.t. to obtain a precipitates. The precipitates were filtered under vacuum and they were characterized by GC-MS, FT-IR and UV-Vis.

Keywords: Schiff-bases; salicylaldehyde, nickel.

References and Notes

- [1] Valiollah, M.; Shahram, T.; Majid, M.; Maryam, M. *Bioorg. Med. Chem.* 2004, 12, 4673.
- [2] C.T. Supuran, A. Scozzafava, A. Popescu, R. Bobes-Tureac, A. Banciu, A. Creanga, G. Bobes-Tureac, M.D. Banciu, *Eur. J. Med. Chem.* 32 (1997) 445–452.
- [3] M. Ziórek, J. Kubicki, A. Maciejewski, R. Naskręcki, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* 369 (2003) 80–89.
- [4] C.H. Vanderwolf, E.M. Zibrowski, *Brain Res.* 892 (2001) 301–308.
- [5] S.A. Barker, R.G. Plevy, R.G. Simmonds, M. Stacey, *Tetrahedron* 22 (1966) 611–619.
- [6] P. Bindu, M.R. Prathapachandra Kurup, T.R. Satyakeerty, *Polyhedron* 18 (1998) 321–331.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese e caracterização de polianilina dopada com base de Schiff

Persiely P. Rosa*, Mirian Y. Matsumoto, Keila B. Dias, Vicente L. Kupfer, Nelson L. C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi

Laboratório de Materiais Híbridos, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados Itahum Km 12, Dourados, MS, Brazil.

RESUMO: A base de Schiff, a N-salicilidenoanilina, foi empregada como dopante para induzir a polimerização da anilina e, portanto, obter a polianilina (PAni). As diferentes condições de preparação, incluindo a estrutura da base de Schiff, a dosagem e a acidez do meio reacional, foram investigados para discutir a influência das condições em relação a condutividade das amostras resultantes. Os produtos também foram caracterizados através de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados indicaram que as condições de síntese possuem um papel importante na formação e nas propriedades finais da PAni.

Palavras-Chave: polianilina; base de Schiff; N-salicilidenoanilina

Synthesis and characterization of the polyaniline dopant Schiff base

ABSTRACT: The Schiff base, N-salicilidenoanilina was used as dopant to induce polymerization of aniline and thus preparing polyaniline (PAni). The different conditions of preparation, including Schiff base structure, and the dosage of acidity reaction medium, were investigated to discuss the influence of these conditions relative conductivity of the resulting samples. The products were also characterized by Fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis), electrochemical impedance spectroscopy (EIE). The results showed the synthesis conditions play an important in the formation and the final properties of the polyaniline.

Keywords: polyaniline; Schiff base; N-salicilidenoanilina.

* Corresponding author. E-mail: persielyquimica@yahoo.com.br



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de 1-fenil-3-pirrolina em água

Thiago Muniz de Souza*, Ivani Malvestiti, Lothar W. Bieber

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Avenida Jornalista Fernandes s/nº, Cidade Universitária, 50740 – 560, Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Pirrolinas são compostos bioativos e podem ser usados como material de partida ou como intermediários na síntese de produtos naturais [1,1]. N-fenil-pirrolinas têm sido sintetizadas por meio de reações de N-propargilanilinas catalisada por Cu(I) [3] e por reações de ciclização de dialilanilinas via metátese [4]. Apresentamos uma nova rota sintética baseada numa metodologia simples, eficiente e de baixo custo para obtenção de 1-fenil-3-pirrolina através de uma reação de substituição nucleofílica S_N2 . Estudou-se o efeito de três fatores, a saber, solvente (água, acetonitrila, dioxano, DMSO, THF e água), base (DBU, $CsCO_3$, K_2CO_3 , $NaHCO_3$) e tempo reacional. Testamos as condições com 1,4-dibromobuteno e anilina. Duas condições experimentais levaram aos melhores resultados: (i) em meio orgânico (acetonitrila) e borohidreto de sódio (com e sem base) e (ii) em água, conforme o esquema 1, a reação apresentou uma conversão de 96% (CG), sem necessidade de purificação uma vez que o produto precipita. Ambas as condições se mostraram seletivas uma vez que não se observou a formação do N-fenilpirrol. A metodologia em água é mais interessante por utilizar um solvente verde, ter bons rendimentos e facilidade de isolamento. O escopo da reação está sendo avaliado utilizando outras aminas aromáticas e aminas primárias alifáticas no intuito de obter derivados da pirrolina.

Palavras-Chave: alquilação; aminas; substituição nucleofílica; pirrolina

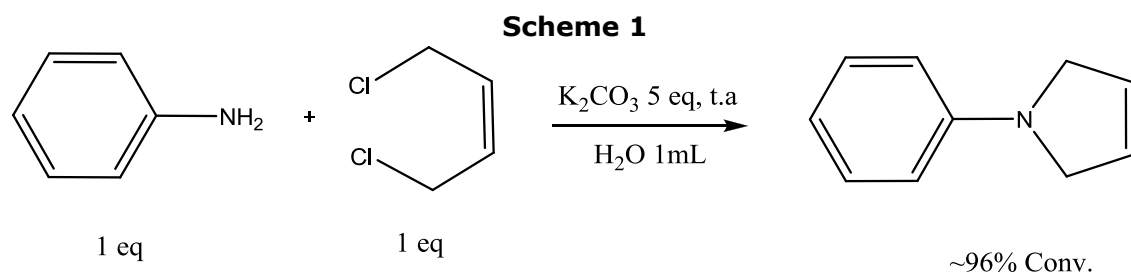
Synthesis of 1-phenyl-3-pyrroline in water

ABSTRACT Pyrrolines are bioactive compounds and can be used as starting materials or as intermediates in the synthesis of natural products [1,2]. N-phenyl-pyrrolines have been prepared by reaction of N-propargylanilines catalyzed by Cu(I) [3] or the ring-closing metathesis of allylamines [4]. We present a simple, efficient and low cost new methodology to prepare 1-phenyl-3-pyrrolines through nucleophilic displacement reaction S_N2 . Three parameters were studied, namely, solvent (acetonitrile, dioxane, DMSO, THF and water), bases (DBU, $CsCO_3$, K_2CO_3 , $NaHCO_3$) and reaction time. The reaction conditions were tested with 1,4-dibromobutene and aniline. The best results were obtained with two experimental conditions: (i) in organic medium (acetonitrile) and sodium borohydride (with or without base) and (ii) in water (scheme 1) the reaction

* Corresponding author. E-mail: tmsmuniz@gmail.com

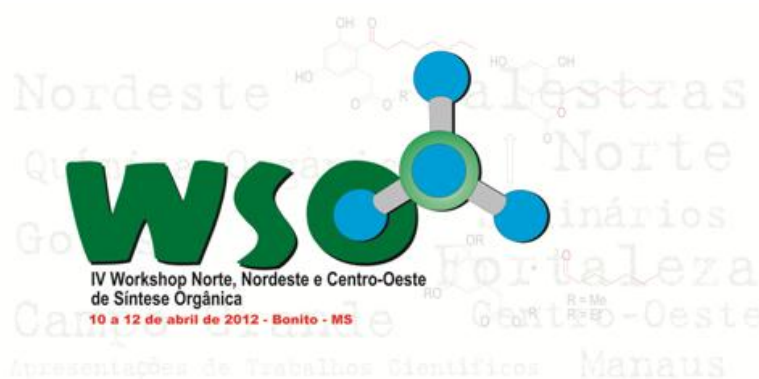
presented a conversion of 96% (GC), without the need for purification because the product precipitates. In both conditions only trace amounts of *N*-phenylpyrrole were observed. The aqueous condition is more interesting due to the use of green solvent, good yield and easy purification. To ascertain the scope of this new methodology we are testing it with other aromatic amines and aliphatic amines in order to obtain pyrrolidine derivatives.

Keywords: alkylation; amines; nucleophilic displacement; pyrrolidines



References and Note

- [1] Smith, T. A.; Crocker, S. J.; Loffer, R. S. T. *Phytochem.* **1986**, *2*, 683.
- [2] Meyes, A. I.; Dupre, B. *Heterocycle* **1987**, *25*, 113.
- [3] Jayaprakash, K.; Venkachalam, C. S.; Balasubramanian, K. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6493.
- [4] Samec, J. S. M.; Sawadjoon, S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2548.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Biossíntese de algumas bases de Mannich

Bruna S. D. R. Aranha*, Nelson L. C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi

Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS - Brasil.

RESUMO: A reação de Mannich é extremamente útil para a construção de moléculas contendo grupos nitrogenados. Há, atualmente, um grande interesse voltado para esta classe de compostos decorrente das propriedades biológicas que estas estruturas apresentam. A literatura recente mostra que a utilização de enzimas pode ser uma metodologia adequada neste tipo de reação. Tendo em vista o exposto acima e com a intenção de sintetizar as β -aminocetonas foram utilizados alguns biocatalizadores como a Quimosina e alguns microrganismos como a *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de pão) e *Lactobacilos* (ATCC 90827LA10N19.10-E.U.A). Estas reações foram executadas utilizando-se como solvente a água, à temperatura ambiente primando pelos princípios de Química Verde. A Figura 1 demonstra o esquema de reação envolvendo, 1 eq.mol da anilina, 1,3 eq.mol de formol, 10 mL de água e 0,25g do biocatalisador no período de quatro dias. As reações forneceram rendimentos satisfatórios os quais estão em pleno acordo com os dados da literatura.

Palavras-Chave: biossíntese; reação de Mannich; quimosina.

Biosynthesis of some Mannich bases

ABSTRACT: The Mannich reaction is extremely useful to form molecules that contain nitrogen groups. Currently, there is a great interest turned to this class of compounds due to its biological properties. The recent literature reports that the utilization of enzymes can be an adequate methodology on this type of reaction. According to the exposed above and with the intention of synthesizing the β -aminoketones, some catalysts like Chymosin and also some microorganisms such as *Saccharomyces cerevisiae*, (sourdough bread) and *Lactobacilos* (ATCC 90827LA10N19.10-E.U.A) were applied. These reactions were carried out by using water as solvent at room temperature excelling for the Green Chemistry principles. Figure 1 shows the reaction scheme involving 1 eq.mol of aniline, 1,3 eq.mol of formaldehyde, 10 ml of water and 0,25g of the catalyst during four days. The reaction furnished satisfactory yields which are in accordance with the literature data.

Keywords: biosynthesis; Mannich reaction; chymosin

* Corresponding author. E-mail: brunasoaresaranha@gmail.com

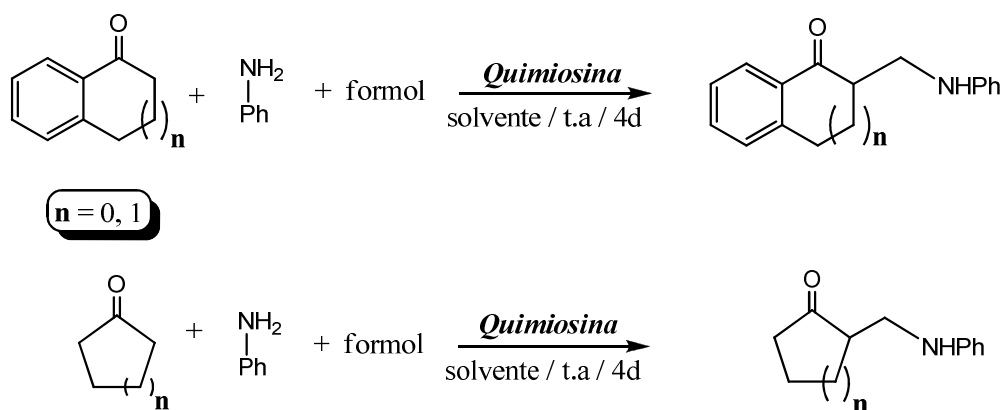


Figure 1. General scheme for the synthesis of Mannich bases using chymosin as a biocatalyst



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Síntese de alguns derivados de β -aminocetônicos via reação de Mannich utilizando biocatalisadores

Ana Claudia S. Lima*, Érica Cristina da Silva, Paula Vanessa S. Rizzo, Mariana P. Darbem, Cristiane R. Winck, Andrelson W. Rinaldi, Nelson Luís de Campos Domingues

Laboratório de Materiais Híbridos-LMH, Universidade Federal da Grande Dourados-UFGD, Rod. Dourados\Itahum s/n, Dourados, 79.804-970, Dourados, MS, Brazil.

RESUMO: A reação de Mannich é uma das reações mais utilizadas em química orgânica, sendo também um dos primeiros exemplos de uma reação multicomponente descrita na literatura. Esta reação resulta em compostos β -aminocarbonilados e estes permitem a geração de diversas estruturas que podem ser utilizadas na síntese de moléculas biologicamente ativas e de produtos naturais, porém poucas são as rotas sintéticas que resultam na formação do composto β -aminocarbonilado. Nesse sentido novas metodologias têm sido desenvolvidas envolvendo novos catalisadores ou auxiliares quirais na síntese de compostos β -aminocarbonilados com atividade biológica. Uma dessas metodologias é a biocatálise sendo esta uma técnica que utiliza catalisadores biológicos, sejam enzimas ou microrganismos, para converter um substrato em um número limitado de etapas enzimáticas. O emprego de microrganismos, vegetais ou enzimas isoladas como catalisadores quirais proporcionou um avanço significativo para a química sintética, pois é sabido que os biocatalisadores possuem sítios catalíticos seletivos, os quais favorecem a formação de produtos enantiomericamente puros e isso é de extrema importância, pois sabe-se que as diferenças de quiralidade podem ter efeitos espetaculares ou trágicos nos seres humanos. No tocante à questão ambiental, a biocatálise está inserida no contexto de uma nova filosofia denominada Química Verde. Porém, no Estado de Mato Grosso do Sul as pesquisas que envolvem essa temática de biocatálise ainda é bastante incipiente visto que até o ano de 2010 havia apenas um grupo de pesquisa cadastrado na Plataforma Lattes voltado a este tema no Estado. Por conta da necessidade de apoio a pesquisas voltadas a este tema no Estado de Mato Grosso do Sul e para avaliar o potencial biocatalítico de diferentes linhagens de microrganismos e enzimas na síntese de compostos β -aminocetônicos via reação de Mannich foi proposto a utilização de algumas enzimas tais como: lipase, Lipozyme® e quimosina. As reações foram mantidas sob agitação à temperatura ambiente entre 24 a 48 horas naquelas que utilizaram-se enzimas como catalisador. Todas as reações foram monitoradas por cromatografia de camada delgada O bruto de reação foi purificado em coluna de sílica gel (70-230 Mesh) e os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, cromatografia gasosa e por ressonância magnética nuclear. Nas reações biocatalisadas por enzimas, todas apresentaram potencial biocatalítico, porém, a concentração das mesmas, a basicidade da amina e o meio

* Corresponding author. E-mail: anaclaudialima@hotmail.com

reacional interferem no rendimento da reação. As três enzimas apresentaram uma maior afinidade por solventes tanto pouco polar (THF) como muito polar (DMSO). Contudo propôs-se à introdução de novos biocatalisadores de baixo custo e ambientalmente seguros nas reações de Mannich.

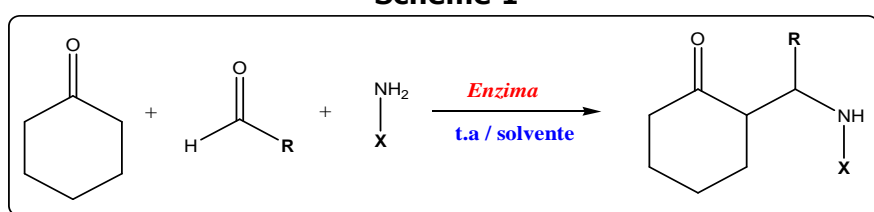
Palavras-chave: Mannich; biocatalisadores; biocatálise

Synthesis of some derivatives of compounds β -aminoketonic through Mannich reaction by using biocatalysts

ABSTRACT: The Mannich reaction is one of the most widely used reactions in organic chemistry, and also one of the first examples of a multicomponent reaction already described on the literature. This reaction results in β -aminocarbonylated compounds which allow the generation of several structures that can be used in the synthesis of both biologically active molecules, and natural products, however, just a few synthetic routes resulting in the formation of β -aminocarbonylated compound are known. In this sense, new methodologies have been developed by involving new catalysts or chiral auxiliaries in the synthesis of β -aminocarbonylated compounds with biological activity. One of these methodologies is the biocatalysis, which is a technique that uses biological catalysts, like enzymes or micro-organisms to convert a substrate in a limited number of enzymatic steps. The use of micro-organisms, plants or isolated enzymes as chiral catalysts has proportioned a significant advance in the synthetic chemistry, because it is known that the biocatalysts have selective catalytic sites that afford the formation of enantiomerically pure products and which is extremely important, because it is known that differences of the chirality may have tragic or spectacular effects in humans. Concerning to the environmental issue, the biocatalysis is placed within the context of a new philosophy called Green Chemistry. However, in the State of Mato Grosso do Sul the researches involving this issue of biocatalysis are still incipient once that by the year of 2010 there was only one research group focused on this theme registered in the Lattes Platform in the State. Because of the need of support to the researches focused on this issue in the State of Mato Grosso do Sul and to evaluate the biocatalytic potential of different lineage of microorganisms and enzymes in the synthesis of compounds β -aminoketonic through Mannich reaction it was proposed the use of some enzymes such as: lipase, Lipozyme® and chymosin. The reactions were kept under stirring at room temperature from 24 to 48 hours in those which the enzymes were used like catalysts. All the reactions were monitored by thin layer chromatography. The crude of the reaction was purified on a silica gel column (70-230 mesh) and the obtained compounds were characterized by infrared spectroscopy, gas chromatography and nuclear magnetic resonance. All the reactions biocatalyzed by enzymes showed biocatalytic potential, but their concentration, the basicity of the amine and the reaction medium interfered in the reaction yield. The both three enzymes presented a higher affinity as for the less polar solvents (THF) as for the higher polar solvents (DMSO). However it was proposed the introduction of new low cost biocatalysts and environmentally safe on Mannich reactions.

Keywords: Mannich; biocatalysts; biocatalysis

Scheme 1





Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Preparação e avaliação das atividades citotóxica e hemolítica de complexos do "quelante conjugado kójico-lipídico"

Antonio S. C. Carvalho^{a,*}, Raquel C. Montenegro^b, Alberdan S. Santos^a

^a Laboratórios de Investigação Sistemática em Biotecnologia e Biodiversidade Molecular – LabISisBio, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Avenida Augusto Corrêa 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil;

^b Laboratório de Citogenética Humana – LCH, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Avenida Augusto Corrêa 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil

RESUMO: Complexos bis (2-Oleicoiloximetil-5-hidroxi-gama-pirona) cobre (II) e tris (2-Oleicoiloximetil-5-hidroxi-gama-pirona) de ferro (III) foram preparados em etanol usando a estrutura "quelante conjugado Kójico-lipídico". Este éster foi obtido a partir do ácido kójico para melhor a sua lipofilicidade na perspectiva de obter metalo-bioativos com aplicação em Química Bioinorgânica Medicinal. Através da técnica ATR/IVTF, os valores de infravermelho do ácido kójico foram atualizados e foi possível caracterizar os complexos em 1567m, 1511f (Cu(II)←[O=C]₂), e 1540m, 1519m (Fe(III)←[O=C]₃). Todos os compostos analisados não mostraram potencial citotóxico contra células B16 (melanoma) e ACP02 (adenocarcinoma gástrico) (IC₅₀ > 5 µg mL⁻¹) e baixa atividade hemolítica (EC₅₀ > 250 µg mL⁻¹). A obtenção destas novas moléculas por técnicas de modificação estrutural e estes resultados biológicos interessantes confirmam a continuidade dos estudos relacionado com estes complexos de coordenação de vislumbrar a possibilidade de obter outros derivados/análogos com importante potencial biológico destes metalo-bioativos.

Palavras-Chave: ácido kójico; 2-oleicoiloximetil-5-hidroxi-gama-pirona; B16; ACP02; atividade hemolítica

Preparation and assessment cytotoxic and hemolytic activities of Complexes from "Chelating Kojic-Lipid Conjugate"

ABSTRACT: Complex bis (2-Oleicoiloxymethyl-5-hydroxy-gamma-pyrone) copper (II) and tris (2-Oleicoiloxymethyl-5-hydroxy-gamma-pyrone) iron (III) were prepared in ethanol using the structure "chelator conjugate kojic -lipid". This ester was obtained from kojic acid by improving their lipophilicity of obtaining metalbioactives with application in Medicinal Bioinorganic Chemistry. Through the technique ATR/FTIR, the values of the infrared kojic acid has been updated and it was possible to characterize the complex

* Corresponding author. E-mail: ascarvalho@ufpa.br

1567m, 1511w ($\text{Cu(II)}\leftarrow[\text{O}=\text{C}]_2$), and 1540m, 1519m ($\text{Fe(III)}\leftarrow[\text{O}=\text{C}]_3$). These compounds no showed cytotoxic potential against B16 (melanoma) and ACP02 (gastric adenocarcinoma) ($\text{IC}_{50} > 5 \mu\text{g mL}^{-1}$) and low hemolytic activity ($\text{EC}_{50} > 250 \mu\text{g mL}^{-1}$). The preparation of these new molecules by structural modification techniques and these interesting biological results confirm the continuity of this studies related to these coordination complexes to glimpse the possibility of obtaining other derivatives/ analogues with significant biological potential of this metallo-bioactive.

Keywords: kojic acid; 2-Oleicoyloxymethyl-5-hydroxy-gamma-pyrone; B16; ACP02

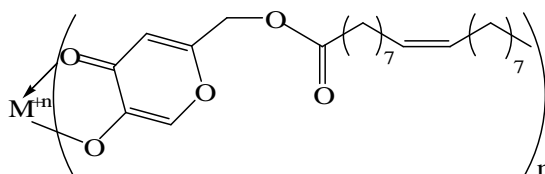


Figura 1. Estrutura do complexo de coordenação do “quelante conjugado kójico-lipídico”



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Estudos visando a síntese total da pirenoforina

Everaldo F. Santos Filho*, Italo Ricardo S. Araujo, Mirela Garcia, Jefferson L. Princival

Laboratório de Catálise Orgânica, Depto. de Química Fundamental, UFPE. Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP: 50670-901

RESUMO: Macrodiólídeos são compostos macrocíclicos que apresentam em sua estrutura dois grupos ésteres contidos em uma cadeia cíclica. Dentre essa classe de compostos, a Pirenoforina (**1**) apresenta atividade antifúngica, e é produzida a partir do fungo patogênico *Pyrenophora avenae*. Como essa substância, oriunda da natureza, é isolada em pequenas quantidades, uma forma de síntese assimétrica empregando uma metodologia simples e eficiente seria de grande interesse. A rota sintética proposta inicia-se com a proteção do álcool propargílico **3**, empregando-se DHP e um catalisador neutro constituído por feldspato. O composto **5** obtido desta reação, foi então submetido à reação ácido base entre o próton acetilênico de **5** e 1 eq. de *n*-BuLi, levando a formação do acetileno **5A**. A reação de adição 1,2- entre **5A** e a γ -valerolactona (**6**), leva a formação da alquinona **7** em 67 % de rendimento. Posteriormente, o composto **7** foi submetido à reação de cetalização empregando o mesmo catalisador de feldspato, onde se observa a formação do cetal **8**, e remoção do grupo THP do álcool de forma concomitante. O produto dessa reação (**8**) foi então submetido à reação de redução da tripla ligação à olefina, com configuração *E*, levando a formação de **9**. Atualmente, as condições de obtenção de **10**, via reação de oxidação utilizando reagente de Jones, estão sendo otimizadas. O composto **10**, obtido como descrito, esta sendo submetido à reação de macrolactonização. Para isso, diferentes condições, incluindo o uso de enzimas estão sendo estudadas. Além disso, um estudo envolvendo a síntese enantiosseletiva da (*R,R*)-(-)-pirenoforina, empregando-se a resolução cinética enzimática da mistura racêmica do composto **8**, está em andamento no grupo.

Palavras-Chave: síntese orgânica, macrodiólídeo, pirenoforina, catalisadores ácidos de feldspato.

Study Toward the Total Synthesis of Pyrenophorin

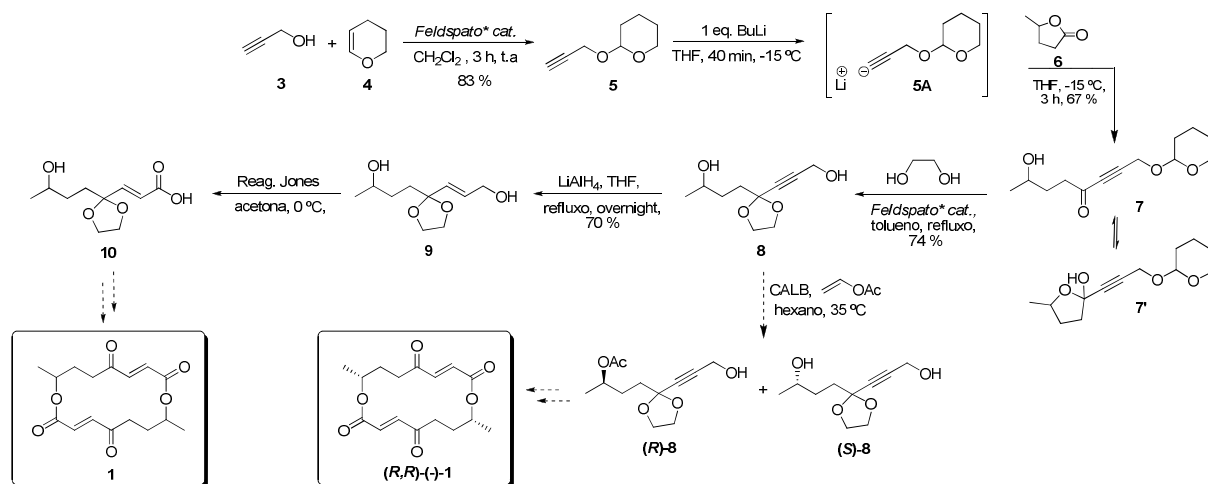
ABSTRACT: Macrodiolides are macrocyclic compounds containing two ester groups in a cyclic chain. Of this class of compounds, Pyrenophorin (**1**) shows antifungal activity, and is produced from the pathogenic fungus *Pyrenophora avenae*. As this substance, derived from nature, is isolated in small quantities, an asymmetric synthesis using a simple and efficient methodology would be of great interest. The proposed synthetic route starts with the protection of propargyl alcohol **3** using DHP and feldspar as catalyst. Compound **5** obtained in this reaction was then subjected to acid-base reaction between the acetylenic proton and 1 eq. *n*-BuLi, leading to formation of the acetylide **5A**. The 1,2- addition reaction between **5A** and γ -valerolactone (**6**) leads to the formation of alkinone **7** in 67% yield. Subsequently, compound **7** was subjected to a ketalization reaction using the same feldspar catalyst. Ketal **8** was formed under concomitant removal of the THP group. The product of this reaction (**8**) was then submitted to a reduction reaction of the triple bond to form olefin **9** with *E* configuration. Currently, the conditions for obtaining **10** by oxidation using Jones reagent, are being optimized. Compound **10**, obtained as

* Corresponding author. E-mail: everaldo.santosfo@ufpe.br

described, is being subjected to a macrolactonization reaction. Various conditions including the use of enzymes are being studied. In addition, a study involving the enantioselective synthesis of (*R,R*)-(-)-pyrenophorin, using enzymatic kinetic resolution of the racemic mixture of compound **8**, is in progress in the group.

Keywords: organic synthesis, macrodiolide, pyrenophorin, acid catalysts feldspar

Scheme 1



Conference website: <http://iwso.ufms.br>

Síntese e caracterização de polianilina dopada com ácido fólico

Carlos Roberto A. dos Santos^a, Vicente L. Kupfer^a, Mirian Y. Matsumoto^a, Keila B. Dias^a,
Nelson Luis de C. Domingues^a, Andrelson W. Rinaldi^a.

Laboratório de Materiais Híbridos (LMH)^a, Universidade Federal Grande Dourados (UFGD),
Rodovia Dourados Itahum, Km 12, 79.804-970, Dourados - MS, Brasil.

RESUMO: O Polianiline dopado com ácido fólico (PAni/FA) foi sintetizado por polimerização oxidativa química da anilina em emulsão de solução de ácido usando persulfato de amônio como um oxidante. O material obtido foi de um pó verde e foi caracterizado por técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA), condutividade (EIE). Os materiais que foram preparados com concentrações elevadas de monômeros apresentados os valores de condutividade da ordem de 10^{-4} Scm⁻¹. Além disso, os materiais provou solúvel em solventes orgânicos.

Palavras-Chave: PAni; ácido fólico; química de polimerização

Synthesis and characterization of polyaniline doped with folic acid

ABSTRACT: The Polianiline doped with folic acid (PAni/FA) was synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline in emulsion acid solution using ammonium persulfate as an oxidant. The material obtained was a green powder and it was characterized by techniques of infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), conductivity (EIE). The materials which were prepared with high concentrations of monomers presented conductivity values of the order of 10^{-4} Scm⁻¹. In addition, the materials proved soluble in organic solvents.

Keywords: PAni; folic acid; chemical polymerization

* Corresponding author. E-mail: vicente.kupfer@hotmail.com



Conference website: <http://iwso.ufms.br>

Biorredução estereosseletiva de algumas bases de Mannich

Bruna S. D. R. Aranha*, Nelson L. C. Domingues, Andrelson W. Rinaldi

Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS - Brasil.

RESUMO: As reações químicas que se processam nos organismos vivos (plantas, animais superiores e microrganismo), produzem várias substâncias quirais como feromônios, antibióticos entre outros. Após a década de 80, com a quebra do dogma referente à utilização enzimática apenas em meios aquosos, puderam-se revelar diversas aplicações de enzimas em outros meios reacionais fato este que possibilitou novos estudos de catálise enzimática em reações orgânicas. Tais estudos revelaram que estes biocatalisadores apresentavam alta seletividade nestes meios, não só referente à quimiosseletividade, mas também especialmente ao nível de enantiosseletividade. Tendo em vista o exposto acima o presente trabalho visou executar a biorredução de algumas bases de Mannich utilizando-se o microrganismo *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de pão). O Esquema 1 demonstra o esquema de reação envolvendo 1 eq.mol do produto β -aminocarbonilado, 10 mL do solvente apropriado e 0,5g do biocatalisador pelo período de quatro dias à temperatura ambiente. Estas reações apresentaram rendimentos satisfatórios, em pleno acordo com a literatura.

Palavras-Chave: quimosina; reações de Mannich; biorredutores

Stereoselective bioreduction of some Mannich bases

ABSTRACT: The chemic reaction that happen on the live organism (plants, superior animals and microorganisms) produce various chiral substances such as pheromones, antibiotics and others. After the eighties, with the break of the dogma referent to the enzymatic utilization only in aqueous medias, diverse enzyme application were revealed in other reaction medias, what allowed new studies turned to enzymatic application in organic chemistry. Such studies revealed that these biocatalysts presented high selectivity in these medias, no only about to the chemoselectivity but especially to the enantioselectivity. According to what was exposed, this work aimed to execute the bioreduction of some Mannich bases using the microorganism *Saccharomyces cerevisiae* (sourdough bread). Scheme 1 shows the reaction scheme involving 1 eq.mol of the β -aminocarbonilated product, 10 mL of the suitable solvent and 0,5g of the biocatalys.

* Corresponding author. E-mail: brunasoaresaranha@gmail.com

during four days at room temperature. These reactions presented satisfactory yields, which are in accordance with the literature.

Keywords: chymosin; Mannich reactions; bioreduction

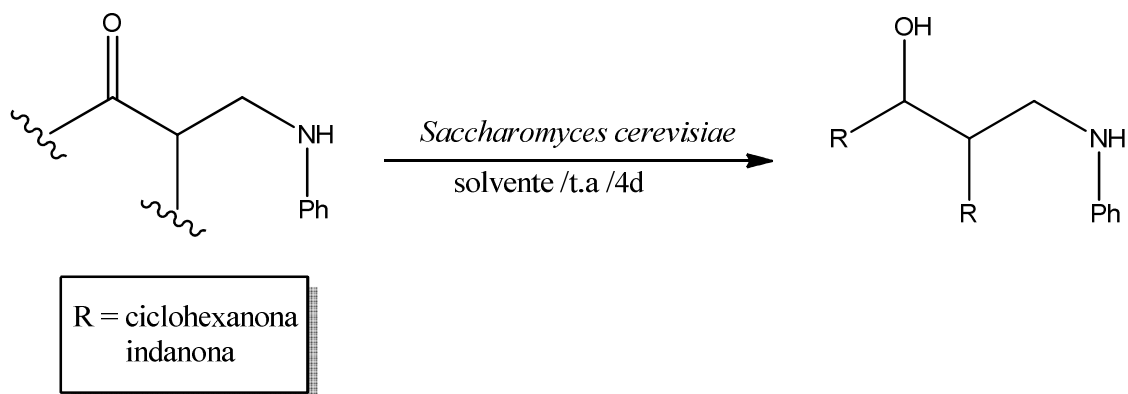


Figura 1. Esquema geral da biorredução das Bases de Mannich.



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>

Reação de Ugi diastereosseletiva para a síntese de aminoésteres não naturais

Rafael Oliveira Rocha^{a*}, Milenna Milhomem Sena^a, Gecimar Oliveira Gomes^a, Carlos Kleber Z. Andrade^a, Márcio Weber Paixão^b

^aLaboratório de Isolamento e Transformações de Moléculas Orgânicas (LITMO), Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF, CEP 70910-900

^bLaboratório de Síntese e Produtos Naturais, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, CEP 18052-780.

RESUMO: Reações Multicomponentes (RMC) são reações úteis para obtenção de produtos complexos através da simples mistura de 3 ou mais reagentes. A reação clássica de Ugi (4-UCR) envolve a mistura de uma amina, aldeído, isocianeto e um ácido carboxílico dando peptóides como produtos. Algumas modificações nos componentes desta reação têm sido descritas dentre elas o uso de aminoácidos e ácidos de Lewis, como o tetracloreto de titânio (IV), para induzir estereosseletividade em boas proporções. Neste trabalho é demonstrado a eficiência de diferentes ácidos de Lewis na reação de Ugi modificada e bons níveis de diastereosseletividade e rendimentos na síntese de aminoésteres secundários não naturais.

Palavras-Chave: reação de Ugi modificada; diastereosseletividade; ácidos de Lewis, aminoésteres não Naturais

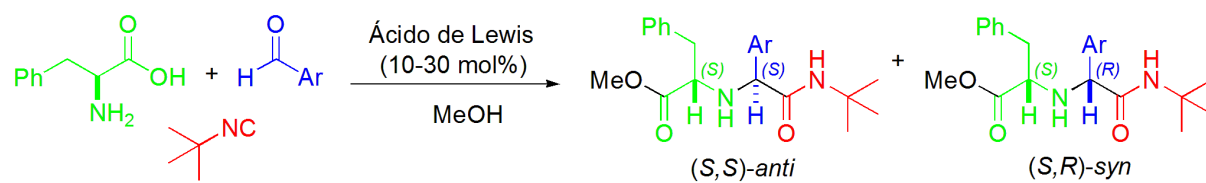
Diastereoselective Ugi reaction for the synthesis of unnatural amino esters

ABSTRACT: Multicomponent Reactions (MCR) are useful reactions to obtain complex products by the simple mixture of 3 or more reactants. The classic Ugi reaction (4-UCR) involves a mixture of an amine, aldehyde, isocyanide and a carboxylic acid, giving peptoides as products. Some modifications of this reaction have been reported, among which the use of amino acids and Lewis acids, such as titanium (IV) chloride, to induce stereoselectivity in good ratio. In this work we demonstrate the efficiency of different Lewis acids in the modified Ugi reaction and good levels of diastereoselectivity and yields in the synthesis of unnatural secondary amino esters.

Keywords: Ugi reaction modified; diastereoselectivity; Lewis acids, unnatural amino esters

* Corresponding author. E-mail: rafaelrocha@unb.br

Scheme 1



Conference website: <http://ivwso.ufms.br>