

III Encontro sobre

Selênio

e

Telúrio

Livro de Resumos

Hotel Praitur

Florianópolis – SC

29 de novembro a 02 de dezembro de 2010

EDITORIAL

Prezados Colegas,

O III ESeTe (III Encontro Sobre Selênio e Telúrio), em Florianópolis – SC, foi organizado segundo diretrizes da Comissão Organizadora dos dois últimos ESeTes, bem como uma importante deliberação que vem sendo seguida em outros congressos importantes, que é alojar/reunir, no mesmo local, todos os participantes, do estudante de iniciação científica ao pesquisador renomado, para que a interatividade seja maximizada, inclusive na informalidade.

Seguindo sugestões de alguns pesquisadores foi organizada, também, uma edição especial do JBCS (Journal of the Brazilian Chemical Society) dedicado aos elementos Se e Te, cujos artigos já estão disponíveis no site da revista, e uma cópia impressa será distribuída a todos os inscritos no encontro. Acreditamos que essa iniciativa será de grande importância para a consolidação das áreas de pesquisa envolvendo esses elementos, apesar do custo elevado dessa edição (R\$ 45 mil ~ 25 mil US).

A química no Brasil nasceu com a criação da Universidade de São Paulo, em 1934. As tentativas anteriores de se fazer química no país foram esporádicas e efêmeras. O primeiro tema de pesquisa nessa importante área da ciência em nosso país foi a química dos compostos orgânicos do selênio e do telúrio. O expressivo desenvolvimento dessa química em Santa Maria, RS, contagiou a área de bioquímica, resultado na formação de vários grupos envolvendo esses elementos. Ao longo das últimas décadas, grupos de pesquisadores brasileiros dedicados ao estudo da química/bioquímica do selênio e do telúrio adquiriram grande visibilidade no Brasil e no exterior. Isso é decorrente, em grande parte, da filosofia de trabalho desses grupos de pesquisadores, que sempre procuram publicar seus resultados nas melhores revistas internacionais. Não nos alongaremos nesse assunto, pois justamente no primeiro artigo de revisão do número especial do JBCS, *Selenium and Tellurium Chemistry: Historical Background*, o Prof. Comasseto detalha esse tópico com propriedade. Nesse sentido, acreditamos que o principal objetivo do ESeTe é justamente difundir essa experiência de sucesso para outras áreas da ciência e/ou tecnologia, envolvendo esses elementos ainda incipientes no Brasil, como ciências dos materiais, alimentos, etc.

Para esta edição do III ESeTe tivemos 170 inscritos, com cerca de 110 trabalhos, os quais serão apresentados na forma de painéis e/ou apresentação oral (36 apresentações).

Agradecemos aos patrocinadores do evento que, com suas contribuições, permitiram a realização da terceira edição do ESeTe, principalmente a CAPES, CNPq e FAPESC. Agradecemos, também, a participação dos membros da Comissão Organizadora, assim como nossos estudantes que tanto trabalharam para a sua concretização.

Esperamos que o III ESeTe propicie um ambiente agradável para que todos aproveitem, resultando em novas colaborações profícuas nas interfaces das áreas.

Antonio L Braga

Secretário Geral do III ESeTe

Comitê Organizador

- **Prof. Antonio Luiz Braga**
Coordenador
Universidade Federal de Santa Catarina
UFSC
- **Prof. Gilson Zeni**
Universidade Federal de Santa Maria
UFSM
- **Prof. Hugo Gallardo**
Universidade Federal de Santa Catarina
UFSC
- **Prof. Cristina W. Nogueira**
Universidade Federal de Santa Maria
UFSM

Comitê Científico

- **Prof. Alcindo dos Santos**
Química Orgânica
Universidade de São Paulo
USP
- **Prof. Ernesto S. Lang**
Química Inorgânica
Universidade Federal de Santa Maria
UFSM
- **Prof. Gilson Zeni**
Química Orgânica
Universidade Federal de Santa Maria
UFSM
- **Prof. João Batista**
Bioquímica
Universidade Federal de Santa Maria
UFSM
- **Prof. João V. Comasseto**
Química Orgânica
Universidade de São Paulo
USP
- **Prof. Hélio A. Stefani**
Farmácia
Universidade de São Paulo
USP
- **Prof. Julio Zukerman-Schpector**
Química Inorgânica
Universidade Federal de São Carlos
UFSCar
- **Prof. Oswaldo L. Alves**
Química de Materiais
Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP
- **Prof. Ludger Wessjohann**
Leibniz Institute Of Plant Biochemistry
IPB - Alemanha

PROGRAMA CIENTÍFICO

Segunda-feira, 29 de novembro de 2010

14:30 - 18:00 - Registro dos participantes

18:00 - 19:45 - Jantar

20:00 - 20:30 - Cerimônia de abertura

20:40 - 21:40 - Palestra de abertura: **Prof. Dr. João Pegas Henriques** – UFRGS - Título: "Perspectivas e importância de moléculas contendo Selênio e Telúrio para a Biotecnologia e Medicina"

21:45 - 23:45 - Coquetel de abertura

Terça-feira, 30 de novembro de 2010

08:00 – 09:40 – (10 x 10min) conferências “Flash”

1-**Benhur Godoi** - Síntese de Cromenos Mediada por Ferro/Disseleneto.

2-**Cristiane Lenz Dalla Corte** - Efeito do Disseleneto de Difenila contra a toxicidade do Metilmercúrio: Envolvimento da Disfunção Mitocondrial.

3-**Daniel da S. Rampon** - Influência do Átomo de Calcogênio nas Propriedades Mesomórficas e Eletrônicas de Novos Calcogenol Ésteres.

4-**Sailer Santos** - Complexos de Metais de Transição envolvendo Telúrio e Benzoiltioureias.

5-**Ethel Wilhelm** - 3-alquinil selenofeno protege contra o aumento da susceptibilidade a convulsões e prejuízo cognitivo induzidos por convulsão febril em ratos bebê

6- **Bruno Artur de Sousa** – Organocalcogenolatos em Reações *Tandem* Michael-Aldol: Aplicações Sintéticas

7- **Cristiane Yuriiko Kawasoko** - Síntese de Organocalcogenetos de Diarila Catalisada por ZnO Nanoestruturado em Líquido Iônico

8- **Mariana Moro Bassaco** - Difenilfosfinóxidos e a Reação de Wittig na Síntese de Calcogenetos Vinílicos

9- **Jéssie Haigert Sudati** - Disselenetos derivados de aminoácidos com promissora atividade antifúngica em modelo de *Candida albicans*

10-**Letiere Cabreira Soares** - Síntese de Nanocabos de Selênio

09:40 – 10:00 – Mini conferência: **Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider** –IQ – UFRGS

Título: “Obtenção de Calcogenoacetilenos a partir de Dicalcogenetos de Diorganoila e Acetilenos Terminais Catalisada por sais de In (III)”

10:00 - 10:20 – Mini conferência: **Dra. Marina Prigol** – DQ - UFSM

Título: " Estudo da toxicocinética do disseleneto de difenila em ratos e camundongos"

10:20 - 10:50 - "Coffee Break"

10:50 – 11:20 – Mini Conferência: **Prof. Dr. Carlos Maduro de Campos** - DF - UFSC - Título: "Caracterização Físico-Química de Nanomateriais Calcogênicos feitos por Mecano-Síntese"

11:20 – 12:10 – Conferência Plenária: **Prof. Dr. João Batista T. Rocha** – DQ – UFSM - Título: "Diphenyl Diselenide: a Janus-Faced Molecule. Future Perspectives for the Field of Organoselenium Compounds"

12:10-12:40– Conferência: **Prof. Dr. Paulo H Menezes** – DQF – UFPE
Título: "Síntese de Produtos Naturais Utilizando Compostos de Telúrio"

12:40-13:00 – Mini - Conferência: : **Renan S. Ferrarini**– IQ-USP –Título: "Compostos orgânicos de telúrio na síntese de moléculas bioativas"

12:50 – 14:00 - Intervalo para almoço

14:00 – 18:30 – Intervalo

18:30 – 20:00 – Jantar

20:00 – 21:30 – Apresentação dos Pôsteres de numeração Impar

Quarta-feira, 01 de Dezembro de 2010

08:00 – 09:40 – (10 x 10 min) conferências"Flash":

1- **Ricardo Frederico Schumacher** Síntese de derivados do selenofeno via reações de ciclização eletrofílica

2- **Cátia Schwartz Radatz** - Glicerol em Síntese Orgânica: Síntese de Selenetos Vinílicos Catalisada por Sais de Cobre

3-**Juliano C. Rufino de Freitas** - Síntese Estereosseletiva de Glicopiranosídeos 2,3-Insaturados Mediada por TeCl₄

4- **Patrícia Bulegon Brondani** - Síntese de lactonas bio-ativas utilizando γ -hidroxi teluretos vinílicos

5- **Vanessa Nascimento** - Atividade GPx Like de Selenetos e Selenóxidos: Evidências experimentais e Cinéticas para o Envolvimento de Perhidróxi Selenona como Espécie Ativa

6- **Sergio Ricardo Pizano Rodrigues** - Docking e análise em tela gráfica de complexos formados entre DNA e compostos contendo Se ou Te

7- **@UbXfc`D]cj Ub!`GpHYg`Y`Uj U]U, ~c`XY`Wta dcg]cg\]dYfj UYbhYg`XY`gY`..b]c`Y`hY`• f]c`Wta c`]b]V]XcfYg`XY`hfYcb]bc`dfchUgYfDfchUggca U&\$GL"**

8- **Devender Singh** - Óxido de Cobre (CuO) Nanoparticulado: um Excelente Catalisador para Preparar Compostos Organocalcogênio em Líquidos Iônicos

9- **Mariana Appel Hort** - Efeito protetor do Disseleneto de difenila em modelos experimentais de aterosclerose in vivo e in vitro.

10- **Marcio S. Silva** - Compostos Organomanganês a partir de Teluretos Orgânicos

-. (\$'È%\$. ' \$'È7 cbZf..bVU'D`YbUf]UDfcZ'8f"K c`Z Ub['6 fUbXh!'D6 '!<U`YÈ5`Ya Ub\ U!'Hti `c.
""7 ca di HUjcbU'5 ddfcUW Yg'lc'i bXYfgHbX'H Yfc`YcZGY'Yb]i a ']b`Cf[Ub]WUbX'6]c`c[]WU`
7\ Ya]ghf"m""

%. ' \$'È%\$\$!'""7 cZYY6 fYU_""

%%\$\$!'%%&\$'È'A]b]WtbZf..bVU.'DfcZU'8 fU7 f]gh]UbY'@]gU>cgh!'8 E'È'I : G7 '!Hti `c.
""AYrcXc`c[]Ug`UbU`H]WUg`Ud`]WUXUg`{ `XYHfa]bU, ~c`XYgY'.b]c`YHf`f]c`Ya `Ua cghfUg`X]j YfgUg""

%%&\$'È%\$(\$'È'A]b]WtbZf..bVU.'DfcZ'8f"8 Uj]'6 UW_È8 E'È'I : GA '!Hti `c. ""9j c`i , ~c`XUEi ç]WU
XY'7`i gh'fg`XY'7 UWt[`YbYfcg`bc`@UcfUc]c`XY'A UHf]U]g`-bcf[| b]Wt`g'È`@# : GA ""

11:40 – 12:00 – Mini Conferência: **Prof. Dr. Diego Alves** – DQ - UFPel

Título: "Compostos Orgânicos de Selênio em *Click Chemistry*: Síntese de Organosselênio Triazóis"

12:00 – 12:30 – Conferência - **Profa. Dra. Andreza de Bem** – CCB - UFSC

Título: "Propriedades anti-aterogênicas de compostos orgânicos de selênio"

12:30 – 13:00 – Conferência: **Prof. Dr. Leandro H de Andrade** – IQ - USP

Título: "Reações Enzimáticas de Compostos de Selênio"

13:00 - 14:30 - Almoço

17:30 – 18:30- Discussão para o planejamento do ESeTe IV

18:30 – 20:00 - Jantar

20:00 - 21:30 - Apresentação de pôsteres com numeração Par

Quinta-feira, 02 de Dezembro de 2010

09:00 – 09:20 – Mini conferência **Prof. Dr. Gelson Perin** – DQ - UFPel

Título: "Reflexos da Pesquisa em Organocalcogênios na UFPel "

9:20 – 9:50– Conferência: **Prof^a. Dra. Ignez Caracelli** – DF - UFSCar

Título: "Estudos *in silico* de complexos entre moléculas biológicas e compostos orgânicos de Se e Te"

09:50 - 10:10 – Mini conferência: **Glaecir Roseni Mundstock Dias**– Bioquímica - UFSM –Título: "Efeitos comportamentais e bioquímicos da suplementação com disseleneto de difenila na dieta de ratas submetidas ao hipotireoidismo pelo metimazol"

10:10 – 11:00 – Conferência de encerramento **Prof. Dr. João Valdir Comasseto** – IQ - USP

Título: "Telúrio: Uma viagem no Tempo e no Espaço"

11:00 – 11:20- Encerramento do ESeTe III

11:30 – 14:00- Almoço

Conferências

"Perspectivas e importância de moléculas contendo Selênio e Telúrio para a Biotecnologia e Medicina"

Prof. Dr. João Pegas Henriques – UFRGS - Centro de Biotecnologia

pegas@cbiot.ufrgs.br

Obtenção de Calcogenoacetilenos a partir de Dicalcogenetos de Diorganoila e Acetilenos Terminais Catalisada por sais de In (III)

Professor Paulo Henrique Schneider

IQ – UFRGS

paulos@iq.ufrgs.br

Resumo

Calcogenoacetilenos são intermediários sintéticos interessantes, uma vez que podem ser utilizados como blocos de construção versáteis para diversos propósitos. Muitos métodos são descritos na literatura para sua preparação, contudo, em maioria, empregam mais de uma etapa, requerem reagentes de difícil manipulação, ou catalisadores indesejáveis do ponto de vista ambiental tais como sais de cobre. Durante os últimos anos, sais de In (III) tem recebido muita atenção como novos catalisadores ácidos de Lewis verdes para síntese orgânica. Apesar disto, a preparação de calcogenoacetilenos utilizando sais de In (III) foi pouco explorada até o momento. Desta forma, apresentaremos uma nova e branda metodologia para a síntese de calcogenoacetilenos partindo de disselenetos de diorganoila e alcinos terminais empregando InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) como catalisador.

Estudo da toxicocinética do disseleneto de difenila em ratos e camundongos

Marina Prigol – DQ - UFSM

Resumo

Nos últimos anos, têm sido identificadas inúmeras propriedades farmacológicas e toxicológicas do composto de selênio, como o disseleneto de difenila (PhSe_2). No entanto, pouco se conhece sobre a toxicocinética deste composto. A palestra terá como foco o estudo *in vitro* da toxicocinética do (PhSe_2), relacionado à estabilidade, solubilidade, absorção, ligação às proteínas plasmáticas e identificação das vias metabólicas responsáveis pela biotransformação do (PhSe_2) no organismo. Será abordado ainda o estudo *in vivo* dos níveis plasmáticos do (PhSe_2) e a distribuição do composto em ratos e camundongos.

Caracterização Físico-Química de Nanomateriais Calcogênicos feitos por Mecano-Síntese

Carlos E.M. Campos (PQ)

Departamento de Física, UFSC, Trindade, 88 040-900 Florianópolis, SC, Brasil (pcemc@fisica.ufsc.br)

Palavras Chave: Nanomateriais, Calcogênicos, Difração de Raios X, Método de Rietveld, Raman, Absorção de Raios X, Altas Pressões.

Introdução

Desde 2001 ligas calcogênicas binárias vêm sendo produzidas usando uma reação de estado sólido - mecano-síntese¹ (ver Tab. 1)- e caracterizadas através de inúmeras técnicas experimentais, com destaque para a difração de raios X (DRX), a calorimetria e a espectroscopia Raman²⁻⁵.

Uma hipótese que vem sendo usada para explicar a presença de cadeias de Se_n em ligas que não apresentam Se trigonal nem amorfo, se baseia no fato dos nanomateriais possuírem duas componentes distintas (uma *bulk* e outra interfacial), e na possibilidade dessas cadeias (moléculas) de Se estarem dispersas na componente interfacial dos nanocristalitos (nanogrãos amorfos). Esta apresentação mostra dois casos, o da liga Fe₂₅Se₇₅ nanocristalina e o da liga Ga₅₀Se₅₀ amorfa, que conduziram a formulação dessa hipótese.

Tabela 1 Ligas calcogênicas binárias produzidas por mecano-síntese, onde “x” indica as composições estudadas e “Dp” mostra quais foram submetidas a ensaios envolvendo altas pressões

	X	Dp	Refs
MT _{1-x} Se _x	0.25, 0.5* e 0.75	Sim	2 a 7
MT _{1-x} Te _x	0,5	Não	8 e 9
In _{1-x} Te _x	0.25 e 0.75	Não	10
Ga _{1-x} Se _x	0.8, 0.6 e 0.5	Sim	11 a 13
Ge _{1-x} Se _x	0.7 e 0.8	Não	14 e 15

MT = Fe, Co, Ni, Zn*, Cd

Resultados e Discussão

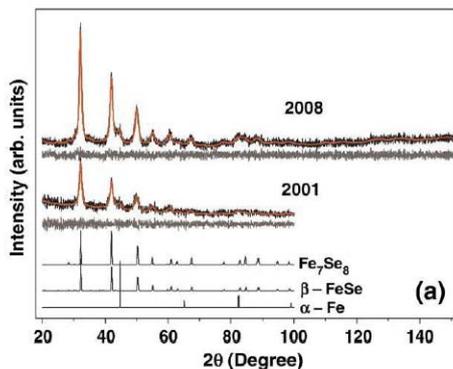
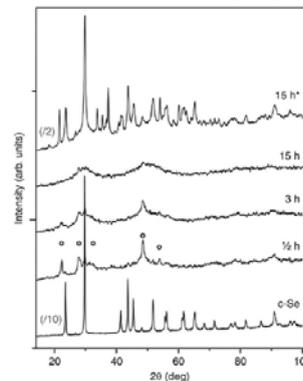


Figura 1. Padrões DRX experimental (linhas pretas ruidosas), ajustes Rietveld (linhas vermelhas) e curvas diferença (linhas cinza ruidosas) da

liga Fe₂₅Se₇₅ feita por mecano-síntese (72 h). Curvas da parte inferior representam as fases cristalinas consideradas no ajuste Rietveld.

Figura 2. Padrões DRX da liga Ga₅₀Se₅₀ em função do tempo usado para a mecano-síntese e da amostra 15 h dois anos após a síntese*.



Conclusões

A mecano-síntese é capaz de produzir ligas calcogênicas.

A **combinação de técnicas** experimentais (XRD, DSC, XAS, TEM e Raman), é **indispensável na caracterização química e estrutural das ligas**, principalmente do **Se**

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC e FAPESP

- Suryanarayana, C., *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2002**, 123, 179.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Vibrational Spectroscopy*, **2004**, 36, 117.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Itie, J. P., Polian, A., and Michalowicz, A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2005** 17, 1.
- Nunes, R.M., Campos, C.E.M., Drago, V., de Lima, J.C., Grandi, T.A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2010**, 356, 1145.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Hinrichs, R., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2003**, 128, 229.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., *et al.*, *Physica B*, **2002**, 324, 409.
- Ersching, K, Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 123532.
- Ersching, K, Campos, C.E.M., Fanta, F.L., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 493, 294.
- Fanta, F.L., Ersching, K, Campos, C.E.M., *Materials Chemistry and Physics*, **2010**. (no prelo).
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2003**, 126, 611.
- Souza, S.M., Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2006**, 139, 8479.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Souza, S.M., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2007**, 142, 270
- Machado, K.D, Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2005**, 133, 411
- Machado, K.D., Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal Chemical Physics*, **2004**, 120, 329.

"Diphenyl Diselenide: a Janus-Faced Molecule. Future Perspectives for the Field of Organoselenium Compounds"

Prof. João B.T. Rocha – DQ - UFSM
jbtrocha@yahoo.com.br

Resumo

Nesta conferência abordaremos uma reflexão sobre o potencial terapêutico ou tóxico de compostos orgânicos de selênio, dando particular ênfase ao disseleneto de difenila e alguns dos seus análogos estruturais. Algumas características moleculares relacionadas com a toxicidade e farmacologia do disseleneto de difenila *in vitro* e *in vivo* são abordadas. Os artigos revisados, que abordam experimentos *in vivo*, indicam que a interação do disseleneto de difenila com tióis pode determinar seu potencial farmacológico ou toxicológico. Além disso, uma limitada ativação da rota de toxicidade, isto é, a oxidação controlada de moléculas de alto peso molecular, que contém grupos tióis, poderia contribuir para os efeitos farmacológicos do disseleneto de difenila. Conclui-se que a síntese de compostos orgânicos de selênio deve ser direcionada para o desenvolvimento de novos disselenetos de diorganoila que possam interagir com alvos moleculares específicos.

Síntese de Produtos Naturais Utilizando Compostos de Telúrio

Paulo H. Menezes

Departamento de Química Fundamental- CCEN, Universidade Federal de Pernambuco

pmenezes@ufpe.br

Resumo

Apesar do grande número de metodologias envolvendo compostos de telúrio, a aplicação destas na síntese total de produtos naturais ainda consiste em um desafio. Nesta apresentação serão abordadas algumas aplicações de compostos de telúrio na síntese de moléculas com atividade farmacológica. Aspectos mecanísticos, bem como novas metodologias de análise baseadas em RMN de ^{125}Te de compostos de telúrio serão abordados.

Compostos Orgânicos de Telúrio na Síntese de Moléculas Bioativas

Renan S. Ferrarini

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil.

renan_ferrarini@yahoo.com.br

Resumo

A possibilidade de resolução cinética enzimática de γ -butil-teluro-álcoois alílicos em bons excessos enantioméricos, seguido da reação de troca Te/Li, possibilita a obtenção de 1, 4-(C,O)-diânions vinílicos. Essa classe de reagentes organometálicos funcionalizados apresenta boa reatividade frente a compostos eletrofílicos, como por exemplo CO_2 , fornecendo γ -alquil-butenolidas, após *work-up* ácido. Esse esqueleto γ -lactônico é frequentemente encontrado em moléculas bioativas, como por exemplo, os metabólitos de hidrólise de Antimicinas, compostos com atividade antifúngica e antitumoral.

Evolução da Química de Clusters de Calcogenetos no Laboratório de Materiais Inorgânicos – LMI/UFSM

Davi Fernando Back (PQ)¹

1- Laboratório de Materiais Inorgânicos- LMI/ Universidade Federal de Santa Maria- UFSM .

daviback@gmail.com

Resumo

O interesse crescente na síntese de clusters metálicos deve-se às propriedades que não são observadas em complexos mononucleares, as quais podem ser comparadas com as de superfícies metálicas^{1,2} bem como, a capacidade de sofrer rearranjos moleculares.³

Clusters contendo calcogenetos estão associados a um campo emergente de aplicações tecnológicas, dentre estas pode-se salientar as ópticas-eletrônicas^{4,5}, miméticos de metalotioneínas⁶ e blocos de construção para obtenção dos chamados sólidos *frameworks*^{7,8}. Os clusters que possuem átomos de metais com mercúrio tem especial atenção devido a suas potenciais usos em telecomunicação⁹⁻¹¹

Dado o interesse do LMI (Laboratório de Materiais Inorgânicos) na química de clusters, no ano de 2002 começamos a investigar as reações de redistribuição envolvendo $M(EPh)_2$ com MX_2 ($M = Hg, Cd, E = Se, Te, X = Cl, Br, I$) juntamente a solventes coordenantes como DMSO e piridina.^{12,13}

Em comunicações recentes, descrevemos as reações de $Hg(TePh)_2$ com M-sais ($M = Ag, CO, Ni$), estabilizada por fosfinas (PPh_3 e $P(CH_3)_2Ph$) e piridina promovendo a obtenção dos primeiros clusters heterometálicos de prata, telúrio e mercúrio até então relatados.^{14,15}

Finalmente, descobrimos que um passo crítico para desenvolver novos clusters em condições controladas é a compreensão adequada dos processos que levam à estabilização e isolamento de espécies como $PhEHgX$ ($E = Se, Te, X = Cl, Br$).¹⁶

Desde então, nos últimos 8 anos (Figura 1) tivemos uma série de resultados sobre a influência dos ligantes, solventes e coordenação, estequiometria e da estereoquímica de diferentes clusters. Os resultados mais recentes estão associados à obtenção de clusters contendo átomos de telúrio tendo ligações lineares, ao contrário das ligações normalmente angulares.

Os próximos passos, no que diz respeito à síntese deverão ser a inserção de metais com interesse catalítico como Pd e Au e a compressão dos mecanismos de eliminação de átomos de mercúrio.

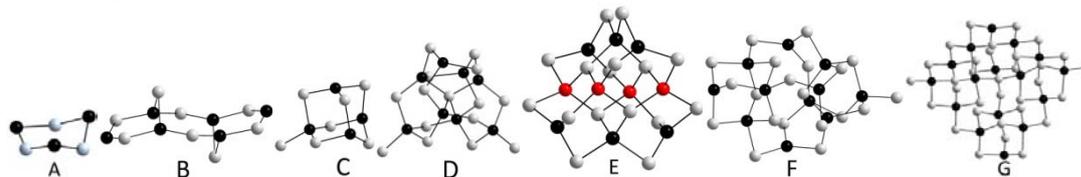


Figura 1. Demonstração do aumento da complexidade dos clusters sintetizados no LMI. As figuras representam apenas o núcleo metálico dos clusters sendo Te (branco), Hg (preto) e Ag (vermelho): A- 6 átomos metálicos; B- 12 átomos metálicos; C- 11 átomos metálicos; D- 23 átomos metálicos; E- 26 átomos metálicos (heterometálicos); F- 31 átomos metálicos; G- 48 átomos metálicos.

1. Muetterties, E.L. e col. *Chemical Reviews*. **1979**, 79, 2; 91.
2. Thimmappa, B.H.S. *Coordination Chemistry Reviews*. **1995**, 143, 1
3. Sivaramakrishna, A. e col. *Coordination Chemistry Reviews*. **2007**, 251, 9-10, 1294-1308.
4. Tran, D. T. T.; e col. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5693.
5. Corrigan, J. F. e col. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5447.
6. Henkel, G.; Krebs, B.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 801.
7. Zhang, Q.; Bu, X.; Han, L.; Feng, P. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6684.
8. Wang, C.; Bu, X.; Zheng, N.; Feng, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8412.
9. Vossmeier, T.; e col. *Science*. **1995**, 267, 1476.
10. Eichhöfer, A.; Deglmann, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 349.
11. Eichhöfer, A.; Tröster, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2253.
12. Lang, E. S. e col. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3, 331
13. Lang, E. S.; e col. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2815
14. Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Castellano, E. E.; Lang, E. S. e col. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2356.
15. Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Lang, E. S. *Polyhedron*. **2008**, 27, 3255.
16. Tirloni, B.; Back, D. F.; de Oliveira, G. M.; Lang E. S. e col. *J. Braz.Chem.Soc.*, **2010**, Vol. 00, 1-7.

Metodologias analíticas aplicadas à determinação de selênio e telúrio em amostras diversas

Prof.^a. Dr.^a. Cristiane Luisa Jost

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo

A avaliação de espécies de selênio e telúrio, elementos de relevância clínica e/ou geoquímica, vem ganhando atenção. Tendo em vista a conhecida dependência entre forma química e efeito biológico/toxicológico, estudos que objetivam o entendimento do papel que estes análogos desempenham no meio-ambiente e na saúde humana vêm sendo relatados. Técnicas analíticas de separação, tais como cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar acopladas à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, bem como métodos óticos de análise, têm sido empregadas na análise de especiação de selênio e telúrio. Técnicas eletroanalíticas, como a voltametria de redissolução catódica aliada à processos de co-eletrólise, apresentam-se menos suscetíveis à interferência de íons metálicos, principalmente no que diz respeito a determinações em amostras de elevada concentração salina, como água do mar e concentrados salinos de hemodiálise. Devido à adequação de técnicas eletroanalíticas à análise das referidas matrizes, serão abordadas duas aplicações da voltametria de redissolução catódica: a determinação de selênio em amostras salinas, de origem ambiental ou clínica, bem como o estudo de fenômenos de adsorção de espécies de telúrio em fases sólidas, tais como óxidos de ferro e manganês oriundos de ambientes marinhos.

Síntese de Seleno peptídeos não Naturais

Prof. Dr Ludger Wessjohann - IPB – Halle, Alemanha.

Compostos Orgânicos de Selênio em *Click Chemistry*: Síntese de Organosselênio Triazóis

Diego Alves

Instituto de Química e Geociências - LASOL - Universidade Federal de Pelotas - UFPel - 96010-900, Pelotas - RS – Brasil; Tel: +55 (53) 3275-7393.

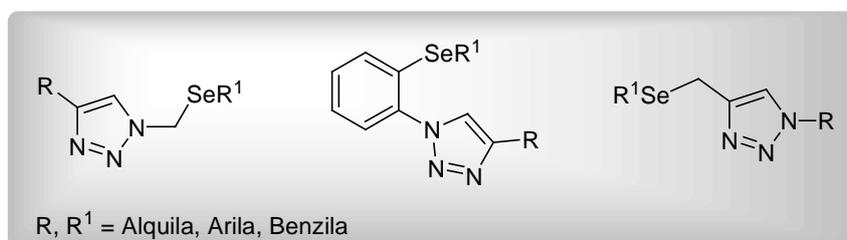
diego.alves@ufpel.edu.br

Resumo

A importância dos compostos heterocíclicos é incontestável, particularmente no que se refere ao fato de inúmeros usos como medicamentos. Dentre os sistemas heterocíclicos mais estudados encontram-se os 1,2,3-triazóis, que têm despertado muito interesse pelo fato de possuírem um vasto campo de aplicações, que vão desde usos como explosivos, até como agroquímicos e fármacos.¹ Dentre as metodologias de síntese desta classe de compostos, destaca-se a cicloadição 1,3-dipolar catalisada por sais de cobre entre azidas e alquinos terminais, destacada por K. B. Sharpless como a mais eficiente reação de *Click Chemistry*.²

Na mesma linha, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparados, os compostos contendo grupos orgânicos de selênio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos ou farmacológicos.³ A incorporação de átomos de selênio em moléculas orgânicas permite a preparação de inúmeros compostos, com propriedades já reconhecidas.³ Desta forma, a busca por métodos eficientes de síntese de novos compostos com atividade biológica, constitui uma importante área da química de selênio.

Devido a existência de pouca informação sobre a síntese de compostos de selênio contendo uma unidade triazólica em sua molécula,⁴ decidimos utilizar metodologias que empregam sais de cobre como catalisadores em reações de *Click Chemistry* utilizando compostos orgânicos de selênio como substratos. Nesta apresentação, serão discutidos alguns resultados obtidos em nosso laboratório sobre a síntese de Organosselênio Triazóis através de reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisadas por sais de cobre.



¹ Grimmett, M. R. Em *Comprehensive Organic Chemistry*; Barton, D.; Ollis, D., eds.; Pergamon Press: Reino Unido, 1979.

² (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. (b) Krasinski, A.; Radic, Z.; Manetsch, R.; Raushel, J.; Taylor, P.; Sharpless, K. B.; Kolb, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6686. (c) Lee, L. V.; Mitchell, M. L.; Huang, S.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Wong, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9588. (d) Hein, J. E.; Tripp, J. P.; Krasnova, L. B.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1. (e) Shao, C.; Cheng, G.; Su, D.; Xu, J.; Wang, X.; Hu, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1587.

³ (a) Parnham, M. J.; Graf, E. *Prog. Drug. Res.* **1991**, *36*, 9. (b) Muges, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (c) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

⁴ (a) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Santi, C.; Tomassini, C.; Marini, F.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3131. (b) Back, T. G.; Bethell, R. J.; Parvez, M.; Taylor, J. A.; Wehrli, D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7426.

Propriedades anti-aterogênicas de compostos orgânicos de selênio

Prof. Andreza Fabro de Bem

Departamento de Bioquímica, CCB, UFSC.

andrezadebem@ccb.ufsc.br

Resumo

A aterosclerose e doenças cardiovasculares associadas (infarto do miocárdio e acidente vascular cerebral) representam as maiores causas de morbidade e mortalidade em países industrializados. A enzima glutatona peroxidase (GPx) tem um papel muito importante na defesa da parede vascular e sua deficiência tem sido implicada no desenvolvimento de lesões ateroscleróticas. Neste sentido, hipotetizamos que compostos com atividade mimética a GPx possam atuar sobre o desenvolvimento da aterosclerose. Diferentes classes de compostos orgânicos de selênio exibem atividade mimética da GPx e decompõem peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos orgânicos utilizando glutatona reduzida (GSH) ou outros tióis como doadores de hidrogênio. Dentre estes compostos, demonstramos que o disseleneto de difenila foi capaz de atuar como agente anti-aterosclerótico em diferentes modelos experimentais. Utilizando lipoproteína de baixa densidade (LDL) isolada de plasma humano, demonstramos a capacidade deste composto em reduzir a oxidação das porções lipídicas e protéicas desta lipoproteína. Por outro lado, o tratamento de camundongos knockout, deficientes para o receptor de LDL, com baixas doses de disseleneto de difenila foi capaz de reduzir as lesões ateroscleróticas nestes animais. Ademias, estamos investigando a ação de outros compostos orgânicos de selênio em modelos experimentais relacionados à aterosclerose.

Reações enzimáticas de compostos orgânicos de selênio

Prof. Leandro Helgueira Andrade

Instituto de Química, Universidade de São Paulo – São Paulo, Brasil.

e-mail: leandroh@iq.usp.br

Resumo

As enzimas são excelentes catalisadores de inúmeras reações químicas de compostos orgânicos com grande potencial sintético. Apesar desse potencial, os compostos químicos mais estudados são constituídos principalmente de C, H, O, N, S e halogênios. Inspirados pelas importantes características de reações enzimáticas decidimos nos dedicar à investigação dessas reações com compostos orgânicos de selênio para a preparação de compostos opticamente ativos. Além do uso de enzimas, elas também são utilizadas como alvos moleculares durante o desenvolvimento de novos medicamentos. Isto ocorreu principalmente após a compreensão de sistemas biológicos e o evidenciamento de que enzimas catalisam reações importantes para a sobrevivência de um organismo.

Nesta palestra serão apresentadas nossas contribuições referentes ao uso de enzimas (álcool desidrogenases, lipases, transaminases, mono-oxigenases) como catalisadores de reações orgânicas, bem como o uso de compostos de selênio como inibidores de proteases (cisteíno proteases e proteassoma).

Reflexos da Pesquisa em Organocalcogênicos na UFPel

Gelson Perin

Instituto de Química e Geociências - LASOL - Universidade Federal de Pelotas - UFPel - 96010-900, Pelotas - RS - Brasil; Tel: +55 (53) 3275-7357

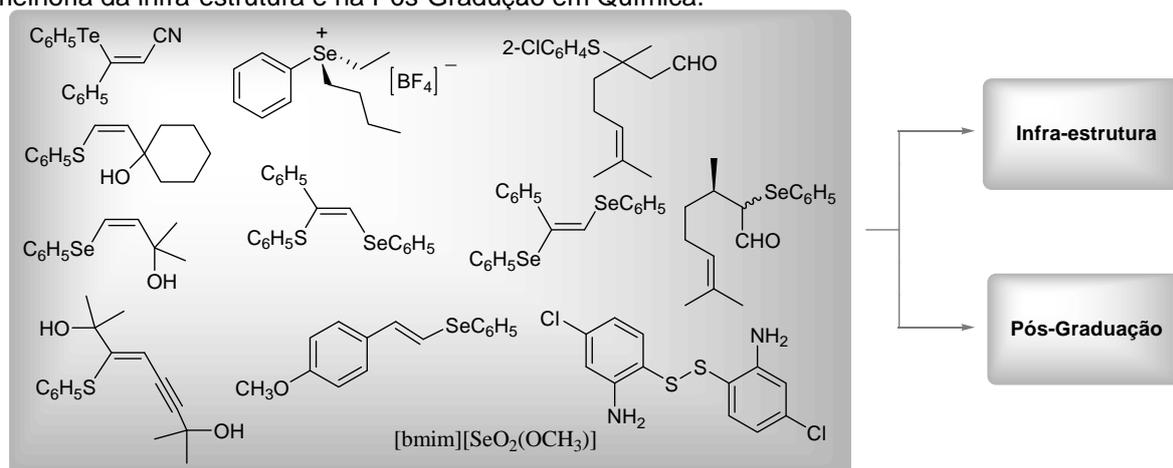
gelson_perin@ufpel.edu.br

Resumo

O número crescente de artigos publicados por brasileiros nos últimos anos envolvendo a síntese orgânica limpa demonstra que já se iniciou no país a formação de químicos dentro da filosofia da química verde. Neste sentido, o nosso grupo de pesquisa em compostos organocalcogênicos tem dado sua contribuição, através do desenvolvimento de novas metodologias utilizando solventes recicláveis e renováveis, fontes de energia não clássicas, catálise heterogênea, além de reações em meio livre de solvente e o uso de fonte renovável de matéria prima.

Os compostos de selênio e telúrio já fazem parte de diversos procedimentos clássicos da química sintética preparativa com aplicações também em novos materiais. O desenvolvimento de novos selenetos bioativos com potencial utilização farmacológica e a disponibilização de importantes estudos toxicológicos sobre organocalcogênicos têm colaborado para ampliar o rol de aplicações de espécies orgânicas contendo selênio e telúrio. Uma fonte importante de matéria-prima para novos compostos organocalcogênicos são os óleos essenciais e vegetais e seus constituintes. A modificação química de terpenóides e ácidos graxos com a incorporação de selênio e enxofre mostrou-se uma ferramenta eficiente para a obtenção de novos calcogenetos semi-sintéticos biologicamente ativos. Para isto, temos utilizado catalisadores suportados em sílica e alumina para a preparação seletiva de calcogenetos em meio livre de solvente (selenetos, teluretos e sulfetos vinílicos, adutos de Michael). Também estamos trabalhando na utilização de líquidos iônicos como solvente e catalisador, visando a preparação de calcogenetos vinílicos e outras espécies de interesse em síntese orgânica. Novos líquidos iônicos de selenônio, como o tetrafluoroborato de feniletilbutilselenônio, [pbeSe]BF₄ e de selenito, como o selenito de butilmetilimidazólio, [bmim][SeO₂(OCH₃)], estão sendo utilizados com sucesso na catálise ácida de diversas reações, como na hetero-Diels-Alder de *N*-ariliminas com alquenos desativados, reação de tióis com carbonila, na aceleração da reação de Baylis-Hillman e também na oxidação de tióis e na síntese de selenetos vinílicos. Atualmente o nosso grupo está desenvolvendo vários estudos envolvendo a glicerina como solvente alternativo em síntese orgânica, onde o produto é facilmente separado e o sistema contendo o catalisador pode ser reutilizado.

Portanto, esta apresentação tem como objetivo a divulgação dos resultados das pesquisas envolvendo compostos organocalcogênicos desenvolvida na Universidade Federal de Pelotas - UFPel e os seus reflexos na melhoria da infra-estrutura e na Pós-Graduação em Química.



¹ Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.

² Perin, G.; Mello, L. G.; Radatz, C. S.; Savegnago, L.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4354.

³ Lenardão, E. J.; Trecha, D. O.; Ferreira, P. C.; Jacob, R. G.; Perin, G. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 93.

⁴ Silva, M. S.; Lara, R. G.; Marczewski, J. M.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1927.

⁵ Lenardão, E. J.; Dutra, L. G.; Saraiva, M. T.; Jacob, R. G.; Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8011.

⁶ Lenardão, E. J.; Feijó, J. O.; Thurow, S.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5215.

⁷ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

Estudos *in silico* de complexos entre moléculas biológicas e compostos orgânicos de Se e Te.

Ignez Caracelli

BioMat – Departamento de Física – UFSCar – São Carlos – SP

ignez@ufscar.br

Palavras-chave: *docking*, interações intermoleculares, complexos proteína-ligante

Resumo

O desenho de drogas assistido por computador (CADD = Computer-Aided-Drug-Design) tem provado ser uma ferramenta importante para o desenvolvimento de novos medicamentos. Dentre as muitas técnicas de CADD o docking molecular é uma das mais importantes e menos difundida já que exige uma compreensão exata da natureza das forças intermoleculares bem como de uma avaliação acurada das interações que atuam para estabilizar os complexos ligante-proteína, de forma a racionalizar o processo de concepção de novos fármacos. Mais ainda, o docking molecular tem sido utilizado para: **(a)** realização de *screening* virtual; **(b)** entender mecanismos de reação; **(c)** reconhecer sítios de ligação; **(d)** modelar e explicar dados experimentais; **(e)** acompanhar e dirigir processos de síntese.

Após a selenocisteína ser reconhecida como o 21º aminoácido proteinogênico e a descrição da atividade biológica da telurana AS101,¹ o número de estudos com estes calcogênios e suas atividades biológicas vem crescendo intensamente.²

Nosso grupo vem desenvolvendo estudos sistemáticos de interações de organocalcogênios com diversas moléculas biológicas, entre elas a glutatona e a tripanotona redutases³, a catepsina B⁴⁻⁶, a ciclooxigenase e o DNA. Alguns destes resultados, principalmente os mais recentes, serão apresentados e discutidos.

CNPq (472237/2008-0); CAPES (Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009)

¹ Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni B.; Albeck M.. *Inorg. Chem.* (1998) **37**,1704.

² Nogueira, C.W.; Zeni, G.; Rocha, J.B.. *Chem. Rev.* (2004) **104**, 6255.

³ Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J.; Brandt, C.A.. *Acta Cryst.* (2005) **A61**, C168.

⁴ Zukerman-Schpector, J.; Caracelli, I.; Cunha, R.L.O.R.; Comasseto, J.V.; Urano, M.E.; Tersariol, I.L.S. . *Acta Cryst.* (2005) **A61**, C288.

⁵ Cunha, R.L.O.R.; Zukerman-Schpector, J.; Caracelli, I.; Comasseto, J.V.. *J. Organomet. Chem.* (2006) **691**, 4807.

⁶ Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J.; Maganhi, S.H.; Stefani, H.A.; Guadagnin, R.; Tiekink, E.R.T.. *J. Braz. Chem. Soc.* (2010) **21**, 2164.

“Efeitos comportamentais e bioquímicos da suplementação com disseleneto de difenila na dieta de ratas submetidas ao hipotireoidismo pelo metimazol”

Glaecir Roseni Mundstock Dias - DQ – UFSM

*glaecirdias@gmail.com

Resumo

O hipotireoidismo é uma das doenças endócrinas mais comuns e que acomete, principalmente, o sexo feminino. A relação entre hipotireoidismo, alterações bioquímicas e distúrbios psiquiátricos vem sendo encontrada na clínica e nos modelos animais. A indução do hipotireoidismo pelo metimazol é um modelo consagrado na literatura, que permite avaliar os efeitos da suplementação com disseleneto de difenila na dieta, em parâmetros comportamentais e bioquímicos. Neste modelo, observou-se que o disseleneto de difenila causou melhora da aprendizagem, memória espacial e efeito antidepressivo-*like*. As análises bioquímicas demonstraram efeito antioxidante e alterações enzimáticas. Dessa forma, a suplementação com disseleneto de difenila demonstrou potencial terapêutico neste modelo experimental de hipotireoidismo.

"Telúrio: Uma viagem no Tempo e no Espaço"

Prof. Dr. João Valdir Comasseto – IQ - USP

Resumos

Todos os resumos dos trabalhos publicados neste livro foram reproduzidos de cópias fornecidas pelos autores. O conteúdo dos resumos é de exclusiva responsabilidade de seus autores. O Comitê Organizador do III Encontro sobre Selênio e Telúrio – III ESeTe – não se responsabiliza por conseqüências decorrentes do uso de quaisquer dados, afirmações e opiniões inexatos, ou que conduzam a erros, publicados neste livro

Efeitos do disseleneto de difenila contra a toxicidade induzida por metilmercúrio: possível envolvimento da disfunção mitocondrial.

Cristiane L. Dalla Corte (PG)*, Tammy Boing (IC), João B. T. da Rocha (PQ).

Universidade Federal de Santa Maria, Dep. de Química, Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas: Bioquímica Toxicológica, Camobi, Cep 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

crisbiog@yahoo.com.br

Palavras Chave: MeHg, selênio, mitocôndrias.

Introdução

O metilmercúrio (MeHg) é um poluente ambiental altamente tóxico¹. Considerando que o aumento na produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) nas mitocôndrias pode estar relacionado aos efeitos tóxicos do MeHg² torna-se importante investigar compostos com potencial antioxidante que poderiam ser usados na terapia contra a intoxicação por MeHg. O disseleneto de difenila (DPDS), um composto orgânico de selênio, foi demonstrado possuir alta atividade antioxidante, além de proteger contra alguns efeitos tóxicos do MeHg *in vivo*³. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o possível efeito protetor do DPDS contra a toxicidade induzida por MeHg em mitocôndrias.

Resultados e Discussão

O DPDS (0.5; 1; 5 μM) protegeu significativamente ($p < 0.05$) contra a produção de ERO e a diminuição da função metabólica mitocondrial (MTT) induzida por MeHg.

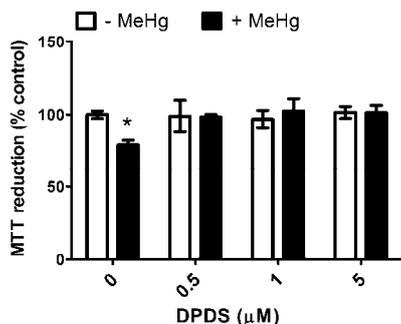


Figura 1. Efeitos do MeHg (25 μM) e DPDS sobre a redução do MTT em mitocôndrias isoladas de fatias de fígado de rato. Os dados representam a média \pm S.E.M., ($n=4$). (*) $p < 0.05$ quando comparado ao controle, teste de Duncan.

A concentração de 0.5 μM de DPDS protegeu contra a perda do potencial de membrana ($\Delta\Psi\text{m}$) mitocondrial (Rho-123) induzido por MeHg. As demais concentrações de DPDS (1; 5 μM) *per se* reduziram o $\Delta\Psi\text{m}$ mitocondrial, desempenhando uma proteção parcial contra a perda do $\Delta\Psi\text{m}$ mitocondrial induzido por MeHg (dados não mostrados).

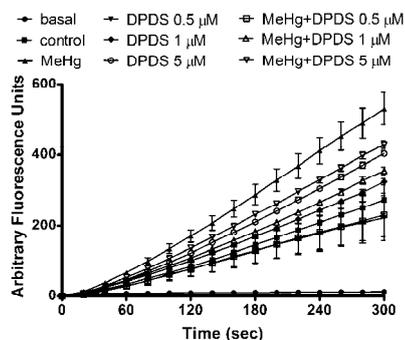


Figura 3. Efeitos do MeHg (25 μM) e DPDS sobre a produção de ERO (oxidação da DCFH-DA) em mitocôndrias isoladas de fatias de fígado de rato. N=3.

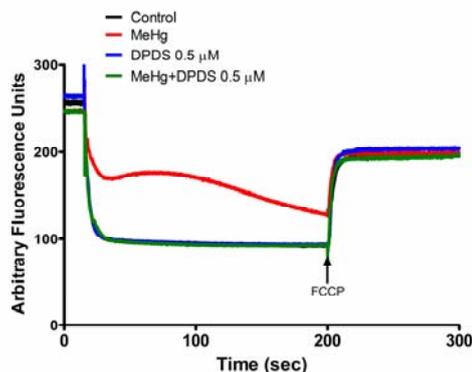


Figura 4. Efeitos do MeHg (25 μM) e DPDS sobre o $\Delta\Psi\text{m}$ em mitocôndrias isoladas de fatias de fígado de rato. N= 3–4.

A proteção desempenhada pelo DPDS poderia estar relacionada as suas propriedades antioxidantes. Já a disfunção mitocondrial induzida por DPDS nas concentrações mais altas poderia estar relacionada a oxidação de grupos tióis.

Conclusões

Os resultados apresentados demonstram que o DPDS em uma baixa concentração protegeu contra a toxicidade do MeHg em mitocôndrias.

Agradecimentos

FAPERGS, CAPES, CNPq, FINEP (IBN-Net # 01.06.0842-00) e INCT-EN.

¹ Clarkson, T.W. et al., *N. Engl. J. Med.* **2003**, 349, 1731.

² Hare, M.F. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1993**, 266, 1626.

³ Freitas, A.S. et al., *Brain Res. Bull.* **2009**, 79, 77.

Investigação do comportamento de derivados de teluroaminoácidos como inibidores da enzima COX-2

Denis da S. Corrêa^{1,2} (PG), Ignez Caracelli¹ (PQ), Antônio L. Braga³ (PQ), Eduardo E. Alberto⁴ (PQ), Letiére C. Soares⁴ (PG), Natália Baptistini⁵ (IC), Julio Z. Schpector² (PQ). denis.s.correa@gmail.com

¹BioMat – Departamento de Física, UFSCar; ²LaCrEMM – Laboratório de Cristalografia Estereodinâmica e Modelagem Molecular, DQ, UFSCar; ³Departamento de Química, UFSC, Florianópolis; ⁴Departamento de Química, UFSM, Santa Maria; ⁵Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, UNESP, Bauru

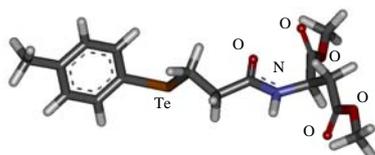
Palavras Chave: teluroaminoácidos, ciclooxigenase, docking

Introdução

A ação dos anti-inflamatórios não-esteroidais é devido à inibição da enzima ciclooxigenase (COX). Esta está presente em duas isoformas principais: a COX-1, que é constitutiva e apresenta papel fisiológico e homeostático nos rins e estômago, e a COX-2, que é induzida em resposta a estímulos inflamatórios, envolvida na produção de prostaglandinas e mediando a dor. Uma forma de se prevenir efeitos colaterais dos anti-inflamatórios seria, portanto, desenvolver inibidores seletivos à COX-2^{1,2}. Neste trabalho foi avaliado o modo de ligação de derivados de teluroaminoácidos³ (Fig. 1) nesta enzima.

Os derivados de teluroaminoácidos foram modelados utilizando o HyperChem 6.01⁴ e a estrutura da COX-2 foi obtida no *Protein Data Bank* (PDB)⁵ sob o código 1cx2². Para os cálculos de *docking*, utilizou-se o programa GOLD 4.0.1⁶.

Figura 1. Estrutura do derivado de teluroaminoácido **T8**.



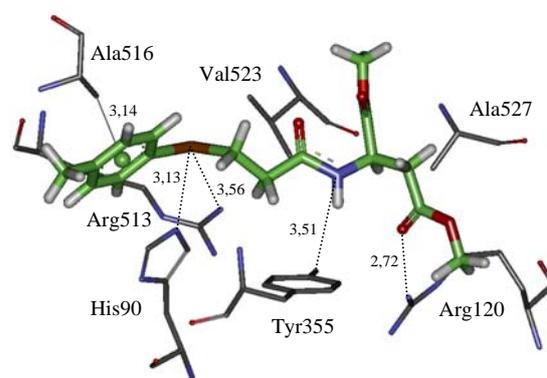
Resultados e Discussão

Foram estudados 10 derivados de teluroaminoácidos e seus enantiômeros. Por meio de cálculos de *docking*, obteve-se um padrão de orientação para a família de compostos, onde o anel aromático dos inibidores se orientava sempre próximo aos resíduos Ala516 e His90.

O composto **T8** apresentou ligações de hidrogênio entre seu átomo de Te e os resíduos de aminoácido His90 e Arg513, entre um de seus átomos de nitrogênio e a hidroxila da Tyr355 e, por fim, entre uma de suas carbonilas e a cadeia lateral da Arg120. Ainda, uma interação C–H... π foi encontrada entre o anel aromático do ligante e a cadeia lateral da Ala516 (Fig. 2). Ocorrem também interações de van der Waals entre o ligante e a

Val523, resíduo que limita o bolso lateral do sítio ativo da enzima (substituída por Ile523 na COX-1)².

Estas interações entre **T8** e a COX-2 preenchem algumas das sugestões presentes na literatura¹ para identificar compostos líderes, inibidores



seletivos à COX-2, como as ligações de hidrogênio com os resíduos His90, Arg120 e Arg513.

Figura 2. Orientação do composto **T8** no sítio ativo da COX-2. São mostradas as ligações de hidrogênio entre o ligante e a enzima (linhas pontilhadas) e a interação C–H... π (linha cheia).

Conclusões

Foi possível reconhecer o padrão de ligação dos derivados de teluroaminoácidos na COX-2 e as principais interações que estes fazem com a enzima. A partir dos resultados obtidos, sugere-se que o composto **T8** é o que apresenta maior potencial para vir a atuar como anti-inflamatório devido suas ligações de hidrogênio com Arg120, His90 e Tyr355, interações estas também descritas para outros inibidores seletivos da COX-2¹.

Agradecimentos

FAPESP (Natália Baptistini, processo nº 2009/13873-7), CNPq (I.C. – Universal – 472237/2008-0), CAPES (J. Z-S e I.C. – Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009 to J. Z-S and I.C.), FUNDUNESP.

¹ Michaux et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 1316.

² Kurumbail et al. *Nature.* **1996**, *384*, 644.

³ Braga, A. L.; Alberto, E. E.; Soares, L. C.; Rocha, J. B. T.; Sudati, J. H.; Roos, D. H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 43.

⁴ HyperChem® 5.01 Computational Chemistry, Waterloo, Ont. N2L 3X2, Canada, Hypercube Inc., **1996**.

⁵ PDB – *Protein Data Bank* - www.rcsb.org/pdb.

⁶ Jones, G.; Willett, P. e Glen, R. C. *J. Mol. Biol.* **1995**, *245*, 43.

Envolvimento do sistema GABAérgico na atividade anticonvulsivante do 3-alquinil selenofeno

* Ethel Antunes Wilhelm¹ (PG), Ana Cristina Guerra Souza¹ (PG), Bibiana Mozzaquatro Gai¹ (PG), Cristiani Folharini Bortolatto¹ (PG), Cristiano Ricardo Jesse¹ (PG), Pietro Maria Chagas¹ (IC), Cristina Wayne Nogueira¹ (PQ)

* ethelwilhelm@yahoo.com.br

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade e Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, CEP 97105-900, RS, Brasil

Palavras Chave: selenofeno, ratos, pilocarpina.

Introdução

A epilepsia é uma doença neurológica que afeta de 1 a 2 % da população mundial¹. O composto 3-alquinil selenofeno (3-ASP, figura 1a), é um composto orgânico de selênio com diversas atividades farmacológicas descritas^{2,3,4}, entre elas, a atividade anticonvulsivante⁴. Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o possível envolvimento do sistema GABAérgico na atividade anticonvulsivante do 3-ASP.

Resultados e Discussão

Captção de [³H]GABA em fatias de córtex e hipocampo.

Ratos de 21 dias de idade foram tratados com 3-ASP na dose de 50 mg/kg pela via oral (p.o.) (dose efetiva). Após 30 minutos os animais foram submetidos à eutanásia para a remoção do córtex e hipocampo⁵. Como demonstrado na figura 1b, o 3-ASP diminuiu a captação de GABA em córtex de ratos de 21 dias de idade, o que sugere que este mecanismo esteja envolvido em sua atividade anticonvulsivante.

Envolvimento do sistema GABAérgico no efeito anticonvulsivante do 3-ASP sobre as convulsões induzidas por pilocarpina (PC).

Ratos de 21 dias de idade foram tratados com ácido aminooxi acético hemi hidrocloreto (AOAA; inibidor da GABA-transaminase, 10 mg/kg; intraperitonealmente, i.p.) ou DL-2,4-ácido diaminobutírico hidrocloreto (DABA; inibidor da captação de GABA, 2 mg/kg; i.p.), 20 ou 30 minutos antes da administração de 3-ASP (10 mg/kg; p.o.), respectivamente. Todas as doses foram sub-efetivas. As doses escolhidas foram baseadas em estudos anteriores. PC (400 mg/kg, i.p.) foi administrado 30 minutos depois da administração do 3-ASP. Após a administração de PC, os animais foram observados durante 1 hora quanto ao aparecimento de episódios convulsivos. Como demonstrado na Tabela 1, tanto a administração de AOAA quanto de DABA potencializaram o efeito anticonvulsivante do 3-ASP.

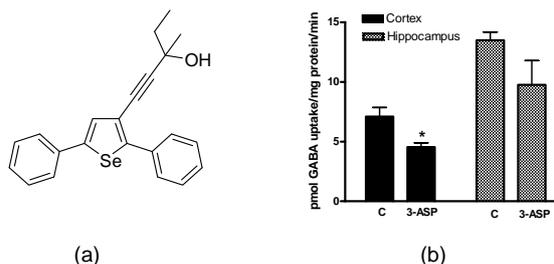


Figura 1. a) Estrutura química do 3-ASP, b) Captação de GABA em fatias de córtex e hipocampo.

Tabela 1. Papel do sistema GABAérgico no efeito anticonvulsivante do 3-ASP sobre as convulsões induzidas por pilocarpina (PC).

Grupos	n/N ^a
Controle	0/8
PC	8/8
AOAA + 3-ASP + PC	0/7 [*]
DABA + 3-ASP + PC	0/7 [*]

^a Número de animais que apresentaram o episódio convulsivo / Número de animais por grupo. $p < 0.05$ comparado ao grupo controle.

Conclusões

Os resultados sugerem que o 3-ASP apresenta atividade anticonvulsivante por interagir com o sistema GABAérgico, provavelmente, através da diminuição da captação de GABA no córtex assim como uma possível modulação da enzima GABA transaminase.

Agradecimentos

UFMS e FAPERGS/CNPq (PRONEX-10/0005-1)

¹Hauser, W.A. *Epilepsia* **1994**, 35, 1-6.

² Wilhelm, E.A., Jesse, C.R., Prigol, M., Alves, D., Schumacher, R.F., Nogueira, C.W. *Cell Biol. Toxicol.* **2010**.

³ Wilhelm, E.A., Jesse, C.R., Bortolatto, C.F., Nogueira, C.W., Savegnago, L. *Pharmacol. Biochem. Behav.* **2009a**, 93, 419-425.

⁴ Wilhelm, E.A., Jesse, C.R., Bortolatto, C.F., Nogueira, C.W., Savegnago, L. *Brain Res. Bull.* **2009b**, 79, 281-287.

⁵ Schweigert, I.D., de Oliveira, D.L., Scheibel, F., da Costa, F., Wofchuk, S.T. Souza, D.O., Perry, M.L.S. *Develop. Brain Res.* **2005**, 154, 177-185.

DISSELENETOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS COM PROMISSORA ATIVIDADE ANTIFÚNGICA EM MODELO DE *Candida albicans*

Jéssie Haigert Sudati (PG)^{*a}, Fernanda Hernandes Figueira (IC)^a, Isabela Bueno Rosseti (IC)^c, Eduardo Eliezer Alberto^b, Maricília da Costa (PQ)^c, Nilda Berenice de Vargas Barbosa^a, João Batista Teixeira da Rocha (PQ)^a

^aUniversidade Federal de Santa Maria – UFSM, Departamento de Química, Programa de Pós Graduação em Bioquímica Toxicológica - PPGBTox

^bUniversidade Federal de Santa Maria – UFSM, Departamento de Química – Labselen.

^cUniversidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento - IP&D

Palavras Chave: Selênio, *Candida albicans*, Disselenetos, Antifúngico.

Introdução

As espécies de *Candida* constituem parte da flora normal da pele, boca e trato gastrointestinal, sendo a mais frequente causa de infecções fúngicas. Os principais fatores predisponentes são a imunossupressão. Estudos recentes demonstraram que a ação pró-oxidante do disseleneto de difenila (DPDS) pode ser tóxica a esse tipo de fungo^{1,2}. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar a atividade de diferentes disselenetos derivados de aminoácidos³ frente à inibição do crescimento de *C. albicans*.

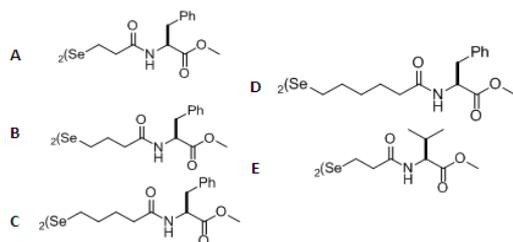


Figura 1. Estrutura dos disselenetos derivados de aminoácidos utilizados nesse estudo.

Resultados e Discussão

O meio de cultura contendo *C. albicans* (1×10^5 células/mL) foi incubado durante 18 horas a 37°C na ausência e na presença dos compostos (**Fig.1**) em diferentes concentrações (1, 2, 5 e 10 μ M). Logo após esse meio foi homogeneizado e espectrofotometricamente quantificado ($\lambda=560$ nm). Os disselenetos **A**, **B**, **E** e **DPDS** mostraram um inibição dependente da concentração, sendo que na concentração máxima testada (10 μ M) inibiram 79,6; 55,9; 84,7 e 98,3%, respectivamente, ou seja, foram eficazes em impedir o crescimento do fungo, mas ainda assim, menos efetivos quando comparados ao controle positivo, **DPDS**. Os compostos **C** e **D** não mostraram inibição significativa no crescimento do fungo em nenhuma das concentrações testadas nesse estudo.

Growth Inhibition

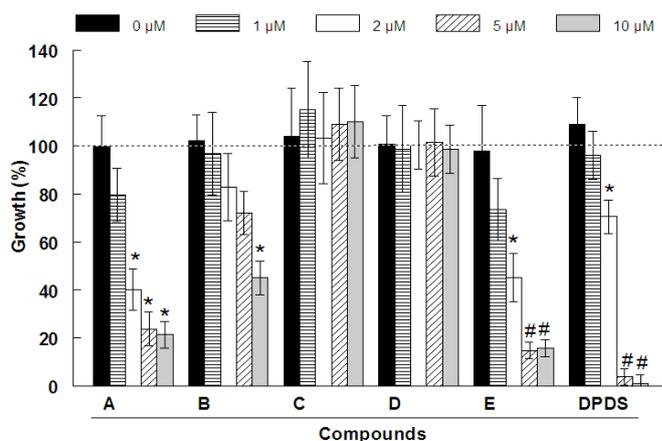


Figura 2. Efeito das diferentes concentrações dos compostos (**A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **DPDS**) frente ao crescimento de *C. albicans* (densidade 1×10^5 células/mL). Os valores foram expressos em porcentagem do controle ($\lambda=560$ nm). Os dados são referentes a média de 7 experimentos independentes (\pm SEM). *Diferença significativa quando $p < 0,05$, Duncan's test.

Conclusões

Os resultados desse trabalho indicaram que os efeitos inibitórios dos disselenetos testados podem estar relacionados às suas estruturas químicas. Pois, os compostos que contêm menor número de átomos de carbono entre o resíduo de aminoácido e o átomo de Se (compostos **A**, **B** e **D**) se mostraram mais eficazes na inibição do crescimento do fungo embora, ainda assim, menos eficazes que o **DPDS**, mostrando uma promissora atividade antifúngica no modelo experimental utilizando *C. albicans*.

Agradecimentos

CAPES, CNPq.

¹ Costa, MS., et al. *Mycoses*, 2009, in press.

² Billack B., et al. *Microb Drug Resist* 2009; 15(2): 77-83.

³ Alberto, EE; et al. *European Journal of Organic Chemistry*; 2009; 4211-4214.

Efeito protetor do 4,4'-bistrifluometil disseleneto de difenila contra a inibição da enzima TrxR causada pelo MeHg

Caroline Wagner (PG)¹, Fernanda Hernandez Figueira (PG)¹, João Batista Teixeira da Rocha¹ (PQ*)

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de química, PPGBtox, Santa Maria, RS - BR

*jbtrocha@yahoo.com.br

Palavras Chave: TrxR, MeHg, disseleneto de difenila

Introdução

O metilmercúrio (MeHg) é um potente agente tóxico presente no meio ambiente. A exposição humana a este metal pode levar a sérios problemas neurológicos e até a morte. Entre os mecanismos relacionados com a toxicidade do MeHg estão aumento na produção de espécies reativas de oxigênio, alta afinidade com grupos tiol e selenol presentes em inúmeras biomoléculas. Trabalhos recentes do nosso grupo (1) demonstraram que o MeHg é um potente inibidor da enzima tioredoxina redutase (TrxR), sugerindo o envolvimento da inibição desta enzima com um dos mecanismos de toxicidade do MeHg. Além disso, outros estudos do grupo (2) demonstram que o disseleneto de difenila apresenta efeitos benéficos contra a toxicidade induzida pelo MeHg. Ainda, outros trabalhos demonstram (3) que compostos derivados do disseleneto de difenila como o 4,4'-bistrifluometil disseleneto de difenila apresentam alta capacidade de serem substratos para enzima TrxR. Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade protetora do 4,4'-bistrifluometil disseleneto de difenila contra a inibição da atividade da enzima TrxR induzida pelo MeHg.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por one-way ANOVA, seguido por teste Duncan quando necessário, $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos.

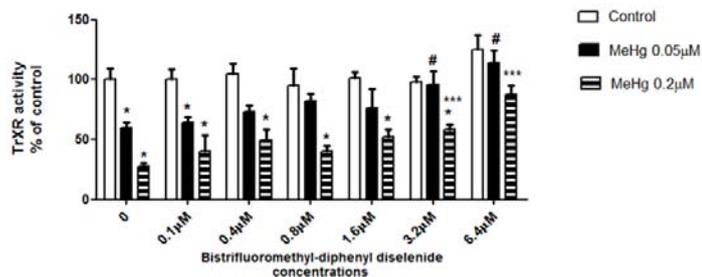


Figura 1: Efeito protetor da forma selenol de bistrifluometil disseleneto de difenila na atividade da TrxR inibida por diferentes concentrações de MeHg. * Representam significância estatística em relação ao grupo controle, sem compostos; # representam significância estatística exposição à 0,05 μM de MeHg sem composto e *** representam significância estatística a exposição à MeHg 0,2 μM sem composto.

Quando o composto foi adicionado fresco (sem a formação prévia de selenol) ele não foi capaz de

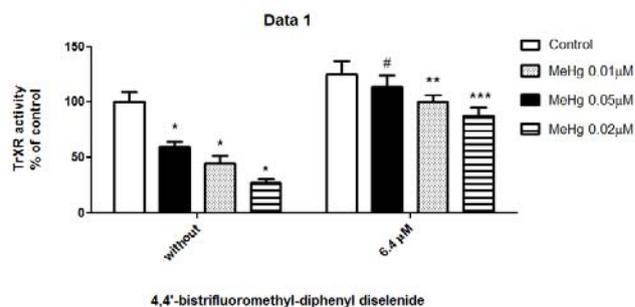


Figura 2: Efeito protetor da forma selenol de bistrifluometil disseleneto de difenila na atividade TrxR inibida por diferentes concentrações de MeHg. * Representam significância estatística com o grupo controle, sem compostos; # representam significância estatística ao 0,05 μM de MeHg sem compostos; ** representam significância estatística ao MeHg 0,1 μM sem composto e *** representam significância estatística ao MeHg 0,2 μM sem composto.

A inibição da formação de selenol por iodoacetato também foi testada, na presença de iodoacetato não ocorre a formação de selenol, e desta forma o composto não possui atividade protetora.

Conclusões

Assim nós acreditamos que o composto na forma selenol esteja seqüestrando o MeHg, devido a alta afinidade do MeHg por estes grupos, evitando que o MeHg interaja com o selenol presente no sítio ativo da enzima TrxR, evitando desta forma que ocorra a inibição na atividade da TrxR causada pelo MeHg.

Agradecimentos

CAPES, CNPq

Referências

- Wagner, C., et al. (2010) *In vivo and in vitro* Inhibition of mice thioredoxin reductase by Methylmercury. *Biometals* **2010**.
- de Freitas AS, et al (2009) Diphenyl diselenide, a simple organoselenium compound, decreases methylmercury-induced cerebral, hepatic and renal oxidative stress and mercury deposition in adult mice. *Brain Res Bull.* **2009**, *79*, 77-8
- de Freitas et al. Reduction of diphenyl diselenide and analogs by mammalian thioredoxin reductase is independent of their glutathione peroxidase-like activity: A possible novel pathway for their antioxidant activity. *Molecule*, **2010** article in press.

Disseleneto de difenila promove melhora da aprendizagem e memória espacial em ratas induzidas ao hipotireoidismo pelo metimazol

Glaecir Roseni Mundstock Dias^{*1(PG)}, Tielle de Moraes Almeida^{1(IC)}, Cristina Wayne Nogueira^{1(PQ)},
Nilda Berenice de Vargas Barbosa^{1(PQ)}

Departamento de Química, CCNE, PPGBTOX, UFSM, Santa Maria, RS, *glaecirdias@gmail.com.

Palavras Chave: disseleneto de difenila, hipotireoidismo, memória.

Introdução

O hipotireoidismo induzido pelo metimazol é um modelo animal consagrado no estudo dessa disfunção hormonal, cuja prevalência é maior no sexo feminino¹. Numerosos estudos clínicos têm demonstrado a associação entre hipotireoidismo e desordens neurológicas e comportamentais². O disseleneto de difenila possui propriedades relacionadas à melhora da função cognitiva³. Assim, esse estudo teve como objetivo avaliar o efeito de uma dieta suplementada com disseleneto de difenila (5 ppm) em ratas induzidas ao hipotireoidismo pelo metimazol (20mg/100ml) na água de beber. Utilizaram-se 40 ratas divididas em grupo controle, hipotireóideo (MTZ), dieta suplementada e hipotireóideo com dieta suplementada (Dieta-MTZ), submetidas aos esquemas experimentais por três meses. As avaliações comportamentais no Morris Water Maze Test⁴ foram realizadas mensalmente. A indução do hipotireoidismo foi confirmada pelo método imunoenzimático (AxSYM®, Abbott Laboratories). As quantidades ingeridas de ração e líquido foram verificados diariamente e o peso foi verificado semanalmente.

Resultados e Discussão

O hipotireoidismo foi confirmado nos grupos MTZ e Dieta-MTZ que apresentaram níveis reduzidos de T3t [F (3,28) = 11.3, $p < 0.001$] e T4t [F (3,28) = 11.2, $p < 0.001$], quando comparados aos grupos controle e Dieta. Os grupos MTZ, Dieta e Dieta-MTZ apresentaram menores consumos de ração, quando comparados ao grupo controle. O consumo líquido foi semelhante entre os grupos e foi equivalente a 5.4 ± 0.2 mg metimazol/rata no grupo MTZ e 4.9 ± 0.2 mg metimazol/rata no grupo Dieta-MTZ. Os pesos das ratas dos grupos MTZ e Dieta-MTZ foram significativamente menores desde a quinta semana de tratamento, quando comparados aos grupos controle e dieta [F (3,36) = 8.5, $p < 0.0001$]. A indução do hipotireoidismo pelo metimazol é associada à perda de peso dos animais⁵. A avaliação de aprendizagem e memória espacial no

Morris Water Maze Test demonstrou que o grupo Dieta apresentou menor latência para encontrar a plataforma desde o treino do primeiro mês de avaliação, nos treinos e teste do segundo mês e nos treinos do terceiro mês. No entanto, somente no terceiro mês de tratamento pode-se observar a melhora no grupo Dieta-MTZ no dia do teste, que apresentou menor latência para encontrar a plataforma, quando comparado ao grupo MTZ. O grupo MTZ permaneceu um tempo maior no quadrante da plataforma e percorreu maior distância no terceiro mês de avaliação, mas não localizou a plataforma, demonstrando o déficit de aprendizagem nesse modelo de hipotireoidismo. A avaliação da velocidade do nado demonstrou que não houve diferença significativa entre os grupos, logo se exclui dificuldades motoras que pudessem influenciar nos resultados. Além disso, a atividade motora foi verificada no Campo-Aberto antes do Morris Water Maze Test e não evidenciou prejuízo motor nos grupos. A melhora cognitiva causada pelo disseleneto de difenila e também observada neste trabalho é atribuída as propriedades antioxidantes e neuroprotetoras deste composto³.

Conclusões

A dieta suplementada com disseleneto de difenila 5 ppm melhorou a aprendizagem e memória espacial das ratas submetidas ao hipotireoidismo pelo metimazol.

Agradecimentos

CNPQ

¹ Castro & Gharib. *Endocrinologia Baseada em Evidências*. Ed. Artmed 2008.

² van Bostel. et al. *Psychoneuroendocrinology* 2004, 29, 891-8.

³ Nogueira et al. *Chem Rev.* 2004, 104, 6255-6285.

⁴ Morris et al. *J Neurosci Methods.* 1984, 11, 47-60.

⁵ Darbra et al. *Behav Brain Res* 1995, 68, 159-164.

Dieta suplementada com disseleneto de difenila reverte comportamento semelhante à depressão no hipotireoidismo

Glacir Roseni Mundstock Dias^{*1(PG)}, Tielle de Moraes Almeida^{1(IC)}, Cristina Wayne Nogueira^{1(PQ)},
Nilda Berenice de Vargas Barbosa^{1(PQ)}

Departamento de Química, CCNE, PPGBTOX, UFSM, Santa Maria, RS, *glacirdias@gmail.com.

Palavras Chave: disseleneto de difenila, hipotireoidismo, depressão.

Introdução

O hipotireoidismo é uma das doenças endócrinas mais comuns, sendo que sua prevalência aumenta com a idade e é muito mais comum no sexo feminino¹. A associação entre hipotireoidismo e distúrbios psiquiátricos, como depressão, ansiedade e déficits cognitivos, vem sendo demonstrada na clínica² e em estudos com animais³. O Teste do Nado Forçado foi desenvolvido como um modelo animal de depressão (“Desespero Comportamental”) para seleção de fármacos antidepressivos potenciais⁴. O disseleneto de difenila possui propriedades antidepressivas já demonstradas em camundongos e ratos, envolvendo mecanismos relacionados ao sistema monoaminérgico e do óxido nítrico^{5,6}. Assim, esse estudo tem como objetivo avaliar se o modelo de indução de hipotireoidismo pelo metimazol causa comportamento semelhante à depressão em ratos e se a suplementação com disseleneto de difenila 5 ppm na dieta pode reverter este comportamento. O estudo teve início com a indução do hipotireoidismo pelo metimazol (20 mg/100ml) na água de beber durante 30 dias. Após esse período, realizou-se os testes comportamentais e as ratas foram então submetidas à dieta suplementada com disseleneto de difenila 5 ppm e reavaliadas após 30 dias. O peso das ratas foi verificado semanalmente e o consumo sólido e líquido foi avaliado diariamente.

Resultados e Discussão

A indução do hipotireoidismo foi confirmada através do método imunoenzimático (AxSYM®, Abbott Laboratories), cujo resultado demonstrou redução significativa dos níveis de tT3 e tT4. Os resultados obtidos demonstraram que não houve alteração significativa no peso das ratas. Após o período de 30 dias de indução com metimazol foi realizado o Teste do Campo-Aberto que não evidenciou alterações motoras que pudessem influenciar no Teste do Nado Forçado. O Teste do Nado Forçado evidenciou um aumento significativo ($p < 0.0001$, Teste T não-pareado) no tempo de imobilidade (flutuar e congelar) e redução significativa no tempo de mobilidade (nadar e escalar) nas ratas induzidas ao hipotireoidismo pelo metimazol, quando

comparadas às ratas controle, confirmando o comportamento semelhante à depressão. Foi anteriormente demonstrado que a indução de hipotireoidismo leve e severo pode causar o comportamento semelhante à depressão em ratos, que foram então suplementados com T4 e apresentaram reversão do efeito depressivo³. Após observarmos o efeito semelhante à depressão nas ratas induzidas pelo metimazol, os grupos controle e hipotireóideos foram então divididos em grupo controle c/ Dieta Controle, grupo Dieta c/ Dieta-Se, grupo Hipotireóideos c/ Dieta Controle e grupo Hipotireóideos c/ Dieta-Se (n=12 em cada grupo). Após 30 dias de suplementação com disseleneto de difenila na dieta, as ratas foram testadas no Campo-Aberto que não evidenciou alterações motoras. O Teste do Nado Forçado evidenciou que o grupo hipotireóideos que não recebeu a suplementação manteve o tempo de imobilidade significativamente elevado e o tempo de mobilidade significativamente reduzido em relação a todos os outros grupos ($p < 0.0001$, One-way ANOVA seguida do teste de Bonferroni). No entanto, o grupo hipotireóideos que recebeu a suplementação com disseleneto de difenila na dieta apresentou melhora significativa, pois estas apresentaram tempo de imobilidade e mobilidade semelhante ao grupo controle. Assim, pode-se observar que a suplementação com disseleneto de difenila na dieta foi capaz de reverter o efeito semelhante à depressão em ratos hipotireóideos através da administração de metimazol.

Conclusões

A indução do hipotireoidismo pelo metimazol causa comportamento semelhante à depressão em ratos. A suplementação com disseleneto de difenila 5 ppm na dieta durante 30 dias reverte o efeito semelhante à depressão neste modelo de hipotireoidismo.

Agradecimentos

CNPQ

¹ Castro & Gharib. *Endocrinologia Baseada em Evidências*. Ed. Artmed **2008**.

² van Bostel. et al. *Psychoneuroendocrinology* **2004**, 29, 891-898.

³ Kulikov et al. *Neurosci Lett* **1997**, 234, 111-114.

⁴ Porsolt et al. *Nature* **1977**, 266, 730-732.

⁵ Savegnago et al. *Progress in Neuropsychopharmacology & Biological Psychiatry* **2007**, 31, 1261-1269.

⁶ Savegnago et al. *Pharmacol Biochem Behav* **2008**, 88, 418-426.

Composto organoselênio inibe a oxidação de LDL humana isolada e formação de células espumosas *in vitro*.

Jade de Oliveira*¹ (PG), Marcos Raniel Stralio¹ (PG), Gianni Mancini¹ (IC), Bianca Fiuza¹ (IC), Sérgio Melin Sgrott¹ (IC), Alexandra Latini¹ (PQ), João Batista T. Rocha² (PQ), Andreza Fabro de Bem¹ (PQ)

*jadesinless@hotmail.com

¹ Departamento de Bioquímica-UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ² Departamento de Química-UFSM, Santa Maria, RS, Brasil

Palavras Chave: Compostos organoselênio, LDL humana, células espumosas

Introdução

Compostos orgânicos de selênio têm mostrado eficácia terapêutica em uma série de modelos experimentais, indicando que esses compostos são promissores agentes farmacológicos e possuem atividades biológicas interessantes¹. O fato de moléculas simples que contêm Se atuarem como agentes nucleofílicos e, por conseguinte, como potentes agentes antioxidantes, tem conduzido à síntese de compostos orgânicos que utilizam a atividade redox do Se². Recentemente foram demonstrados importantes propriedades de um composto organoselênio simples, o disseleneto de difenila (PhSe)₂, o qual foi capaz de inibir a oxidação de LDL humana *in vitro*, reduzir o estresse oxidativo no sangue e no fígado de coelhos hipercolesterolêmicos³ e ainda impedir a formação de placas ateroscleróticas em camundongos hipercolesterolêmicos (dados não publicados). Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade de outro composto organoselênio, o 2-((1-(2-(2-(2-(1-(2-hidroxibenzilideneamino) etil) fenil) diselanyl) fenil) etilimino) metil) fenol (Composto A) em inibir a oxidação de LDL humana isolada induzida por cobre. Para este fim, avaliamos (i) a oxidação da LDL pela determinação de dienos conjugados e fluorescência do triptofano, que são marcadores de dano oxidativo de lipídios e proteínas respectivamente, (ii) a capacidade deste composto em inibir a formação de células espumosas em linhagem de macrófagos J774 expostos a LDL oxidada.

Resultados e Discussão

O composto organoselênio, composto A (figura 1), foi capaz de aumentar de forma dose dependente a fase lag da peroxidação lipídica induzida por Cu⁺² (1 e 5 µM) em LDL humana, como avaliado pela determinação de dienos conjugados ($\beta=0,93$; $P<0,01$). O composto também foi capaz de inibir de modo dose dependente a oxidação induzida por Cu⁺² (3.3 µM) da apolipoproteína B, a principal apoproteína da partícula de LDL, verificada através da fluorescência de triptofano ($\beta=0,85$; $P<0,05$).

Além disso, o pré-tratamento com o composto A (1µM) foi capaz de diminuir a formação de células

espumosas em macrófagos J774 expostos a LDL humana oxidada (100 µg/mL).

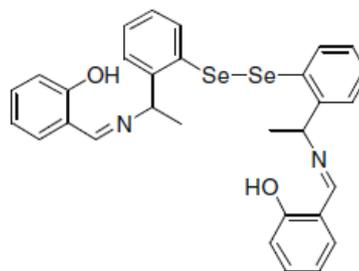


Figura 1: Estrutura do 2-((1-(2-(2-(2-(1-(2-hidroxibenzilideneamino) etil) fenil) diselanyl) fenil) etilimino) metil) fenol (Composto A). Fonte: Hassan et al., 2009.

Conclusões

O composto organoselênio, Composto A, demonstrou importante propriedade antioxidante ao impedir a oxidação da LDL humana isolada e a formação de células espumosas, dois eventos associados com o desenvolvimento da aterosclerose.

Agradecimentos

CAPES, Fapesc, CNPQ, UFSC.

¹ Mugesh, G. e Singh, H. B. Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 347–357.

² Arteel, G. E. S. e Sies, H. Toxicol Pharmacol. 2001, 10, 153-158.

³ Bem, A. F.; Portella R. L.; Colpo, E.; Duarte, M. M.; Frediane, A.; Taube, P. S.; Nogueira, C. W.; Farina, M.; Da Silva, E. L. e Rocha, J. B. T. Basic Clin Pharmacol Toxicol. 2009, 105, 17-23.

⁴ Hassan, W.; Ibrahim, M.; Deobald, A. M.; Braga, A. L.; Nogueira, C. W. e Rocha, J. B. T. FEBS Letters. 2009, 583, 1011-1016.

Efeito da hipercolesterolemia sobre a função mitocondrial e estresse oxidativo em camundongos knockout (LDLr^{-/-}):Efeito protetor do (PhSe)₂

Jade de Oliveira*¹ (PG), Mariana Appel Hort² (PG), Viviane Glaser¹ (PG), Marcos Raniel Stralio¹ (PG), Gianni Mancini¹ (IC), Bianca Fiuza¹ (IC), Rosa Maria Ribeiro-do-Valle² (PQ), Alexandra Latini¹ (PQ), João Batista T. Rocha³ (PQ), Andreza Fabro de Bem¹ (PQ)

*jadesinless@hotmail.com

¹Departamento de Bioquímica-UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ²Departamento de Farmacologia-UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ³Departamento de Química-UFSM, Santa Maria, RS, Brasil

Palavras Chave: disseleneto de difenila, disfunção mitocondrial e estresse oxidativo

Introdução

A hipercolesterolemia e excessiva geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) são importantes fatores de risco para a aterosclerose¹. A mitocôndria é a principal fonte de EROs intracelular e sua disfunção contribui na patofisiologia da aterosclerose². O disseleneto de difenila (PhSe)₂ é um composto orgânico de selênio, que apresenta importantes propriedades antioxidantes pelo fato de atuar como mimético da enzima glutatona peroxidase³. Recentemente foi demonstrado que o (PhSe)₂ é capaz de inibir a oxidação da LDL *in vitro*⁴, e diminuir a lesão aterosclerótica em camundongos hipercolesterolêmicos (dados não publicados). Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da hipercolesterolemia sobre a atividade dos complexos da cadeia respiratória e parâmetros de estresse oxidativo em fígados e cérebros de camundongos. E por fim a capacidade antioxidante do (PhSe)₂ neste modelo experimental relacionado a aterosclerose. Para isso foram utilizados camundongos knockout para receptor de lipoproteína de baixa densidade (LDLr^{-/-}) tratados com dieta padrão ou hipercolesterolêmica e selvagens (wild type) de 90 dias tratados com dieta padrão. Após 30 dias de tratamento com as diferentes dietas, os animais foram sacrificados e os cérebros e fígados foram removidos e utilizados para a análise da atividade dos complexos da cadeia respiratória⁵, níveis de glutatona reduzida (GSH)⁶ e lipoperoxidação (TBARS)⁷ e a atividade das enzimas glutatona peroxidase (GPx)⁸ e glutatona redutase (GR)⁹.

Resultados e Discussão

A hipercolesterolemia foi associada à diminuição da atividade do complexo I no cérebro ($P<0,01$) e fígado ($P<0,01$) e do complexo II no cérebro ($P<0,05$) dos animais knockout tratados com a dieta hipercolesterolêmica. Houve correlação negativa entre a atividade dos complexos mitocondriais no fígado e cérebro e os níveis plasmáticos de colesterol total. A hipercolesterolemia induziu um

aumento no estresse oxidativo no cérebro e no fígado dos animais: aumento de TBARS ($P<0,05$), diminuição de GSH ($P<0,05$ e $P<0,01$ respectivamente) e modificações na atividade das enzimas antioxidantes. O tratamento com (PhSe)₂ (figura 1) mostrou efeito antioxidante ao prevenir a diminuição dos níveis de GSH e as alterações ocorridas na atividade da GR e GPx, e ao prevenir os danos oxidativos aos lipídeos no cérebro e fígado dos animais.

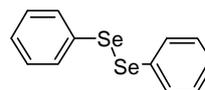


Figura 1: Estrutura do (PhSe)₂. Fonte: Paulmier, 1986.

Conclusões

A diminuição da atividade dos complexos da cadeia respiratória caracteriza a ocorrência de disfunção mitocondrial tecidual, a qual foi relacionada com a hipercolesterolemia. Por outro lado, o tratamento com (PhSe)₂ demonstrou características antioxidantes importantes, ao prevenir a diminuição dos níveis de GSH, as alterações ocorridas na atividade da GR e GPx, e aumento do TBARS no cérebro e fígado dos animais o que estimula os estudos sobre atividades farmacológicas deste composto.

Agradecimentos

CAPES, Fapesc, CNPQ

¹ Brown, M. S. e Goldstein, J. L. Science. 1986, 232, 34-47.

² Kowaltowski, A. J.; Castilho, R. F. e Vercesi, A. E. FEBS Lett. 2001, 495, 12-15.

³ Nogueira, C. W.; Zeni, G. e Rocha, J. B. Chem Rev. 2004, 104, 6255-6285.

⁴ de Bem, A. F.; Farina, M.; Portella, R. L.; Nogueira, C. W.; Dinis, T. C.; Laranjinha, J. A.; Almeida, L. M.; Rocha, J. B. Atherosclerosis. 2008, 201, 92-100.

⁵ Cassina, A.; Radi, R. Arch Biochem Biophys. 1996, 328, 309-316.

⁶ Ellman, G.L. Arch Biochem Biophys. 1959, 82, 70-77.

⁷ Ohkawa, H.; Ohishi, N.; Yagi, K. Anal Biochem. 1979, 95, 351-358.

⁸ Paglia, D.E.; Valentine, W.N. J Lab Clin Med. 1967, 70, 158-169.

⁹ Dringen, R.; Gutterer, J. M. Methods Enzymol. 2002, 348, 281-288.

¹⁰ Paulmier, C. Organic Synthesis. Oxford: Pergamon. 1986.

Caracterização molecular e estrutural das selenoproteínas de *Trypanosoma brucei*.

Jaqueline P. Evangelista^{1*} (PG), Otavio H. Thiemann¹ (PQ). jaque@if.sc.usp.br

¹ Laboratório de Cristalografia de Proteínas e Biologia Estrutural, Instituto de Física de São Carlos, USP, Avenida Trabalhador São Carlense, 400, Caixa Postal 369, 13566-590, São Carlos - SP.

Palavras Chave: Selenoproteínas, Selenocisteína, *Trypanosoma*.

Introdução

O Selênio é um micro-nutriente essencial para diversas formas de vida. Este é incorporado à proteínas que podem estar relacionadas à vários processos celulares como agente supressor, retardador e preventivo de certas doenças. A principal e mais fascinante forma na qual o selênio é incorporado em proteínas é de um aminoácido denominado selenocisteína (Sec, U), que é incorporado co-traducionalmente ao polipeptídeo nascente em posições específicas do códon de parada (“stop-códon”) UGA. As selenoproteínas, como são conhecidas as proteínas que possuem este aminoácido, estão envolvidas em processos metabólicos muito diversos e apresentam características únicas, possivelmente vantajosas em relação às cisteínas.

A partir de um estudo denominado de Selenoproteoma, realizado pelo grupo de Vadim Gladyshev, foram identificados três selenoproteínas (SelT, SelK e SelTryp) em *Kinetoplastida*. Estas estão sendo investigadas com a finalidade de determinar sua função em *Trypanosoma brucei*.

SelT e SelTryp serão realizados para assim determinar suas funções.

Conclusões

Considerando-se que Kinetoplastida representam organismos eucariotos ancestrais, possuindo metabolismos e genomas (nuclear e de mitocôndria) incomuns, é de grande interesse o estudo comparativo entre as proteínas humanas e seus homólogos de Kinetoplastida na descoberta dos mecanismos empregados na síntese e incorporação de selenocisteína. As selenoproteínas de Kinetoplastidae (SelT, SelK e SelTryp) possuem baixa identidade com homólogos de outros organismos, o que pode revelar adaptações ao metabolismo do parasito que se revelam interessantes do ponto de vista evolutivo e da fisiologia do parasito.

Desta forma, a clonagem e caracterização das selenoproteínas, é de grande relevância, pois irá contribuir para determinar suas funções no organismo.

Resultados e Discussão

Os genes *selk*, *selt* e *seltryp* foram sintetizados pela empresa GenScript e encontravam-se clonados no vetor pUC57. Foi realizada a subclonagem nos vetores pET28 e pET29. Assim, tanto os DNAs plasmídicos contendo os genes de interesse como os DNAs dos vetores citados acima foram digeridos com as enzimas de restrição *NdeI* e *XhoI* para posterior ligação e transformação em células *Escherichia coli* para expressão das proteínas SelK, SelT e SelTryp.

A proteína Sel K está sendo expressa em *E. Coli Rosetta* na fração solúvel. Encontra-se em desenvolvimento seu protocolo de purificação. Os genes referentes às proteínas SelT e SelTryp encontram-se em processo de subclonagem. Após expressas na fração solúvel e purificadas, estudos da caracterização molecular das proteínas SelK,

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Centro de Biotecnologia Molecular Estrutural (CBME).

Lobanov, A. V.; Gromer, S.; Salinas, G.; Gladyshev, V.N., *Nucleic Acids Research*, **2006**, 34, 14.

Lobanov, A. V.; Hatfield, D. L.; Gladyshev, V. N., *Biochimica et Biophysica Acta*, **2009**, 1790, 1424–1428.

Avaliação de compostos hipervalentes de selênio e telúrio como inibidores de treonino protease (Proteassoma 20S)

Leandro Piovan¹ (PG), Priscila Milani¹ (PG), Marilene Demasi² (PQ) e Leandro H. Andrade^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, SP 05508-900, São Paulo, Brasil.

²Instituto Butantan, Laboratório de Bioquímica e Biofísica, Av. Vital Brasil, 1500, SP 05503-900 - São Paulo, Brasil.

E-mail para contato: leandroh@iq.usp.br

Palavras Chave: Selênio e telúrio hipervalentes, treonino protease, inibidores

Introdução

As propriedades biológicas dos compostos de selênio e telúrio têm sido amplamente investigadas nas últimas décadas, incluindo a aplicação destes compostos como inibidores enzimáticos. No entanto, as interações biológicas descritas remetem majoritariamente a enzimas dependentes do grupo tiol (e.g. cisteíno proteases)¹ e pouco se conhece sobre as interações destes compostos com outras enzimas. Neste trabalho, avaliou-se o potencial de compostos hipervalentes de selênio e telúrio como inibidores de uma treonino protease, o Proteassoma 20S. Esta enzima atua principalmente no citosol celular e é responsável pela degradação de proteínas. No entanto, a atividade desregulada do Proteassoma 20S tem sido identificada em diversas patologias, incluindo câncer.²

Resultados e Discussão

A síntese das calcogenanas aquirais **1-4** foi realizada tendo como etapa principal uma reação de troca bromo-lítio, seguida da adição da espécie eletrofílica de selênio ou telúrio. Para a síntese das calcogenanas quirais, metodologias quimio-enzimáticas foram desenvolvidas. Reações de resolução cinética de alcoóis, catalisadas por CAL-B levaram aos intermediários de interesse em 99% de excesso enantiomérico e, posteriormente, reações clássicas de selênio e telúrio levaram aos compostos de interesse (Figura 1).

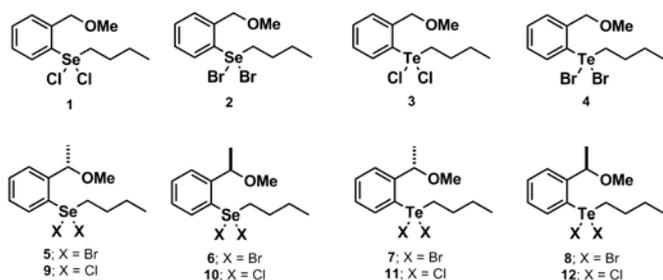


Figura 1

Na sequência, os compostos **1-12** foram avaliados como inibidores do sítio β_2 do Proteassoma 20S de mamífero. Na tabela 1 estão reportados as IC_{50} para cada composto.

Tabela 1 – IC_{50} das calcogenanas **1-8** para o Proteassoma 20S.

Calcogenanas	IC_{50} (μ M)	Calcogenanas	IC_{50} (μ M)
	35		15
	16		8,0
	3,5		32
	4,0		34
	19		5,5
	26		4,0

Desta forma pode-se verificar que as teluranas são inibidores mais potentes do Proteassoma 20S do que as selenenas congêneres. De maneira geral, os pares de enantiômeros das calcogenanas apresentam potências semelhantes entre si, com exceção do composto **8** que é duas vezes mais potente que seu enantiômero (**7**).

Conclusões

Pode-se concluir que as calcogenanas **1-8** são potentes inibidores do Proteassoma 20S. Com esse trabalho foi possível demonstrar o potencial desta classe de compostos como inibidores do proteassoma 20S.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp, Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Cunha, R.L.O.R. et al. *Biol. Chem.* **2009**, 390, 1205-1212.

² Borissenko, L. e Groll, M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 687-717.

Efeito do Composto Orgânico de Selênio, Difenil de Disseleneto, sobre a toxicidade induzida pela LDLox em macrófagos J774.

Marcos Raniel Stralio^{1*} (PG), Mariana Appel Hort² (PG), Jade de Oliveira¹ (PG), Gianni Mancini¹ (IC), Bianca Fiuza¹ (IC), João Batista T. Rocha³ (PQ), Andreza Fabro de Bem¹ (PQ)

*marcosraniel@hotmail.com

¹Departamento de Bioquímica - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ²Departamento de Farmacologia - UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ³Departamento de Química - UFSM, Santa Maria, RS, Brasil

Palavras Chave: Difenil de disseleneto, LDLoxidada humana aterosclerose.

Introdução

Aterosclerose é um processo inflamatório crônico onde os macrófagos desempenham um papel importante da aterosclerose, desde o desenvolvimento da estria gordurosa até o processo de ruptura da placa¹. Associado a este processo, a modificação oxidativa na lipoproteína de baixa densidade (LDL) contribui para o desenvolvimento da patologia². A ativação de macrófagos pela LDL oxidada (LDLox) no ateroma leva à liberação de moléculas vasoativas, produção de EROs e secreção de enzimas proteolíticas que degradam componentes da matriz extracelular³. Estudo anterior de nosso grupo, demonstrou que o composto orgânico de selênio Difenil de Disseleneto (DD), mimético da GPx, foi capaz de inibir a oxidação da LDL in vitro⁴.

Neste sentido, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a capacidade do DD em inibir processos tóxicos induzidos pela LDL humana oxidada em cultura de macrófagos, linhagem J774. Desta forma, determinamos a o intervalo de toxicidade do composto pelo método do MTT, com o intuito de estabelecer uma concentração segura de exposição, bem como estabelecemos uma curva de toxicidade da exposição a LDLox sobre os macrófagos através da marcação de Anexina por citometria de fluxo.. Avaliamos ainda a produção de EROs pelos macrófagos expostos a LDLox através de sonda fluorescente diclorofluoresceína acetato (DCF-AD), o efeito da LDLox no potencial de membrana mitocondrial através da sonda fluorescente JC-1, bem como a capacidade do DD em prevenir a formação das foam cells.

Resultados e Discussão

A LDL foi isolada de plasma fresco humano por ultracentrifugação de gradiente de densidade descontínua⁵ e posteriormente oxidado com 10uM de CuSO₄. Através do método de MTT utilizando linhagem de macrófagos J774, constatamos que concentrações de DD menores que 25uM não apresentam toxicidade nestas células. Utilizando

Citometria de fluxo, observamos que a LDLox induz a apoptose nos macrófagos de forma

concentração-dependente, sendo que a concentração de 100ug/ml causa 60% de apoptose em J774. Considerando estes ensaios estabelecemos a concentração de 1uM de DD e 100ug/ml de LDLox para os experimentos posteriores. O pré-tratamento dos macrófagos por 24 horas com 1uM de DD foi capaz de prevenir a incorporação de LDLox pelos macrófagos e a consequente formação das células espumosas (P<0.01). Por outro lado, a geração de espécies reativas induzida pela LDLox, avaliada pela incorporação da DCF-AC, foi significativamente diminuída pelo pré-tratamento com DD (P<0,05). A exposição dos macrófagos a LDLox induziu alteração no potencial de membrana mitocondrial ($\Delta\psi_m$) e o pré-tratamento com DD foi capaz de prevenir este processo (P<0.01). Observamos que uma diminuição do potencial de membrana mitocondrial esta relacionada com um aumento da produção de espécies reativas de oxigênio levados pela disfunção mitocondrial induzida pela LDLox e que o composto organoselênio difenil de disseleneto foi capaz de prevenir esta disfunção mitocondrial.

Conclusões

Os resultados deste trabalho demonstram que o composto orgânico de selênio (DD) apresenta propriedades anti-aterogênicas através da inibição de processos envolvidos no início e progressão da aterosclerose, sugerindo, desta forma que este composto é promissor para pesquisas farmacológicas implicadas na aterogênese.

Agradecimentos

CAPES, FAPESC, UFSC.

¹ Li, A.C.; Glass, C.K. *Nat Med.*, **2002**, 8, 1235.

² Witzum, J.L. *Lancet.*, **1994**, 344, 793.

³ Hansson, G.K.; Robertson, A.K.; Soderberg-Naucler, C. *Annu Rev Pathol.* 2006, 1, 297.

⁴ De Bem, A.F. *et al, Atherosclerosis*, **2008**, 201, 92.

⁵ Silva, E.L.; Tsushida, T.; Terao, J. *Arch Biochem Biophys*, **1998**, 349, 313.

Efeito de Compostos Orgânicos de Selênio na inibição da oxidação de soro e LDL humana e formação de células espumosas *in vitro*.

Marcos Raniel Stralio^{1*} (PG), Jade de Oliveira¹ (PG), Gianni Mancini¹ (IC), Bianca Fiuza¹ (IC), Sérgio Melin Sgrott¹ (IC), Alexandra Latini¹ (PQ), João Batista T. Rocha² (PQ), Andreza Fabro de Bem¹ (PQ)

*marcosraniel@hotmail.com

¹Departamento de Bioquímica-UFSC, Florianópolis, SC, Brasil; ²Departamento de Química-UFMS, Santa Maria, RS, Brasil

Palavras Chave: células espumosas, oxidação de soro humano, LDL humana.

Introdução

A aterosclerose é uma doença inflamatória crônica, nos quais os passos iniciais são modificações oxidativas de lipoproteínas¹, a migração para o espaço subendotelial e sua ligação aos receptores scavenger em macrófagos e formação de células espumosas². Compostos orgânicos de selênio têm mostrado eficácia terapêutica em uma série de modelos experimentais, indicando que esses compostos são promissores agentes farmacológicos e possuem atividades biológicas interessantes. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito dos compostos orgânicos de selênio 4,4-dimetoxi disseleneto de difenila (DMDD) e 4,4-dicloro disseleneto de difenila (DCDD) na oxidação de soro e LDL humana isolada induzida por cobre, através da análise da formação de dienos conjugados e inibição da fluorescência do triptofano. A LDL humana foi isolada de plasma fresco humano³. Buscamos também investigar o mecanismo pelo qual estes compostos desempenham atividades antioxidantes através dos métodos de DPPH e atividade glutaíona peroxidase. Avaliamos o papel destes compostos organoselênios na inibição da formação de células espumosas em macrófagos J774 expostos a LDL oxidada e analisada através da coloração de Oil Red.

Resultados e Discussão

Os compostos de selênio DMDD (0.1-3uM) ($\beta=0,979$; $p<0,001$) e DCDD (1-50uM) ($\beta=0,970$; $p<0,001$) foram capazes de aumentar de forma concentração-dependente a fase lag da peroxidação lipídica induzida por Cu^{+2} (10uM) em LDL humana (50ug/ml), como avaliado pela determinação de dienos conjugados. Da mesma forma, utilizando concentrações de 0.3-20uM, o DMDD ($\beta=0,946$; $p<0,001$) e o DCDD ($\beta=0,845$; $p<0,001$) aumentaram de forma dose dependente a fase lag da peroxidação lipídica induzida por Cu^{+2} (50uM) em soro humano (1:50). Ambos os compostos inibiram também de modo concentração-dependente a oxidação induzida por

Cu^{+2} (3.3uM) da apolipoproteína B, a principal apoproteína da partícula de LDL, verificada através da fluorescência de triptofano. Verificamos que ambos os compostos não apresentaram capacidade scavenger contra o radical DPPH, porém a capacidade antioxidante do composto DCDD está relacionada com a atividade GPx-mimética, que foi cerca de 2500 vezes menor que a enzima GPx purificada. O composto DMDD não apresentou atividade GPx-mimética, indicando que o mecanismo antioxidante deste composto atue por outra via. O pré-tratamento de macrófagos J774 com DMDD e DCDD 1uM por 24 horas foi capaz de inibir a formação de células espumosas após a exposição destes macrófagos a LDL oxidada 100ug/ml por 3 horas ($p<0,01$).

Conclusões

Este trabalho demonstra que DCDD and DMDD inibem a peroxidação lipídica em LDL isolada humana e soro humano *in vitro* e previnem a oxidação da proteína da LDL isolada humana. A atividade antioxidante do DCDD é devido ao fato de atuar como mimético da GPx, porém o DMDD necessita maiores pesquisas para determinar qual mecanismo esta relacionado a esta atividade. Além disto, estes compostos foram capazes de inibir a formação de células espumosas em macrófagos J774 expostos a LDL oxidada. Estes resultados indicam que estes compostos são promissores agentes para estudos farmacológicos com respeito a processos ateroscleróticos.

Agradecimentos

CAPES, FAPESC, UFSC.

¹ Witzum, J.L. *Lancet.*, **1994**, 344, 793.

² Hanson G.K., *New England Journal of Medicine.* **2005**, 352, 1685.

³ Silva, E.L.; Tsushida, T.; Terao, J. *Arch Biochem Biophys*, **1998**, 349, 313.

Papel protetor do Disseleneto de Difenila sobre o dano induzido por LDL oxidada em células endoteliais isoladas de aorta bovina (BAECs).

Mariana Appel Hort^{1*} (PG), Christiane Borges Souza¹ (IC), Marcos Raniel Stralio² (PG), Jade de Oliveira² (PG), João Batista Teixeira da Rocha³ (PQ), Rosa Maria Ribeiro-do-Valle¹ (PQ), Andreza Fabro de Bem² (PQ).

¹Departamento de Farmacologia, ²Departamento de Bioquímica - Centro de Ciências Biológicas – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – Santa Catarina; ³Departamento de Química- Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – Rio Grande do Sul; Brasil.

*marianaappel@gmail.com

Palavras Chave: células endoteliais, disseleneto de difenila, LDL oxidada.

Introdução

O dano ao endotélio vascular promovido por lipoproteínas de baixa densidade oxidadas (oxLDL) é uma etapa crítica na patogênese da aterosclerose¹. Nas células endoteliais, a oxLDL aumenta a formação intracelular de espécies reativas de oxigênio (EROs) e nitrogênio (ERNs) e promove apoptose². Compostos antioxidantes podem reduzir o dano oxidativo vascular, prevenindo o processo aterosclerótico.

O disseleneto de difenila (DD) é um composto orgânico de selênio, que apresenta importantes propriedades antioxidantes atuando como mimético da enzima glutathione peroxidase³. Recentemente, foi demonstrado que este composto é capaz de inibir a oxidação da LDL humana *in vitro*⁴ e reduzir a hipercolesterolemia e o estresse oxidativo em coelhos⁵. O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito protetor do DD sobre a toxicidade induzida pela oxLDL em BAECs, avaliando marcadores de estresse oxidativo e morte celular.

e Discussão

As BAECs foram isoladas através de tratamento com colagenase e cultivadas em meio de cultura DMEM (37°C, 5% CO₂). As células foram pré-tratadas com DD 1 µM por 24 horas e incubadas com oxLDL (100 µg/mL) por 1 hora para avaliação da produção de Espécies Reativas de Oxigênio (EROs) (ensaio da DCF, citometria de fluxo) e determinação dos níveis intracelulares de glutathione reduzida (GSH) e glutathione oxidada (GSSG), por fluorimetria. Através do ensaio da DCF foi possível observar que a oxLDL promove um aumento na produção de EROS e este foi diminuído na presença de DD (Controle: 31,94±6,28; oxLDL: 82,41±1,92; oxLDL + DD: 59,84± 4,56%). A razão GSH/GSSG foi reduzida após a estimulação com oxLDL, indicando um desbalanço no potencial redox celular, todavia o pré-tratamento com DD foi capaz de restabelecer os níveis de GSH (Controle:

1,97±0,05; oxLDL: 1,40±0,03; oxLDL + DD: 2,41± 0,32). Para avaliação da apoptose, as BAECs foram pré-tratadas com DD 1 µM por 24 horas, estimuladas com oxLDL (200 µg/mL) por mais 24 horas e submetidas ao ensaio da incorporação de anexina, avaliado por citometria de fluxo. Os resultados demonstraram que o DD reduziu a porcentagem de células apoptóticas em relação ao grupo oxLDL (Controle: 30,48±3,94; oxLDL: 85,25±3,72; oxLDL + DD: 63,24±6,64%).

Conclusões

O DD apresentou proteção contra a morte celular mediada pela oxLDL em células endoteliais. Este efeito pode ser atribuído à suas propriedades antioxidantes visto que o composto reduziu a produção de EROS e aumentou as defesas antioxidantes em células endoteliais. Estes efeitos demonstrados pelo composto podem contribuir para suas propriedades antiaterogênicas.

Agradecimentos

CNPq/CAPES/FAPESC

¹Ross R. *Am Heart J* **1999**, 138, 419–20.

²Napoli, C. *Ann N Y Acad Sci.* **2003**, 1010, 698-709.

³Wilson, S.R.; Zucker, P.A.; Huang, R.R.C. e Spector, A. *J Am Chem Soc* **1989**, 111, 5936–9.

⁴de Bem, A.F.; Farina, M.; Portella, R.L.; Nogueira, C.W.; Dinis, T.C.; Laranjinha, J.A.; Almeida, L.M. e Rocha, J.B. *Atherosclerosis* **2008**, 201, 92-10.0

⁵de Bem, A.F.; Portella, R.de L.; Colpo, E.; Duarte, M.M; Frediane, A.; Taube, P.S.; Nogueira, C.W.; Farina, M.; da Silva, E.L. e Rocha, J.B. *Basic Clin Pharmacol Toxicol* **2009**, 105,17-23.

Disseleneto de Difenila reduz a aterosclerose através da modulação do estresse oxidativo e processo inflamatório.

Mariana Appel Hort^{1*} (PG), Paula Moro Netto¹ (IC), João Batista Teixeira da Rocha³ (PQ), Andreza Fabro de Bem² (PQ), Rosa Maria Ribeiro-do-Valle¹ (PQ).

¹Departamento de Farmacologia, ²Departamento de Bioquímica - Centro de Ciências Biológicas – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – Santa Catarina; ³Departamento de Química- Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – Rio Grande do Sul; Brasil.

*marianaappel@gmail.com

Palavras Chave: aterosclerose, disseleneto de difenila, estresse oxidativo

Introdução

A glutationa peroxidase (GPx) possui um importante papel antioxidante na proteção da parede vascular e sua deficiência está implicada no desenvolvimento da aterosclerose^{1,2}. No presente trabalho, analisamos o potencial do Disseleneto de Difenila (DD), um composto orgânico de selênio com atividade mimética da GPx³, na redução da aterosclerose em camundongos knockout para o receptor de lipoproteínas de baixa densidade (LDLr^{-/-}) submetidos à uma dieta hipercolesterolêmica. Além disso, avaliamos o papel do composto sobre parâmetros inflamatórios e de estresse oxidativo, envolvidos na aterogênese.

Resultados e Discussão

Camundongos C57BL6 LDLr^{-/-} foram divididos em quatro grupos experimentais (n=7-10): C (dieta normal + veículo), HC (dieta hipercolesterolêmica + veículo), DD0,1 (dieta HC + DD 0,1 mg/kg) e DD1 (dieta HC + DD 1 mg/kg). Os animais foram tratados com o composto durante 30 dias, por via oral, uma vez ao dia. Ao final do tratamento foram avaliados diferentes parâmetros para verificar o potencial antiaterogênico do DD: concentração de lipídeos plasmáticos, tamanho da lesão aterosclerótica, reatividade vascular e marcadores de estresse oxidativo e inflamação.

A ingestão de colesterol foi associada a um aumento significativo nos níveis plasmáticos de colesterol total (C: 210,6±13,4; HC: 834,1±20,7 mg/dL) e na razão LDL/HDL (C: 0,7±0,3; HC: 13,4±2,3), todavia o tratamento com DD reduziu a razão LDL/HDL (DD0,1: 7,8±0,9; DD1: 8,8±0,8). Nossos resultados demonstraram que os animais tratados com DD apresentaram uma redução significativa no tamanho da lesão aterosclerótica na aorta proximal ascendente quando comparados aos animais HC (C: 30,8 ± 7,4; HC: 199,2 ± 43,4; DD0,1: 56,4 ± 10,8; DD1: 89,0±19,9 x10³ μm²). Esta redução foi acompanhada por um aumento significativo da vasodilatação endotélio-dependente induzida por acetilcolina em anéis de aorta torácica isolada (C: 79,0±6,4; HC: 27,7±5,76; DD0,1: 62,3±8,3; DD1: 73,3±10,7 %, Relaxamento máximo). Através de

análises imunoistoquímicas foi possível verificar que o DD reduziu significativamente os níveis dos marcadores de estresse oxidativo: 3-nitrotirosina (C: 5,2±0,2; HC: 10,5±0,6; DD0,1: 8,5±1,1; DD1: 7,5±0,4, densidade óptica, d.o.) e malondialdeído (C: 4,6±1,2; HC: 14,6±2,5; DD0,1: 6,3±1,4; DD1: 6,8±0,3), e o conteúdo de macrófagos (C: 0,3±0,1; HC: 4,8±0,7; DD0,1: 1,8±1,9; DD1: 1,9±0,5, d.o.) na parede vascular. Além disso, as concentrações plasmáticas da Proteína Quimiotática para Monócitos-1 foram reduzidas nos animais tratados com DD em relação aos animais hipercolesterolêmicos (C: 11,3±1,6; HC: 29,7±0,5; DD0,1: 21,3±1,1; DD1: 22,6±3,0 pg/mL). Os resultados foram expressos como média ± erro padrão da média. O protocolo experimental foi aprovado pelo Comitê de Ética para o Uso de Animais da Universidade Federal de Santa Catarina (PP00226).

Conclusões

O presente estudo demonstrou que a administração de baixas doses de DD, por via oral, preveniu a formação da lesão aterosclerótica em camundongos LDLr^{-/-} hipercolesterolêmicos. O tratamento com o composto reduziu marcadores de estresse oxidativo, preveniu o dano endotelial, reduziu a migração de células inflamatórias e a produção de quimiocinas, e diminuiu a razão LDL/HDL em um modelo animal de aterosclerose. Estes resultados indicam que o efeito antiaterogênico do DD está relacionado à modulação do estresse oxidativo e o processo inflamatório cruciais no processo aterogênico.

Agradecimentos

CNPq/CAPES/FAPESC

¹ Lapenna, D.; de Gioia, S.; Ciofani, G.; Mezzetti, A.; Uchino, S.; Calafiore, A. M.; Napolitano, A. M.; Di Ilio, C. e Cucurullo, F. *Circulation* **1988**, 97,1930-1934.

²Forgione, M. A.; Weiss, N.; Heydrick, S.; Cap, A.; Klings, E. S.; Bierl, C.; Eberhardt, R. T.; Farber, H. W. e Loscalzo, J. *Am J Physiol Heart Circ Physiol* **2002**, 282, 1255-1261.

³Wilson, S.R.; Zucker, P.A.; Huang, R.R.C. e Spector, A. *J Am Chem Soc* **1989**, 111, 5936-9.

Efeito terapêutico da dieta suplementada com *p,p'*-dimetoxil difenil disseleneto na demência esporádica da Doença de Alzheimer em ratos.

Simone Pinton (PG), Marina Prigol (PG)*, Michael da Costa (PG), César A. Brüning (IC), Cristina W. Nogueira (PQ).

*simone_sma@yahoo.com.br

Laboratório de Síntese, Reatividade e Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênios.

Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul.

Palavras Chave: Demência, organoselênio, neuroproteção.

Introdução

A administração de estreptozotocina (ETZ) pela via intracerebroventricular (i.c.v) tem sido usada como um modelo apropriado de demência esporádica decorrente da Doença de Alzheimer (DEDA), uma vez que ela causa: déficit cognitivo, dessensibilização dos receptores de insulina; prejuízos no metabolismo energético; aumento da atividade da acetilcolinesterase (AChE) e estresse oxidativo.¹ A proposta deste trabalho foi avaliar o efeito neuroprotetor da dieta suplementada com *p,p'*-dimetoxil difenil disseleneto (MeOPhSe)₂ neste modelo de DEDA em ratos Wistar, bem como, explorar os mecanismos pelos quais este composto exerce neuroproteção.

Resultados e Discussão

Foram implantadas cânulas de infusão bilateralmente no cérebro dos ratos com o esterotático (LD e LE: 2mm, C: 1mm; V:4mm) no dia 0. Nos dias 1 e 3 os ratos foram submetidos às injeções de ETZ (0,5mg/ventrículo) ou veículo (Sham). Vinte e um dias após esta infusão, o déficit cognitivo foi verificado na esQUIVA passiva. Após este período, os ratos foram submetidos a uma dieta suplementada com 10 ppm de (MeOPhSe)₂ durante 30 dias. Aos 51 dias, os ratos foram submetidos à eutanásia. O córtex foi dissecado e nele foram dosados os níveis de espécies reativas², as concentrações de adenosina trifosfato (ATP) e adenosina difosfato (ADP)³ e a atividade da AChE⁴. Os resultados obtidos no teste da esQUIVA passiva (fig. 1) demonstram que a dieta suplementada com (MeOPhSe)₂ melhorou a memória dos ratos sham (2ª aquisição) e dos ratos com déficit cognitivo induzido pela ETZ (2ª retenção).

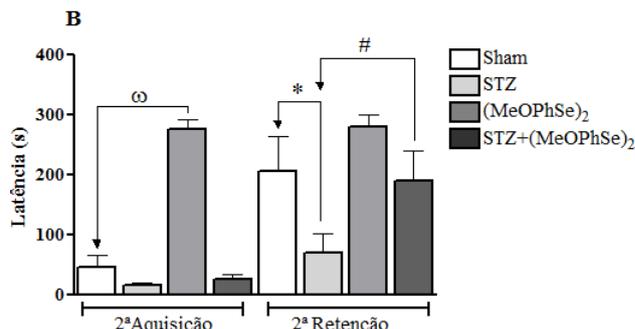
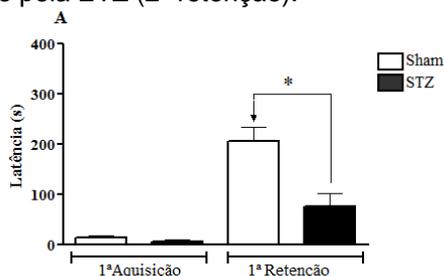


Figura 1. Efeito da ETZ e da dieta suplementada com (MeOPhSe)₂ na esQUIVA passiva em (A) 21 e (B) 51 dias.

A tabela abaixo indica que o efeito benéfico da suplementação da dieta com (MeOPhSe)₂, se deve a uma redução significativa dos níveis de RS e a uma parcial inibição da AChE, Porém não houve melhora no metabolismo energético.

Tabela 1. Níveis de espécies reativas, relação ATP/ADP e atividade da acetilcolinesterase em córtex cerebral.

	RS	ATP/ADP	AChE
Sham	104 ± 23	3,4 ± 0,2	11 ± 1,3
ETZ	220 ± 29*	2,6 ± 0,5*	20 ± 3,6*
(MeOPhSe) ₂	120 ± 40	3,3 ± 0,3	12 ± 1,6
STZ+(MeOPhSe) ₂	118 ± 18#	2,7 ± 0,4*	16 ± 4,2*#

*diferente do grupo Sham; #diferente do grupo EST.

Conclusões

A dieta suplementada com (MeOPhSe)₂ por 30 dias melhorou a memória de ratos sham e apresentou efeito neuroprotetor em ratos submetidos a um modelo de demência. O (MeOPhSe)₂ apresenta neuroproteção devido às suas propriedades antioxidante e moduladora do sistema colinérgico.

Agradecimentos

CAPES; FAPERGS/CNPq (PRONEX 10/0005-1), UFSM.

¹Lannert, H.; Hoyer, S. *Behav. Neurosci.* **1998**, *112*, 1199.

²Loetchutin, C.; Kothan, S.; Dechsupa, S.; Meesungnoen, J.; Jay-gerin, J.; Mankhetkorn, S. *Rad. Phys. Chem.* **2005**, *72*, 323.

³Özogul, F.; Taylor, A.; Quantick, P.; Özogul, Y. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2000**, *35*, 549.

⁴Ellman, G.L.; Courtney, D.K.; Andres, V.; Featherstone, R.M. *Biochem. Pharmacol.* **1961**, *7*, 88.

ESTUDO DE COMPLEXOS ENTRE A ENZIMA COX-2 E COMPOSTOS DERIVADOS DE SELÊNIO ANTI-INFLAMATÓRIOS.

Natália Baptistini*¹ (IC), Ignez Caracelli² (PQ), Antonio Luiz Braga³ (PQ), Eduardo E. Alberto⁴ (PG), Letiére C. Soares⁴ (PG), Denis da S. Corrêa^{2,5,6} (PG), Julio Zukerman-Schpector⁶ (PQ). *natbaptistini@gmail.com

¹Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru; ²BioMat - Departamento de Física, UFSCar; ³Departamento de Química, UFSC, Florianópolis; ⁴Departamento de Química, UFMS, Santa Maria; ⁵Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, UFSCar; ⁶LaCrEMM - Laboratório de Cristalografia Estereodinâmica e Modelagem Molecular, DQ, UFSCar.

Palavras Chave: organocalcogênios, ciclooxigenase, docking.

Introdução

A ciclooxigenase é uma proteína dimérica integral de membrana encontrada nas células de mamíferos nas seguintes formas conhecidas: COX-1, COX-2 e COX-3^{1,2}. A COX-1 está presente em todos os órgãos e tecidos, sendo então classificada como constitutiva. A COX-2 catalisa a produção de mediadores lipídicos a partir do ácido araquidônico, resultando na produção de prostaglandinas em processos inflamatórios^{2,3}. Quanto a COX-3, acredita-se que poderia explicar o mecanismo de ação farmacológica do paracetamol e outros analgésicos que são inibidores fracos da COX-1 e COX-2⁴. A inibição da COX pode causar alívio aos sintomas da inflamação e da dor. Sendo assim, foram estudados compostos organocalcogênios derivados do difenil disseleneto (DPHDSE) (Fig.1), cuja estrutura cristalográfica foi obtida no CSD⁷. Foram modelados dois tipos de inibidores a partir dessa estrutura, sendo um tipo correspondente a metade do outro (Fig. 2). Os cálculos de *docking* foram feitos com o GOLD 4.0.1⁸, o qual utiliza algoritmos genéticos na busca por possíveis soluções, e o escore utilizado foi o *Goldscore*.

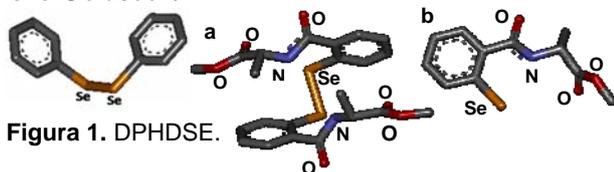


Figura 1. DPHDSE.

Figura 2. a. Derivado do DPHDSE.

b. Composto "metade" do derivado de DPHDSE.

Resultados e Discussão

Avaliaram-se as interações dos ligantes com os aminoácidos da enzima, seus escores e o número de soluções obtidas com a mesma orientação. A análise dos resultados foi feita em tela gráfica, utilizando-se o programa DS Visualizer 2.0¹⁰. Foi possível reconhecer um padrão de ligação para os compostos "metade" (Fig. 3), sendo que o anel se

orienta principalmente entre os resíduos de aminoácidos Trp387 e Gly526, apresentando interações do tipo C-H...π com estes. Também estão presentes ligações de hidrogênio principalmente com Arg120, a Tyr355, a Ser530, Ala527, Leu352 e Val523. Para os outros compostos também houve um padrão de ligação (Fig. 4), onde o anel se orienta entre as argininas 120 e 513, e estão presentes ligações de hidrogênio com a Arg120 e a Tyr355.

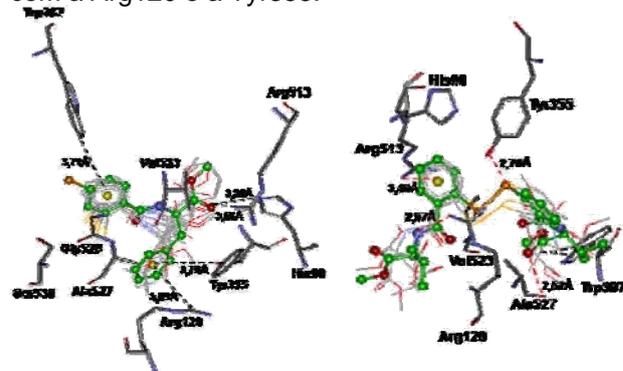


Figura 3. Representação dos compostos "metade" dos derivados do DPHDSE e as interações (apresentadas em linhas vermelhas) com resíduos de aminoácidos da enzima COX-2.

Figura 4. Compostos derivados de DPHDSE e as interações (apresentadas em linhas pretas) com resíduos de aminoácidos da enzima COX-2.

Conclusões

Os compostos "metade" tem maior probabilidade de atuarem como anti-inflamatório, já que obtiveram melhores orientações no sítio de ligação da enzima, bem como escores mais favoráveis.

Agradecimentos

FAPESP - 2009/13873-7, CNPq-I.C. - Universal - 472237/2008-0, CAPES - J. Z-S e I.C. - Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009 to J. Z.-S. and I. C., FUNDUNESP.

¹Bazan NG, *Nat Medicine* **2001**,7,414.

²Kurumbail RG., Stevens A. M., Gierse J. K. *Nature* **1996**, 384,644.

³FitzGerald GA, Patrono C. *N Engl J Med* **2001**, 345,433

⁴Boottig R., Ayoub SS. *Prostaglandins Leukotrienes Essent. Fatty Acids*, **2005**, 72, 85.

⁵PDB - Protein Data Bank - www.rcsb.org/pdb.

⁶HyperChem[®] 5.01 Computational Chemistry, Waterloo, Ont. N2L 3X2, Canada, Hypercube Inc., **1996**. ⁷CSD - Cambridge Structural Database.

⁸Jones G., Willett P., e Glen R C, *J. Mol. Biol.* **1995**, 245, 43.

⁹DSVisualizer[™]- Accelrys Software Inc. Discovery Studio Visualizer 2.0.

1-Butiltelurenil-2-Metiltiohepteno: um organotelúrio com baixa toxicidade reprodutiva em camundongos

Silvane Souza Roman(PG)^{*ab}, Assis Ecker(IC)^b, Ethel Antunes Wilhelm(PG)^a, Cristiano Ricardo Jessé(PG)^a,
Cristina Wayne Nogueira(PQ)^a roman@uri.com.br*

^a Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, SM, RS, CEP 97105-900 Santa Maria

^b Departamento de Ciências da Saúde, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, RS, CEP 99700-000 Erechim

Palavras Chave: 1-Butiltelurenil-2-Metiltiohepteno, toxicidade, gestação.

Introdução

A exposição materna a produtos químicos naturais e sintéticos, que ocorrem no ambiente durante a gestação, pode adversamente afetar o desenvolvimento embrionário, dependendo do período de exposição¹, espécie animal e dose de administração². O potencial farmacológico dos compostos orgânicos e inorgânicos de telúrio tem sido demonstrado, levando a um conjunto de aplicações interessantes e promissoras. Além disso, 1-butiltelurenil-2-metiltiohepteno (BTMH), um telureto vinílico não tóxico e com propriedade antioxidante *in vitro*³. Apesar do uso crescente de compostos de organotelúrio na área da química e biomédica, há poucos relatos sobre a toxicologia destes na literatura⁴. O objetivo do presente estudo foi verificar se uma única exposição ao BTMH poderia induzir toxicidade sobre o desenvolvimento em camundongos.

Resultados e Discussão

Uma única dose de 100 µmol/kg de BTMH ou veículo foi administrado v.o. em camundongos prenhes no 8º dia de gestação (ddg). No 18º ddg os animais foram eutanasiados pela câmara de CO₂ para a análise da toxicidade reprodutiva e materna que incluem: peso corporal materno/fetal e órgãos, assim como número de implantações, fetos vivos e mortos, reabsorções precoces e tardias. Não foram verificados morte materna ou sinais de toxicidade, quanto ao consumo de ração e água, ganho de peso corporal ou peso corrigido nos animais expostos à BTMH, pois foram semelhantes aos do grupo controle. Adversamente houve redução significativa no peso do útero gravídico de mães expostas a BTMH em relação aos controles. Frente aos parâmetros reprodutivos, o número médio de implantações não foram afetados pela exposição ao BTMH. Por outro lado, foram vistas diferença significativa no número médio de reabsorções embrionária, assim como perdas pré-natal no grupo exposto ao BTMH. Além disso, o número de fetos vivos e o índice de viabilidade foram significativamente menores no grupo exposto ao BTMH. Os demais parâmetros reprodutivos quanto

ao número de implantações, fetos mortos, reabsorção precoce, peso da placenta e fetal e índice placentário não foram alterados pela exposição ao BTMH. O baixo peso do útero gravídico no grupo BTMH foi atribuída a uma redução do número de fetos viáveis. Estes resultados sugerem ainda que os efeitos fetais observados resultaram da toxicidade do BTMH e não do efeito secundário da toxicidade materna, pois existem correlações entre a toxicidade materna e desenvolvimento⁵. A exposição ao BTMH em camundongos prenhes no 8º ddg não afeta a fertilidade em termos de implantes uterino, morte fetal ou retardo do crescimento fetal em fetos de camundongos. No entanto, o aumento das reabsorções embrionárias, perdas pré-natal, redução no número de fetos vivos e índice de viabilidade, apontam para um impacto no crescimento intra-uterino e/ou de sobrevivência em camundongos.

Conclusões

A exposição oral a uma única dose de 100 µmol/kg de BTMH no 8º ddg afeta alguns parâmetros fetal na ausência de toxicidade materna em camundongos.

Agradecimentos

Apoio financeiro: PIIC/URI, UFSMFA e PERGS (10/0005-1).

¹ Paisio, C. E.; Agostini, E.; González, P. S.; Bertuzzi, M. L. Lethal and teratogenic effects of phenol on *Bufo arenarum* embryos. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 167, 64.

² Matsumoto, M.; Poncipe, C.; Ema, M. Review of developmental toxicity of nitrophenolic herbicide dinoseb, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol. *Reprod. Toxicol.* **2008**, 25, 327.

³ Savegnago, L.; Borges, V. C.; Alves, D.; Jessé, C. R.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. Evaluation of antioxidant activity and potential toxicity of 1-buthyltelurenil-2-methylthioheptene. *Life Sci.* **2006**, 79, 1546.

⁴ Cunha, R. L. O. R.; Gouvêa, I. E.; Juliano, L. A glimpse on biological activities of tellurium compounds. *An. Acad. Bras. Cienc.* **2009**, 81, 393.

Síntese Regiosseletiva de 4-Calcogenoisocumarinas via Reação de Ciclização de 2-Alquinilaril Ésteres Mediada por FeCl₃

Adriane Sperança¹ (PG), Benhur Godoi¹ (PG), Davi F. Back² (PQ), Paulo H. Menezes³ (PQ) e Gilson Zeni¹ (PQ)*

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos, CCNE, UFSM, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Laboratório de Materiais Inorgânicos, CCNE, UFSM, Santa Maria, Rio grande do Sul, Brasil.

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Recife, Pernambuco, Brasil.

*gzeni@pq.cnpq.br

Palavras Chave: ciclização, ferro, isocumarinas.

Introdução

Isocumarinas¹ são uma importante classe de lactonas que apresentam ampla atividade biológica.² Diferentes abordagens sintéticas já foram relatadas descrevendo a preparação destes compostos.³ No intuito de aprimorar os métodos já existentes, bem como, o desenvolvimento de novos e eficientes processos para a obtenção de compostos heterocíclicos, inúmeras metodologias vêm sendo estudadas. Entre essas, as reações de ciclização mediadas por metais de transição vêm atraindo muita atenção.⁴

Recentemente, catalisadores de ferro têm surgido como uma promissora alternativa para a formação de ligações C-C e C-heteroátomos, por serem menos tóxicos, de baixo preço e de fácil preparação.⁵

Resultados e Discussão

Neste trabalho, derivados de *o*-alquinilaril ésteres foram submetidos a uma reação de ciclização mediada por ferro na presença de solvente, com diferentes dicalcogenetos de diorganoíla (Esquema 1).

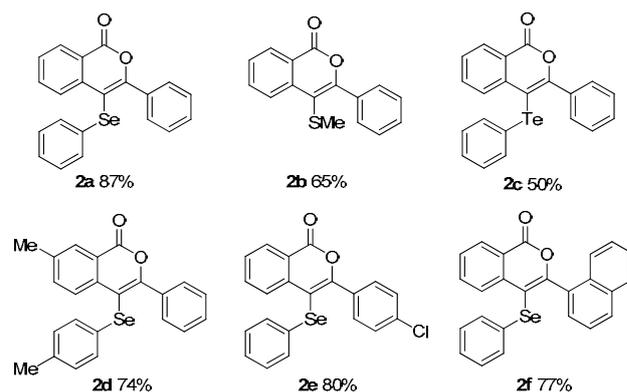


Direcionamos nossos esforços iniciais para a determinação da melhor condição de reação para o processo de ciclização mostrada no esquema 1. Para tanto, o substrato metil 2-(feniletinil)benzoato **1** foi submetido a reações com diferentes quantidades de disseleneto de difenila na presença de diferentes solventes como, dioxano, CH₃CN, CH₂Cl₂, DMF e THF. Foram testadas quantidades e diferentes catalisadores de ferro como, Fe(acac)₃, Fe⁰, FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O e FeCl₃ e, ainda, variou-se a temperatura. O melhor rendimento reacional foi

obtido quando utilizado FeCl₃ (1,5 equiv), disseleneto de difenila (0,5 equiv), e CH₂Cl₂ como solvente, em sistema aberto a temperatura ambiente.

Estendeu-se sistematicamente esta melhor condição para diferentes *o*-alquinilaril ésteres e diferentes dicalcogenetos de diorganoíla. (Figura 1).

Figura 1. Derivados de 4-calcogenoisocumarinas.



Conclusões

Relatou-se, neste trabalho, uma síntese eficiente e regiosseletiva de compostos heterocíclicos derivados de isocumarinas, a partir de *o*-alquinilaril ésteres via ciclização mediada por ferro. Diferentes dicalcogenetos de diorganoíla puderam ser empregados e os correspondentes produtos foram obtidos, sob condições brandas, em rendimentos satisfatórios.

Agradecimentos

FAPERGS (Pronex-10/0005-1), CAPES e CNPq.

¹ (a) Barry, R. D. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 229; (b) Houser, F. M.; Baghdanov, V. M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4676; (c) Mali, R. S.; Babu, K. N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2488.

² Peuchmaur, M.; Lisowski, V.; Gandreuil, C.; Maillard, L.T.; Martinez, J.; Hernandez, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4178.

³ Napolitano, E. *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 631.

⁴ (a) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255. (b) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4644.

⁵ Xu, X.; Liu, J.; Liang, L.; Li, H.; Li, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2599.

Síntese de 3-Arildihidroselenofenos via Reações de Acoplamento de Suzuki entre 3-Iododihidroselenofenos e Ácidos Borônicos

Alisson R. Rosário (PG), Ricardo F. Schumacher (PG), Ana Cristina G. Souza (PG) e Gilson Zeni (PQ)*

gzeni@pq.cnpq.br

Departamento de Química; Centro de Ciências Naturais e Exatas; Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil, 97105-900, Fax: 55 55 32208998

Palavras Chave: ácidos borônicos, dihidroselenofenos, acoplamento de Suzuki

Introdução

A reação de acoplamento entre organoboranas com um eletrófilo orgânico sob catálise de paládio, conhecida como reação de Suzuki, constitui um método versátil para a formação de ligações carbono-carbono de maneira seletiva, em particular, para a síntese de compostos biarílicos e heterobiarílicos.¹ Este fato associado ao conhecimento de que os compostos organocalcogênicos apresentam reações químico, régio e estereoseletivas e atrativa atividade biológica² motivou nosso grupo de pesquisa a investigar o comportamento de reações de acoplamento do tipo Suzuki entre 3-iododihidroselenofenos³ e ácidos borônicos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados a fim de determinar a melhor condição de reação. Para isto, reagiu-se o 3-iododihidroselenofeno **1a** e o ácido borônico **2a** na presença de diferentes catalisadores de paládio, solventes e bases.

A análise detalhada das condições reacionais revelou que a condição ótima para a reação foi o uso do 3-iododihidroselenofeno **1a** e o ácido borônico **2a**, Pd(PPh₃)₄ (2 mol %) como catalisador, K₂CO₃ (2 equiv.) como base e uma mistura de H₂O e DMF como solventes a 100 °C. Nesta condição de reação o produto de acoplamento **3a** foi obtido em 78% de rendimento (Figura 1).

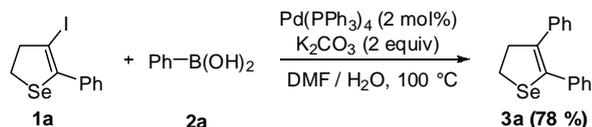
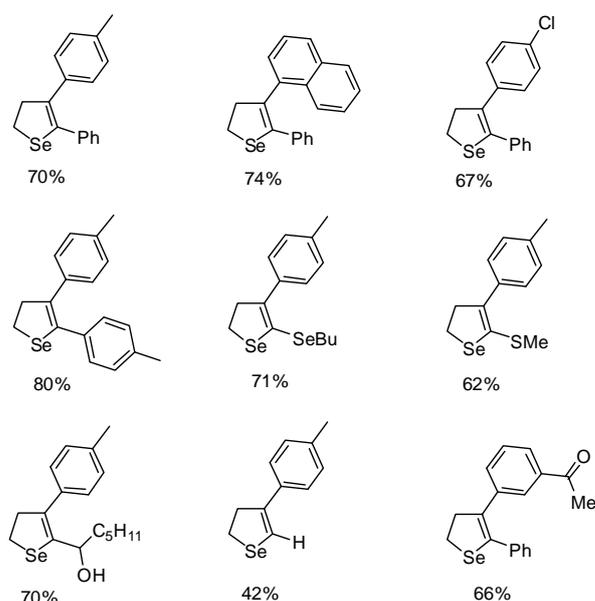


Figura 1. Melhor condição de reação

Obtida a melhor condição de reação para a formação do 4,5-difenil-2,3-dihidroselenofeno **3a**, estendeu-se esta metodologia a outros ácidos borônicos e 3-iododihidroselenofenos com finalidade de avaliar a eficiência deste protocolo.

Os produtos foram obtidos em moderados a bons



rendimentos (Figura 2).

Figura 2. 3-Arildihidroselenofenos obtidos

Conclusões

Em conclusão, explorou-se a reação de acoplamento do tipo Suzuki entre 3-iododihidroselenofenos e ácido borônicos na presença de quantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄, sob condições reacionais suaves, estabelecendo-se assim um novo protocolo para a síntese de dihidroselenofenos funcionalizados em bons rendimentos. Estudos a fim de avaliar o potencial farmacológico destes compostos então sob investigação em nosso grupo de pesquisa.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e UFSM.

¹ Miyaura, N. Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

² Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *107*, 6255.

³ Schumacher, R. F.; Rosário, A. R.; Souza, A. C. G.; Menezes, P. H.; Zeni, G.; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1952.

Síntese de seleno-carboidratos derivados da *D*-galactose

Hugo C. Braga (PG), Ana D. Wouters (PG), Adrieli B. Bessa (IC), Diogo S. Lüdtkke* (PQ).

e-mail: dsludtke@usp.br

Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, USP, CEP 05508-900 São Paulo, SP, Brasil.

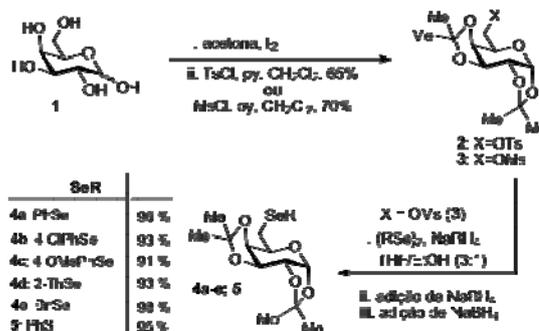
Palavras Chave: Galactopiranosídeos, selênio, seleno-carboidratos, carboidratos.

Introdução

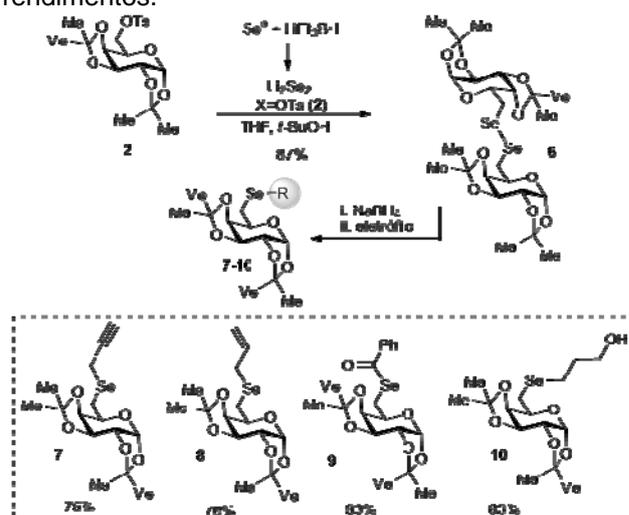
A síntese de compostos orgânicos de selênio tem sido alvo de crescente interesse nos últimos anos, uma vez que o selênio é um elemento biológico essencial e está presente em diversas enzimas, tais como a glutathiona peroxidase (GPx), tioredoxina redutase (TrxR) e formato desidrogenase, e está envolvido em alguns processos biológicos importantes, desde prevenção de câncer, regulação redox e imunologia para a reprodução masculina. Nesse contexto, a incorporação do mesmo em pequenas moléculas orgânicas tem recebido muita atenção. Entretanto, métodos eficientes para a incorporação de átomos de selênio em carboidratos ainda são limitados, apesar dos interessantes potenciais biológicos e sintéticos de carboidratos contendo átomos de selênio em suas estruturas.¹ O presente trabalho descreve uma rota sintética curta e eficiente para a obtenção de seleno-carboidratos derivados da *D*-Galactose.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi necessária a preparação de um precursor apropriado para a introdução do átomo de selênio. Isto foi obtido em uma sequência curta envolvendo a proteção da *D*-galactose **1** como um *bis*-acetonídeo, seguida da conversão da hidroxila primária no tosilato **2** e mesilato **3** correspondentes, mediante o tratamento com cloretos de sulfonila, na presença de piridina, em bons rendimentos. Com o tosilato **2** em mãos, partiu-se para a etapa de inserção do grupo organoselênio a estrutura do carboidrato, através de uma substituição por espécies nucleofílicas de selênio, geradas a partir dos disselenetos correspondentes. Entretanto, na melhor condição, o seleno-carboidrato **4a** foi obtido em moderados 68% de rendimento. Esta resistência a substituição do tosilato nos impulsionou a estudar o comportamento do correspondente mesilato **3** como precursor. Esta condição conduziu a melhores resultados e os seleno-galactopiranosídeos desejados (**4a-e** e **5**) foram obtidos em excelentes rendimentos. Já o tratamento do tosilato **2** com Li_2Se_2 foi realizada para a obtenção do disseleneto **6**.



Para expandir o escopo de seleno-carboidratos, o disseleneto **6** foi tratado como borodireto de sódio, e o seleneto resultante foi tratado com eletrófilos selecionados, resultando na síntese de selenopiranosídeos funcionalizados **7-10** em bons rendimentos.



Conclusões

A presente metodologia descreve uma rota sintética curta e eficiente para a obtenção de seleno-galactopiranosídeos e possui relevância para planejamento de novos seleno-carboidratos.²

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Braga, H. C.; Stefani, H. A.; Paixão, M. W.; Santos, F. W.; Lüdtkke, D. S. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3441.

² Braga, H. C.; Wouters, A. D. Zerillo, F. B.; Lüdtkke, D. S. *Carbohydrate Res.* **2010**, *345*, 2328 e refs citadas.

Síntese de 1-halo-2-calcogeno-naftalenos via cicloadição [4 + 2] de *o*-alquinilbenzaldeídos e calcogeno acetilenos com sais de Cu²⁺

Anderson C. Mantovani¹ (PG) e Gilson Zeni¹ (PQ)*

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênios, CCNE, UFSM, Santa Maria - Rio Grande do Sul, Brasil.

*gzeni@pq.cnpq.br

Palavras Chave: naftalenos, cicloadição, carbociclos

Introdução

Naftalenos desempenham um importante papel na química orgânica sintética, pois são intermediários chaves de diversas moléculas com atividades biológicas. Entre elas, destacam-se Michellaminas A-C¹ e as Korupensaminas A-D², que apresentam atividades anti-HIV e anti-malária, respectivamente. Devido a essas razões, a síntese regioquímica de derivados de naftalenos está em crescente interesse na síntese orgânica.

Metais de transição, tais como Pd³, Ru⁴ e W⁵, são largamente empregados na síntese desses compostos. Entretanto esses metais são tóxicos e apresentam um custo relativamente alto. Desta forma o uso de sais de cobre em laboratórios de síntese orgânica tem se destacado por apresentar menor custo e toxidez. Este fato, associada à grande aplicação de compostos orgânicos de selênio como substratos em novas transformações⁶ e a conhecida potencialidade biológica⁷ destes compostos nos estimulou a desenvolver uma metodologia de preparação de 1-halo-2-calcogeno-naftalenos (Figura 1).

Resultados e Discussão

A proposta geral de síntese destes compostos está ilustrada na Figura 1 e consiste na reação de cicloadição [4 + 2] de 1-alquinilbenzaldeído **1** com calcogeno acetilenos **2** mediada por sais de cobre.

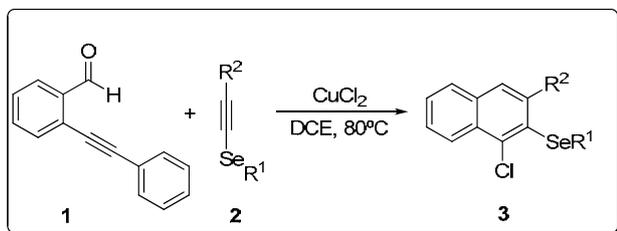


Figura 1. Reação geral.

Primeiramente foi realizado um estudo para obter-se a melhor condição reacional. Os parâmetros estudados foram: solventes, temperatura, quantidades de cobre e quantidade do alquino. Os

resultados mostraram que os melhores rendimentos foram obtidos quando empregado 1 equivalente do calcogeno acetileno, 1 equivalente de *o*-alquinilbenzaldeído e 2 equivalentes de cloreto de cobre (II) em DCE na temperatura de 80 °C.

Obtida a melhor condição de reação para a síntese dos 1-halo-2-calcogeno-naftalenos, diferentes calcogenetos propargílicos foram testados.

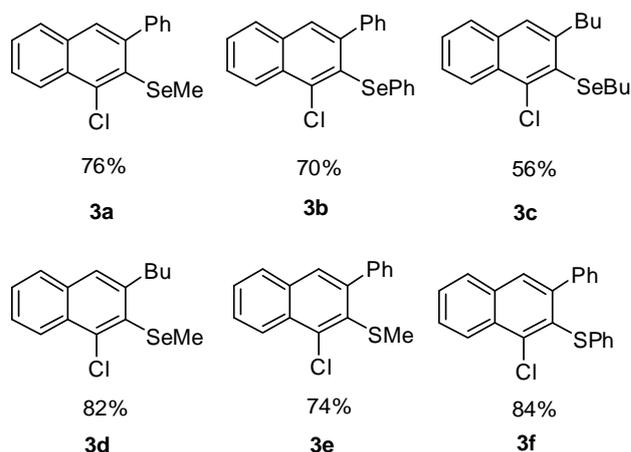


Figura 1. 1-halo-2-calcogeno-naftalenos preparados

Conclusões

Foi possível realizar a síntese regioquímica de diferentes 1-halo-2-calcogeno-naftalenos através da metodologia presente. A reação tolerou grupamentos alquílicos e aromáticos, tanto ligados ao carbono *sp* como também ligados ao átomo de calcogênio gerando os produtos em bons rendimentos.

Agradecimentos

Capes, Fapergs (Pronex 10/0005-1) e CNPq.

¹Boyd, M. R. *et al. J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 1740.

²Boyd, M. R. *et al. J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6349.

³Nieman, J. A.; Ennis, M. D. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2175.

⁴Huang, K. S.; Wang, E. C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6155.

⁵Maeyama, K.; Iwasawa, N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1344.

⁶Gay, R. M.; Manarin, F.; Schneider, C. C.; Barancelli, D. A.; Costa, M. D.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5701.

⁷Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*.

Síntese de 4-Organocalcogeno-Isoquinolinas via Reações de Ciclização Intramolecular de O-(1-Alquinil)benzaldiminas Catalizadas por CuI

André L. Stein¹ (PG), Filipe Bilheri¹ (IC) e Gilson Zeni¹ (PQ)*

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênios, CCNE, UFSM, Santa Maria - Rio Grande do Sul, Brasil.

*gzeni@pq.cnpq.br

Palavras Chave: isoquinolinas, ciclização, heterociclos

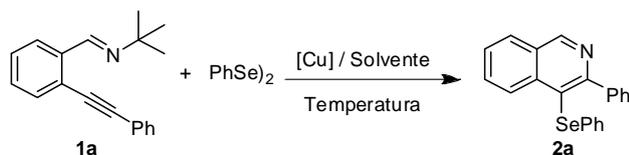
Introdução

Derivados de isoquinolinas são heterociclos de grande interesse em síntese orgânica uma vez que estão presentes em alcalóides naturais¹ e em diversas drogas que apresentam atividades biológicas,² tais como antimalárica e antitumoral. Dentre as metodologias utilizadas para síntese destes compostos, destacam-se o uso de iminas e triplas ligações catalizadas por metais de transição.³

O desenvolvimento de metodologias versáteis para síntese de heterociclos, utilizando condições brandas e que usam catalisadores baratos vem se destacando na comunidade científica. Sendo assim, sais de cobre se mostram eficientes nas reações de ciclização de substratos que contém um nucleófilo em proximidade a ligações triplas C-C.⁴

Resultados e Discussão

Nesse trabalho, relatamos uma eficiente síntese de isoquinolinas substituídas (**2**) via ciclização intramolecular de O-(1-alquinil)benziliminas (**1**) com dicalcogenetos de diorganoóla catalizadas por sais de cobre (Esquema 1).



Esquema 1

Inicialmente, a imina **1a** e o PhSe_2 foram escolhidos como substratos padrões para estudar a melhor condição da reação. Assim, diferentes solventes tais como DMF, DMSO, DMA e tolueno foram testados. Também, foram testados diferentes sais de cobre (CuI , CuBr , CuCl_2) e suas quantidades catalíticas (10, 20 e 30 mol%). A temperatura, a quantidade de PhSe_2 e a atmosfera empregada mostraram-se fundamentais para o bom desempenho da reação de ciclização. Assim, os melhores resultados foram obtidos quando foram usados CuI (20%), PhSe_2 (1,5 eq), DMF a 100 °C em um sistema aberto.

Após obter a melhor condição de reação, diferentes o-alquiniliminas assim como diferentes dicalcogenetos de diorganoóla puderam ser utilizados na reação de ciclização com rendimentos que variaram de 57 a 87% (Figura 1).

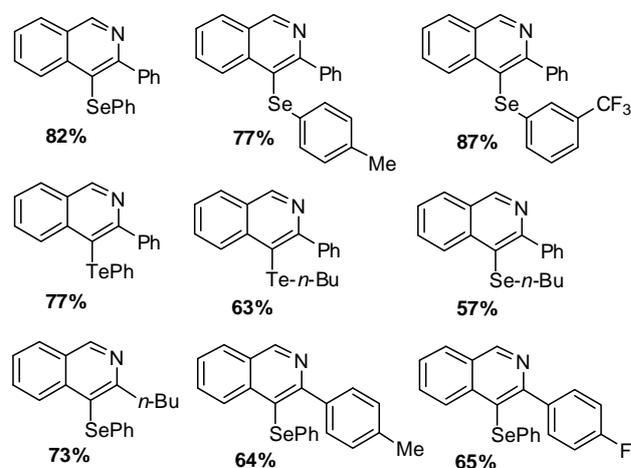


Figura 1. 3,4-Substituídas-Isoquinolinas Preparadas

Conclusões

Na presente metodologia, puderam ser usados tanto disselenetos como diteluretos de alquila, arila e arila substituídos. A reação mostrou-se tolerável aos efeitos eletrônicos tanto no anel aromático do disseleneto como no anel ligado ao alquino. O estudo para ampliar o escopo da reação, as aplicações dessas isoquinolinas em reações de acoplamento e seus efeitos farmacológicos estão sendo estudadas pelo nosso grupo de pesquisa.

Agradecimentos

FAPERGS (PRONEX-10/005-1), CAPES, CNPQ.

¹ Bentley, K. W. The Isoquinoline Alkaloids; Harwood Academic Publishers: Australia, 1998; Vol. 1.

² (a) Phillipson, J. D., Roberts, M. F., Zenk, M. H., Eds. *The Chemistry and Biology of Isoquinoline Alkaloids*; Springer Verlag: Berlin, 1985.

(b) Croisy-Delcey, M.; Croisy, A.; Carrez, D.; Huel, C.; Chiaroni, A.; Ducrot, P.; Bisagni, E.; Jin, L.; Leclercq, G. *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 2629.

³ (a) Roesch, K. R.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5306. (b) Roesch, K. R.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 553.

⁴ (a) Roesch, K. R.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 86. (b) Stein, A. L.; Alves, D.; Rocha, J. T.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4983.

Síntese, estrutura cristalina e propriedades óticas de *cluster* ternário derivado de Hg-Te-Pd

Bárbara Tirloni (PG)^{1*}, Ernesto S. Lang (PQ)¹, Marieli Rockenbach (IC)¹, Vânia D. Schwade (PG)¹, Marcelo B. Pereira (PQ)².

batirloni@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química, LMI, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS.

² Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

Palavras Chave: telúrio, *cluster* ternário.

Introdução

A pesquisa envolvendo a síntese de novos *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos está em evidência devido as possibilidades de aplicações como novos materiais.¹ As propriedades desses compostos estão relacionadas com sua forma e tamanho, logo, a determinação de suas estruturas cristalinas por difração de raios X em monocristal é de fundamental importância.²

Resultados e Discussão

No presente trabalho são descritas a síntese, análise estrutural e propriedades óticas de um *cluster* ternário derivado de Hg-Te-Pd. Esse *cluster* $[\text{Cl}_6\text{Hg}_4\text{Pd}_2(\text{TeO}_2\text{C}_8\text{H}_9)_6]\cdot\text{dmf}$ (Figura 1) foi obtido a partir da reação entre $\text{Hg}(\text{TeO}_2\text{C}_8\text{H}_9)_2$ e PdCl_2 em dimetilformamida (dmf).

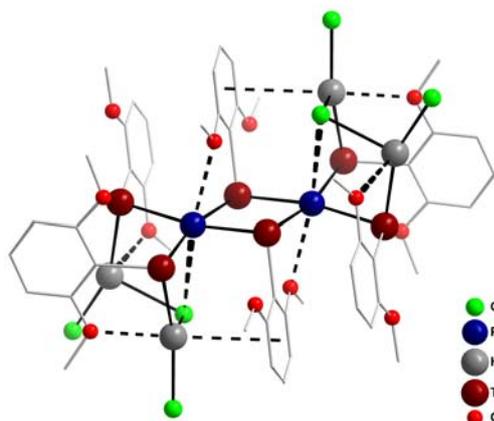


Figura 1. Estrutura molecular do *cluster* $[\text{Cl}_6\text{Hg}_4\text{Pd}_2(\text{TeO}_2\text{C}_8\text{H}_9)_6]\cdot\text{dmf}$. Os átomos de hidrogênio e a molécula de solvato (dmf) foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura.

A estrutura molecular desse *cluster* é constituída por duas unidades $\{\text{PdHg}_2(\text{TeO}_2\text{C}_8\text{H}_9)_2\text{Cl}_3\}$ que são conectadas por dois grupamentos $\mu_2\text{-Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$. O núcleo do *cluster* é composto por quatro átomos de mercúrio, dois átomos de paládio e seis átomos de telúrio. Os

centros metálicos são conectados através de ligações do tipo $\mu_2\text{-Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$. A esfera de coordenação de dois átomos de mercúrio é completada por mais uma interação do tipo $n^6\text{-}\pi\text{-aril}$ com o grupamento aromático do ligante $\text{Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$ e outra interação com um átomo de oxigênio de outro ligante $\text{Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$. Os outros dois átomos de mercúrio têm sua esfera de coordenação completada por mais uma interação com um átomo de oxigênio do ligante $\text{Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$. Para cada átomo de paládio, a esfera de coordenação é completada por mais duas interações: uma envolvendo um átomo de cloro e outra com um átomo de oxigênio do ligante $\text{Te}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_9)$.

A instabilidade desse *cluster* em solução requer análise das suas propriedades óticas no estado sólido. Dessa forma, essas propriedades foram analisadas através do espectro de UV-vis de reflectância difusa. O *band-gap* ótico foi determinado pelo estudo do espectro de UV-vis de reflectância difusa,³ sendo observado um valor de 1,94 eV (640 nm) para esse *cluster*.

Conclusões

A reação entre $\text{Hg}(\text{TeO}_2\text{C}_8\text{H}_9)_2$ e PdCl_2 oferece uma rota promissora para a obtenção de *clusters* ternários derivados de Hg-Te-Pd. O valor do *band-gap* ótico encontrado demonstra a potencialidade do uso deste composto em diferentes áreas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, a Fapergs/PRONEX 10/0005-1 e a Capes pelo apoio financeiro.

¹ Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801.

² Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Olkowska-Oetzal, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 74.

³ Derstroff, V.; Ensling, J.; Ksenofontov, V.; Güttlich Ph.; Tremel, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1346.

Síntese de 3-organoseleno-4H-cromen-4-onas via Reação de Ciclização de Cetonas Alquinilarílicas Mediada por FeCl₃

Benhur Godoi¹ (PG), Adriane Sperança¹ (PG), Tamiris Grimaldi¹ (IC), Paulo H. Menezes² (PQ), Davi F. Back¹ (PQ) e Gilson Zeni¹ (PQ)*.

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos e Laboratório de Materiais Inorgânicos, CCNE, UFSM, Santa Maria - Rio Grande do Sul, Brasil.

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Recife, Pernambuco, Brasil.

*gzeni@pq.cnpq.br

Palavras Chave: ciclização, ferro, flavonas.

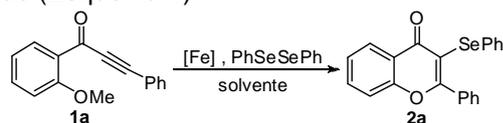
Introdução

Derivados de flavonas constituem uma importante classe de produtos naturais, sendo que mais de 2000 flavonóides já foram identificados, destes, muitos apresentam atividades biológicas e farmacológicas interessantes.¹ Dentre as metodologias utilizadas para a síntese dessa classe de compostos, a carbonilação de *o*-iodofenóis com alquinos terminais catalisada por sais de paládio mostrou-se eficiente para a construção dessas estruturas.²

Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o interesse da comunidade científica no desenvolvimento de metodologias que utilizem condições de reação brandas, de custo relativamente baixo e, principalmente, que sejam menos agressivas ao meio ambiente. Nesse sentido, sais de ferro aparecem como uma alternativa promissora, podendo ser utilizados como catalisadores, bem como agentes mediadores em processos de ciclização.³

Resultados e Discussão

Neste trabalho, estudamos uma metodologia alternativa para a síntese de derivados de 3-organoseleno-4H-cromen-4-onas, através da reação de ciclização intramolecular de cetonas alquinilarílicas substituídas, promovida por um sistema combinado de dicalcogenetos de diorganoíla com sais de ferro. Para o estudo das melhores condições de reação, o composto **1a**⁴ e o PhSeSePh foram escolhidos como substratos padrão (Esquema 1).



Esquema 1. Otimização das condições de reação.

O composto **1a** foi submetido à reação de ciclização em diferentes solventes, tais como CH₂Cl₂, THF, MeCN e etanol, a temperatura ambiente. Foram testados, também, diferentes sais de ferro como, por exemplo, Fe(acac)₃, FeCl₃, FeCl₃.6H₂O e

FeCl₂.4H₂O. Foi determinada, ainda, a quantidade ideal de PhSe)₂ e do sal de ferro a serem empregadas. A reação pode ser realizada em sistema aberto, não sendo necessário o uso de aquecimento. Os melhores resultados foram obtidos, quando se utilizou FeCl₃ (1,5 equiv), PhSe)₂ (0,5 equiv) em CH₂Cl₂, a temperatura ambiente por 12 h.

Tendo em mãos a melhor condição de reação, partiu-se para a síntese de diferentes 3-organoseleno-4H-cromen-4-onas (Figura 1).

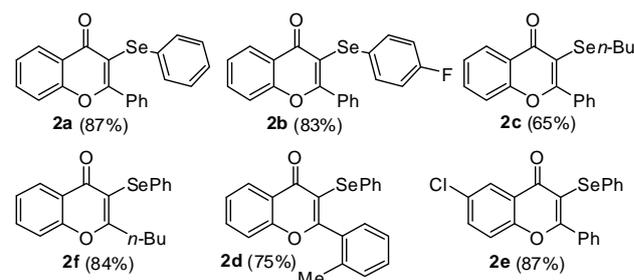


Figura 1. 3-organoseleno-4H-cromen-4-onas

Conclusões

Diferentes cetonas alquinilarílicas foram submetidos à reação de ciclização intramolecular mediada por FeCl₃, levando aos correspondentes produtos 3-organoseleno-4H-cromen-4-onas em bons rendimentos. O estudo para ampliação do escopo dessas reações, bem como para a aplicação desses produtos em reações de acoplamento e de troca calcogênio/lítio está em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

FAPERGS (PRONEX 10/0005-1), CAPES e CNPq.

¹ Havsteen, B. H. *Pharmacol. Ther.* **2002**, *96*, 67.

² (a) Kalinin, V. N.; Shostakovsky, M. V.; Ponamaryov, A. B. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4073. (b) Ciattini, P. G.; Morera, E.; Ortar, G.; Rossi, S. S. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 6449.

³ (a) Fürstner, A.; Martin, R.; Krause, H.; Seidel, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773. (b) Bolm, C.; Legros, J.; Paih, J. L.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217. (c) Gay, R. M.; Manarin, F.; Schneider, C. C.; Barancelli, D. A.; Costa, M. D.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5701.

⁴ Zhou, C.; Dubrovsky, A. V.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1626.

Organocalcogenolatos de Lítio em Reações *Tandem* do Tipo Michael-Aldol: Aplicações Sintéticas.

Bruno A. De Sousa* (PG), Rogério A. Gariani (PG), Alcindo A. Dos Santos (PQ) e João V. Comasseto (PQ).

*bruno.sousa@usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo.

Palavras Chave: *reações tandem, organometálicos, calcogênios.*

Introdução

Dentre as diversas metodologias de formação de ligações carbono-carbono (C-C), adições de Michael e reações aldólicas sempre estiveram entre as mais importantes. Neste sentido, as reações *tandem* do tipo Michael-aldol, além de tornar possível a formação de duas ligações C-C no mesmo meio reacional, levam a esqueletos carbônicos estratégicos na preparação de uma série de produtos naturais¹. Além disso, calcogenolatos de lítio constituem um versátil grupo de nucleófilos para reações Michael-aldol devido à sua fácil remoção², dando origem a adutos de Baylis-Hillman.

Resultados e Discussão

Inicialmente, os estudos visaram ampliar a metodologia demonstrando a possibilidade de utilização de diversos aldeídos como eletrófilos secundários da reação *tandem*, mantendo o eletrófilo primário (aceptor de Michael) constante (acrilonitrila) (Esquema 1).



Nesta etapa do estudo, observou-se que aldeídos aromáticos contendo grupos fortemente retiradores de elétrons (exemplo: nitro), levaram a menores rendimentos, ao contrário do esperado. Para estes casos observou-se a formação do produto de redução destes aldeídos (reação tipo Canizzaro), evidenciando competição entre eletrófilos.

Na segunda etapa deste estudo, a atenção foi voltada para o emprego de diferentes eletrófilos de Michael. Foram conduzidos experimentos empregando-se 19 diferentes aceptores de Michael, incluindo olefinas e acetilenos ativados não terminais, substratos inviáveis frente à reação de Baylis-Hillman. Alguns exemplos são mostrados na Figura 1 a seguir:

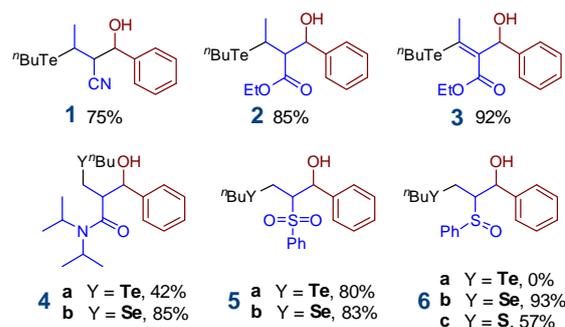
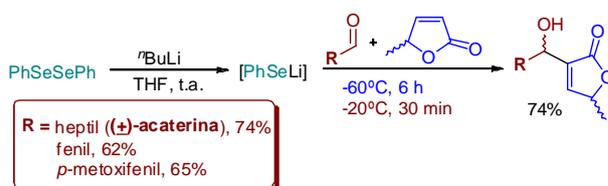


Figura 1: Exemplos de produtos de Calcogeno-Michael-aldol.

Com algumas variações experimentais, foi possível a preparação one-pot da (\pm)-Acaterina através de um protocolo de Michael-aldol, empregando-se fenil selenolato de lítio como espécie nucleofílica, seguido de eliminação térmica do grupo fenil-selanil (Michael-aldol-retro-Michael)³ em 74% de rendimento. Além disso, foram sintetizados 2 análogos utilizando aldeídos aromáticos, também em bons rendimentos.



Conclusões

A metodologia se mostrou robusta e versátil. Foram obtidos diversos exemplos de adutos de Michael-aldol em bons rendimentos. Poucas limitações foram encontradas em relação a substratos de grande potencial sintético. Pela metodologia desenvolvida foi possível preparar a (+/-)-Acaterina e dois análogos em apenas uma etapa sintética.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Barry, B.; Hall, G. D. *Chem. Rev.*, **2009**, 109 (9), 4439-4486

² Keppler, A. F.; Gariani, R. A.; Lopes, D. G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2181.

³ Jauch, J. J. *Org. Chem.* **2001**, 66, 609-611

Organocalcogenolatos de Lítio em Reações *Tandem* Tipo Michael-Aldol-O-Acilação: Aplicações Sintéticas.

Bruno A. De Sousa* (PG), Fabio G. Zannin (PG) e Alcindo A. Dos Santos (PQ).

*bruno.sousa@usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo.

Palavras Chave: *reações tandem*, organometálicos, lactonas.

Introdução

Dentro do contexto de reações *tandem* do tipo Michael-aldol, a utilização de espécies nucleofílicas de calcogênios é uma alternativa versátil e rápida na obtenção de adutos de Baylis-Hillman¹. Estes adutos apresentam grande potencial sintético e podem ser precursores de lactonas de 6 membros, uma importante estrutura presente em uma série de produtos naturais. Desenvolvemos uma metodologia de reação *tandem* que torna possível a obtenção de adutos de Baylis-Hillman esterificados de maneira *one-pot*, possibilitando ainda, a obtenção de lactonas de 6 membros no mesmo meio reacional.

Resultados e Discussão

Na primeira parte do estudo, investigou-se a possibilidade de funcionalização de alcoolatos oriundos de reações *tandem* do tipo Michael-aldol. Nesta etapa, observou-se que o alcoolato poderia ser funcionalizado com eletrófilos como TMSCl, levando a adutos de Morita-Baylis-Hillman β -organocalcogeno funcionalizados na sua forma protegida (**1**) (**Figura 1**).

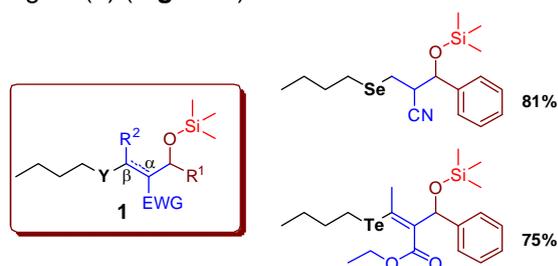
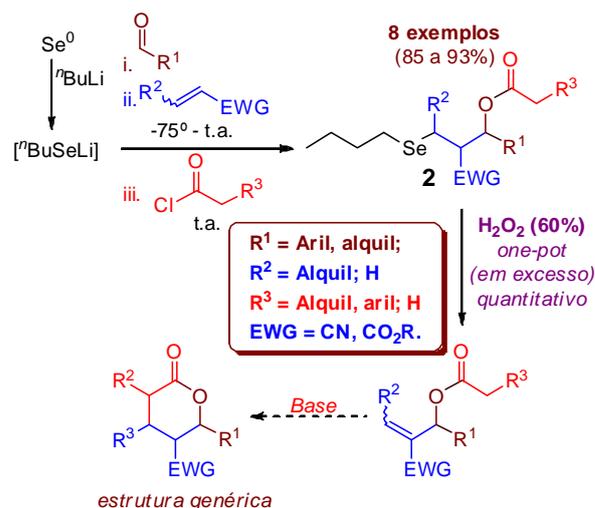


Figura 1.

Visando aplicações sintéticas destas reações, foram testados cloretos de ácido, que levaram aos adutos de Morita-Baylis-Hillman β -organocalcogeno funcionalizados na forma esterificada (**2**) em bons rendimentos (**Esquema 1**).



Esquema 1

Estes adutos (**2**) podem ser precursores de lactonas de 6 membros $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrassubstituídas, pela eliminação do grupo butil-selânio e, posteriormente, o aduto gerado pode ser tratado com uma base não nucleofílica, que levaria a uma ciclização via adição de Michael intramolecular. Tendo em vista algumas das metodologias de eliminação do calcogênio^{2,3}, aventa-se a possibilidade de lactonização *one-pot*, onde seriam formadas 3 ligações C-C no mesmo meio reacional.

Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia *one-pot* de obtenção de adutos de Baylis-Hillman esterificados em bons rendimentos. Esta metodologia possibilitaria a obtenção de lactonas de 6 membros multifuncionalizadas, inclusive também de maneira *one-pot*.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Keppler, A. F.; Gariani, R. A.; Lopes, D. G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2181.

² Jauch, J. J. *Org. Chem.* **2001**, 66, 609-611

³ Jauch, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2764.

Análise estrutural e interações secundárias de um organitelerônio contendo um complexo metálico.

Bruno Noschang Cabral* (IC), Sailer Santos dos Santos (PG), Ernesto S. Lang (PQ)
brunoschang@mail.ufsm.br

Laboratório de Materiais Inorgânicos; Depto. de Química; Universidade Federal de Santa Maria

Palavras Chave: trifeniltelerônio, tetratiocianocobaltato, ligações secundárias.

Introdução

Sais de organitelerônio são bem conhecidos na literatura. As espécies R_3TeX possuem estruturas relativamente complexas, devido às interações secundárias entre o átomo de telúrio e o ânion[1]. Alguns exemplos representativos mostram que no estado sólido as características estruturais são governadas por interações fracas telúrio-ânion, que expandem a geometria trigonal piramidal, numa espécie hexa ou penta-coordenada[2]. Há pouco estudo na parte de estrutura e ligação do cátion Ph_3Te^+ com contra-íons volumosos, sendo que nesse âmbito, apresentamos um novo composto dessa classe com uma espécie tetraédrica do tipo $[Co(SCN)_4]^{-2}$.

Resultados e Discussão

Ph_3TeCl foi sintetizado conforme descrito na literatura[3] e $K_2[Co(SCN)_4]$ por reação metatética entre o cloreto do metal correspondente e o tiocianato de potássio.

$(Ph_3Te)_2[Co(SCN)_4]$ - a uma solução de Ph_3TeCl (100 mg, 0,25 mmol) em metanol, foi adicionado $K_2[Co(SCN)_4]$ (39 mg, 0,125 mmol), resultando numa solução de coloração azulada com imediata formação do precipitado branco de KCl. O precipitado foi removido por filtração e a solução armazenada para cristalização. Após 5 dias, foram obtidos cristais azuis de $(Ph_3Te)_2[Co(SCN)_4]$ (figura 1) adequados para difração de raios X. Rendimento: 31%.

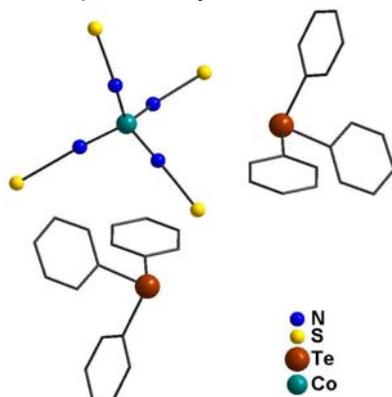


Figura 1. Projeção da unidade assimétrica do composto $(Ph_3Te)_2[Co(SCN)_4]$.

No estado sólido, o átomo de nitrogênio do grupamento tiocianato está ligado ao ácido duro Co^{2+} e o átomo de enxofre não coordenado está envolvido em interações secundárias $S...Te$, conferindo à estrutura um arranjo tridimensional mostrado abaixo (figura 2):

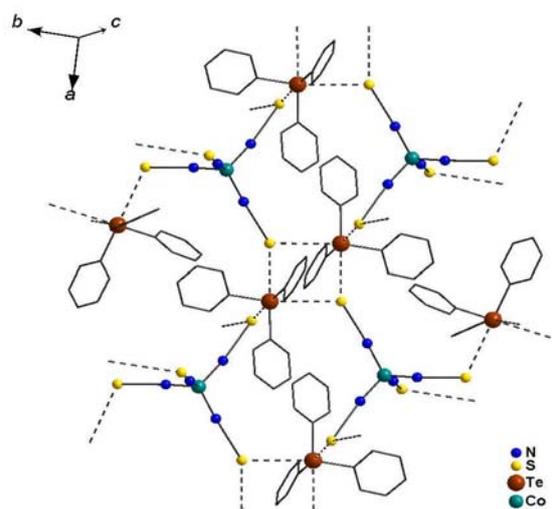


Figura 2. Estrutura tridimensional de $(Ph_3Te)_2[Co(SCN)_4]$.

Conclusões

O composto obtido mostra como as interações secundárias influenciam a geometria de coordenação ao redor do átomo de telúrio no estado sólido. Como perspectivas futuras, desenvolveremos compostos análogos com os demais metais da primeira série dos metais de transição.

Agradecimentos



¹ Ziolo, R. F.; Extine, M. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2964.

² Oilunkaniemi, R. *et al. J. Organometallic Chem.* **2001**, 640, 50.

³ Nepywoda, J. *et al. J. Organometallic. Chem.* **1974**, 74, 79.

Síntese de Selenetos de Diarila em Líquidos Iônicos: Reações entre Eletrofílos de Selênio com Nucleófilos de Boro.

Camilo S. Freitas, (IC), Angelita M. Barcellos (IC), Vanessa G. Ricordi (PG), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Diego Alves (PQ)*

diego.alves@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Líquido Iônico, Selênio, Boro.

Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de metodologias alternativas para a preparação de compostos orgânicos de selênio¹ tornaram-se importantes, especialmente considerando aspectos como a eficiência atômica e a diminuição e/ou eliminação da produção de resíduos orgânicos e inorgânicos.²

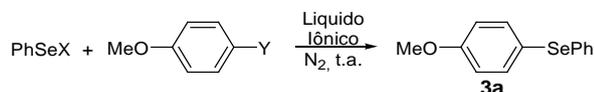
Neste contexto, o uso de líquidos iônicos (ILs) em reações orgânicas já se mostrou viável e vantajoso para uma série de reações, maximizando a obtenção dos produtos desejados, podendo ser reutilizado ou reciclado sem prejuízo no rendimento.³

Desta forma, o presente trabalho descreve a utilização dos líquidos iônicos [bmim][BF₄] e [bmim][PF₆] como solvente na síntese de selenetos de diarila através de reações entre espécies eletrofílicas de selênio com espécies nucleofílicas de boro.

Resultados e Discussão

Primeiramente, foram realizados estudos para determinar a melhor condição de reação. Para isto, reagiram-se diferentes espécies eletrofílicas de selênio com diferentes espécies nucleofílicas de boro em dois líquidos iônicos diferentes ([bmim][BF₄] e [bmim][PF₆]) (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização da reação.



#	X	Y	Líquido Iônico	Produto (%) ^a
1	Cl	B(OH) ₂	[bmim][BF ₄]	66
2	Br	B(OH) ₂	[bmim][BF ₄]	44
3	Suc	B(OH) ₂	[bmim][BF ₄]	12
4	Cl	BF ₃ K	[bmim][BF ₄]	82
5	Br	BF ₃ K	[bmim][BF ₄]	87
6	Suc	BF ₃ K	[bmim][BF ₄]	14
7	Cl	B(OH) ₂	[bmim][PF ₆]	85
8	Br	B(OH) ₂	[bmim][PF ₆]	62
9	Suc	B(OH) ₂	[bmim][PF ₆]	15
10	Cl	BF ₃ K	[bmim][PF ₆]	67
11	Br	BF ₃ K	[bmim][PF ₆]	72
12	Suc	BF ₃ K	[bmim][PF ₆]	11

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que o líquido iônico [bmim][BF₄] promoveu em melhor rendimento a reação entre PhSeBr com *p*-MeOPhBF₃K, fornecendo o produto desejado **3a** em bom rendimento (87%) (Tabela 1; linha 5). Por outro lado, utilizando-se [bmim][PF₆] como solvente, obteve-se o melhor rendimento do produto **3a** quando reagiu-se PhSeCl com *p*-MeOB(OH)₂, fornecendo o respectivo produto em 85% de rendimento (Tabela 1; linha 7).

Com a melhor condição de reação estabelecida para cada líquido iônico, estendeu-se esta metodologia utilizando-se outros substituintes nas espécies nucleofílicas de boro, conforme Figura 1.

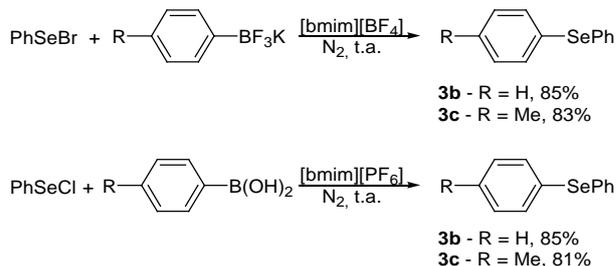


Figura 1. Síntese dos produtos **3b** e **3c**.

Conclusões

Explorou-se a síntese de selenetos de diarila utilizando-se os líquidos iônicos [bmim][BF₄] e [bmim][PF₆] como solvente em reações entre espécies eletrofílicas de selênio com espécies nucleofílicas de boro.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ (a) Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277. (b) Freudendahl, D. M.; Santoro, S.; Shahzad, S. A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409.

² Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.

³ (a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071. (b) Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

Reações de Cicloadição 1,3-Dipolar catalisadas por Sais de Cobre entre Selenetos Arilpropargílicos e Azidas Orgânicas.

Cátia S. Radatz (PG), Natália Seus (PG), José Edmilson R. Nascimento (PG), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Diego Alves (PQ)*

diego.alves@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Cicloadição, Triazóis, Selênio.

Introdução

Os heterocíclicos aromáticos nitrogenados de cinco membros, contendo um ou mais átomos de nitrogênio, pertencem à classe de substâncias denominada genericamente de azol, destacando-se os 1,2,3-triazóis.¹ Estes têm despertado muito interesse pelo fato de possuírem um vasto campo de aplicações, que vão desde usos como explosivos, até como agroquímicos e fármacos.²

Na mesma linha, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparados, os compostos contendo grupos orgânicos de selênio ou telúrio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos ou farmacológicos.³

Neste contexto, em vista da lacuna ainda existente no que diz respeito a utilização de sais de cobre na síntese de compostos contendo um núcleo triazólico e ligado a ele um grupo orgânico de selênio, o presente trabalho tem com objetivo a síntese de organoselênio triazóis via reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisadas por sais de cobre entre selenetos arilpropargílicos com azidas orgânicas.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição reacional. Para isto, reagiu-se o seleneto arilpropargílico **1a** e benzilazida **2a** com diferentes sais de cobre, solventes e aditivos.

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que o arilselênio triazol **3a** foi obtido em melhor rendimento (89%) usando-se o seleneto arilpropargílico **1a** (0,25 mmol), benzilazida **2a** (0,25 mmol), CuSO₄.5H₂O como catalisador (5 mol%), ascorbato de sódio (NaAsc) como aditivo (10 mol%), utilizando-se uma mistura de THF/H₂O (1:1) como solvente, sob agitação em atmosfera aberta por 8 horas (Figura 1).

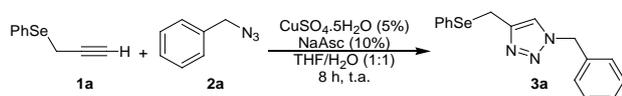


Figura 1. Melhor condição de reação.

Com a melhor condição de reação estabelecida, estendeu-se a eficiência desta metodologia utilizando-se outros selenetos arilpropargílicos, bem como a outras azidas orgânicas (Tabela 1).

Tabela 1. Arilselênio triazóis **3b-i** obtidos.

#	Produto (Rendimento) ^a	#	Produto (Rendimento) ^a
1	 3b (91%)	5	 3f (86%)
2	 3c (87%)	6	 3g (90%)
3	 3d (86%)	7	 3h (85%)
4	 3e (84%)	8	 3i (87%)

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Conclusões

Explorou-se a síntese de arilselênio triazóis via reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por CuSO₄.5H₂O entre selenetos arilpropargílicos com azidas orgânicas, com a obtenção dos produtos desejados em bons rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*, Pergamon: Oxford, 2000.

² Grimmett, M. R. Em *Comprehensive Organic Chemistry*, Barton, D.; Ollis, D., eds.; Pergamon Press: Reino Unido, 1979.

³ (a) Muges, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (b) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

Síntese de *N*-Boc Calcogeno γ -Aminoácidos

Antonio L. Braga^{1*} (PQ), Oscar E. D. Rodrigues² (PQ), Luciano Dornelles² (PQ), Cristiane Y. Kawasoko² (PG), Patrícia Foletto² (IC), Ricardo S. Schwab³ (PQ)

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

³ Universidade de Santa Cruz do Sul, Departamento de Química e Física, 96815-900, Santa Cruz do Sul, RS, Brasil

*email: albraga@gmc.ufsc.br

Palavras Chave: *L*-ácido glutâmico, selênio, *N*-Boc calcogeno γ -aminoácidos.

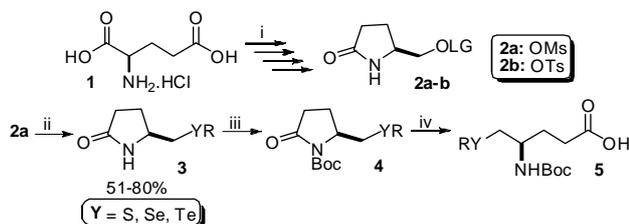
Introdução

Derivados γ -aminoácidos são importantes componentes de diversas moléculas biologicamente ativas, como por exemplo, análogos de várias enzimas inibidoras de GABA.¹ Por outro lado, compostos organocalcogênio têm apresentado interessantes propriedades biológicas e medicinais, além de serem empregados como importantes intermediários em reações orgânicas.²

Estimulados pelos recentes trabalhos de nosso grupo, aqui nós descrevemos a preparação de uma série de *N*-Boc calcogeno γ -aminoácidos e de seu derivado disseleneto empregando ácido *L*-glutâmico como material de partida através de uma metodologia simples e modular.

Resultados e Discussão

N-Boc γ -calcogenolactamas **4** foram obtidas à partir do ácido *L*-glutâmico **1** conforme procedimentos descritos na literatura³ (Esquema 1). Em seguida, a hidrólise foi realizada em condições básicas para a obtenção dos *N*-Boc calcogeno γ -aminoácidos **5** em moderados a bons rendimentos (Tabela 1).

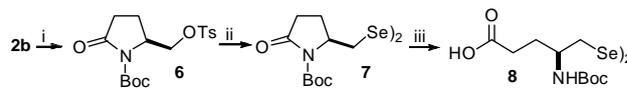


Esquema 1. Síntese de *N*-Boc calcogeno γ -aminoácidos **5**.

O derivado disseleneto também foi preparado⁴ utilizando **2b** como material de partida (Esquema 2). Após hidrólise com LiOH 1N, o *N*-Boc disseleneto- γ -aminoácido **8** foi obtido com 50% de rendimento.

Tabela 1. *N*-Boc γ -calcogenoaminoácidos obtidos.

	R _Y	Rendimento (%)
1	PhSe	70
2	4-MePhSe	80
3	2-MePhSe	70
4	4-CIPhSe	75
5	2-CIPhSe	50
6	2-OMePhSe	80
7	EtSe	55
8	BnSe	78
9	PhTe	72
10	4-CIPhTe	80
11	PhS	60



Reagentes e condições: (i) Boc₂O, Et₃N, DMAP, CH₂Cl₂, 24h, t.a. (ii) Se⁰, CuO nano, KOH, DMSO, 30 min. t.a. (iii) LiOH 1N, THF, 12h, t.a.

Esquema 2. Síntese do *N*-Boc disseleneto- γ -aminoácido **8**.

Conclusões

Em resumo, desenvolvemos uma metodologia eficiente para a obtenção de γ -selenoaminoácidos derivados do *L*-ácido glutâmico. A utilização dos intermediários e produtos como catalisadores quirais em reações assimétricas, bem como a avaliação de atividade biológica, estão em desenvolvimento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPERGS

¹ Katritzky, A. R.; Tao, H.; Jiang, R.; Suzuki, K.; Kirichenko, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 407.

² a) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1921. b) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

³ a) Ackerman, J.; Matthes, M.; Tamm, C. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 122. b) Otsuka, M.; Masuda, T.; Haupt, A.; Ohno, M.; Shiraki, T.; Sugiura, Y.; Maeda, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 838-845. c) Bateman, L.; Breeden, S. W.; O'Leary, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 391.

⁴ Singh, D.; Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Tabarelli, G.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3288.

Síntese de Organocalcogenetos de Diarila Catalisada por ZnO Nanoestruturado em Líquido Iônico

Oscar E. D. Rodrigues^{1*} (PQ), Antonio L. Braga² (PQ), Cristiane Y. Kawasoko¹ (PG), Senthil Narayanaperumal¹ (PG), Patricia Foletto¹ (IC)

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

² Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

*rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: dicalcogenetos de diarila, óxido de zinco nanoestruturado, líquido iônico.

Introdução

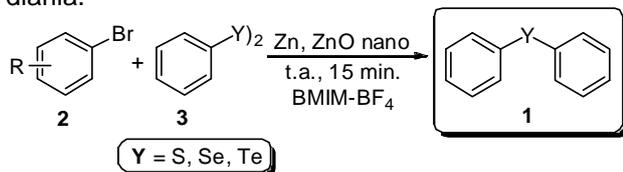
Compostos organocalcogênio tem se tornado um atrativo alvo, tanto do ponto de vista sintético como biológico.¹ Neste sentido, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para a síntese destes compostos, tais como o emprego de metais de transição nanoparticulados² e a utilização de líquido iônico como solvente.³

Neste trabalho descrevemos a reação de diorganocalcogenetos de diarila com brometos de arila catalisada por ZnO nanoestruturado em líquido iônico como solvente da reação.

Resultados e Discussão

Uma série de reações foi realizada para estabelecer o efeito do líquido iônico como solvente e a relação Zn/ZnO para esta reação. Assim, organocalcogenetos de diarila **1** foram obtidos através da reação de acoplamento de brometos de arila **2** com diorganocalcogenetos de diarila **3** catalisada por ZnO nanoestruturado utilizando BMIM-BF₄ como líquido iônico à temperatura ambiente por 15 minutos (Esquema 1).

Esquema 1. Síntese de organocalcogenetos de diarila.



Diversos produtos foram sintetizados e obtidos em excelentes rendimentos (>99%) (Figura 1). A presença de grupos doadores (**9-12**) ou retiradores de elétrons nos brometos de arila (**1**) bem como, no diorganocalcogeneto (**4, 5, 8 e 9**) não interferiram nos rendimentos da reação. Um derivado heterocíclico **2** também foi obtido.

A reciclabilidade do líquido iônico também foi testada. Após a utilização na primeira reação do disseleneto de difenila e 4-bromotolueno em BMIM-BF₄, o líquido iônico foi recuperado e reutilizado

mais três vezes sem decréscimo significativo no rendimento dos produtos (Tabela 1).

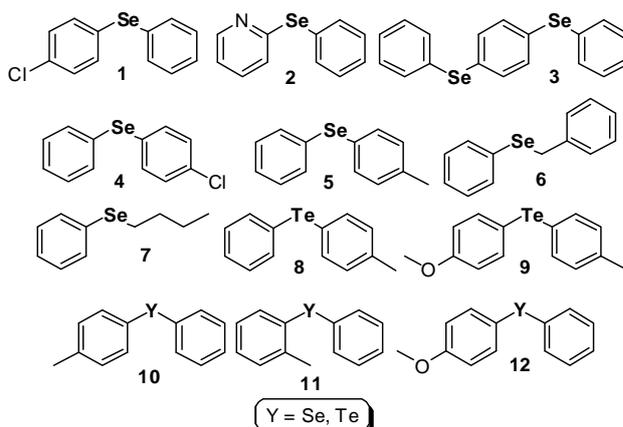


Figura 1. Organocalcogenetos obtidos.

Tabela 1. Reciclabilidade do líquido iônico.

#	Reciclagem	Rendimento (%)
1	1	>99
2	2	>99
3	3	>93
4	4	>89

Conclusões

Em resumo, nós desenvolvemos uma metodologia eficiente para a síntese de organocalcogenetos de diarila ao utilizar ZnO nanoestruturado e líquido iônico BMIM-BF₄. A versatilidade, o baixo custo, altos rendimentos e a reciclabilidade do líquido iônico foram algumas vantagens apresentadas por esta metodologia.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES e FAPERGS.

¹ a) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F.; Braga, R. C. *Synlett* **2006**, 1453. b) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1921. c) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

² a) S. Kumar and L. Engman, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 5400-5403. b) N. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1241-1245.

³ a) Narayanaperumal, S.; Alberto, E. E.; Andrade, F. M.; Lenardão, E. J.; Taube, P. S.; Braga, A. L. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4647. b) Singh, D.; Alberto, E. E.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1521.

Nanotubos de Carbono interagindo com Se e Te: uma abordagem *ab initio*.

Igor W. R. Dias¹, Renata Bergoli³, Solange B. Fagan¹, Ivana Zanella¹, Sérgio Mortari¹, Helmoz R. Appelt¹, Oscar E. D. Rodrigues², Cristiano¹ R. B. Rhoden¹

¹ Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, RS (cristianorbr@gmail.com)

² Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS

Palavras Chave: Organocalcogênios, NTC, DFT

Introdução

Organocalcogênios (Se, Te) têm sido utilizados em metalurgia para melhorar as propriedades mecânicas dos aços e outras ligas ferrosas. Similarmente a alguns dos seus compostos binários, o telúrio aplica-se na fabricação de dispositivos termoelétricos destinados à produção de eletricidade e refrigeração.¹

Nanotubos de carbono (NTC) possuem superfícies com alta estabilidade química, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. A sua reatividade química é dominada pelo desemparelhamento dos orbitais π entre os carbonos adjacentes na superfície curva do nanotubo. Atualmente, uma grande variedade de rotas e estratégias químicas vem sendo usadas e aperfeiçoadas para funcionalizar covalentemente os nanotubos.²

Este trabalho visa interagir e entender as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) (8,0), semicondutor, adicionando-se Selênio e Telúrio atômicos e seus dímeros, através de cálculos de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando uma aproximação do gradiente generalizada (GGA) para o potencial de troca e correlação, uma base duplo- ζ incluindo funções de polarização e pseudopotenciais de Troullier-Martins.³

Resultados e Discussão

Consideraram-se três diferentes sítios de interação para os calcogênios e a superfície do tubo em que são adsorvidos: no centro do hexágono (HC), no meio da ligação C-C (BC), e um calcogênio sobre um átomo de C (TOP). Duas outras configurações foram estudadas com seus respectivos dímeros: dímero (Te-Te) transversalmente ao hexágono (HT) do tubo e perpendicular a uma ligação C-C (PC) (Se-Se e Te-Te) (**Figura 1**). Os resultados (**Tabela 1**) mostram que é energeticamente mais estável quando o átomo de Te está na configuração TOP e o Se está na configuração BC.

A energia de ligação é calculada através da equação $E_{lig} = E[NTC+Te/Se] - (E[NTC] + E[Te/Se])$, o valor negativo significa que há interação entre o átomo e o NTC. A distância entre Se-Se e Te-Te quase não varia, ficando em torno de 2,2 Å e 2,6 Å, respectivamente.

Figura 1. Configurações otimizadas NTC-Te (a) HC, (b) TOP, (c) BC e com NTC-Te₂ (d) HT e (e) PC.

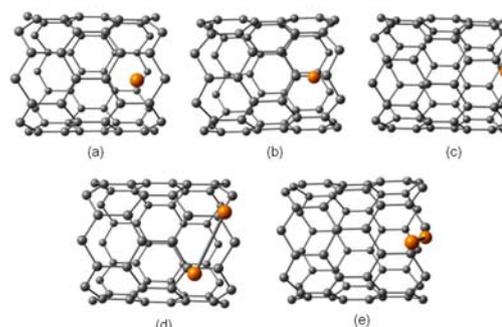


Tabela 1. Distância interatômica, energias de ligação e transferência de carga para as configurações estudadas.

Config.	d _{Te-C} (Å)	d _{Se-C} (Å)	E _{lig} (eV) NTC+Te	E _{lig} (eV) NTC+Se
HC	3,9	2,01	-0,25	-2,84
BC	2,35	2,02	-0,42	-2,45
TOP	2,29	2,01	-0,8	-2,84
HT	3,8	-	0,2	-
PC	3,5	2,84	-0,1	-0,32

Conclusões

Os resultados mostram que a interação dos átomos e dímeros de Te com os SWNTs depende da configuração dessas estruturas. A interação é dependente da quantidade de átomos de Te usados na funcionalização dos sistemas e dos diferentes sítios, variando a posição do átomo/molécula de Te, e se mostra como um promissor material para a aplicação em dispositivos semicondutores.

¹ Rodrigues, O. E. D. Saraiva, G. D., Nascimento, R. O., Barros, E. B., Mendes, Filho, J., Kim, Y. A., Muramatsu, H., Endo, M. Terrones, M. Dresselhaus, M. S. Souza, A. G. Nano Letters, **2008**, 8, 3651.

² Filho, A. G. S.; Fagan, S. B. *Quím. Nova* **2007**, 30, 1695-1703.

³ Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3335.

Agradecimentos a CAPES e a UNIFRA pelo apoio na realização deste trabalho.

Selenoestanição de arinos produzidos por sililaril triflatos sob condições reacionais brandas.¹

Fabiano T. Toledo¹ (PG), João V. Comasseto¹ (PQ) e Cristiano Raminelli^{2,*} (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

²Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS

*email: raminelli@ufgd.edu.br

Palavras Chave: benzino, arinos, reação de inserção, selenoestanas.

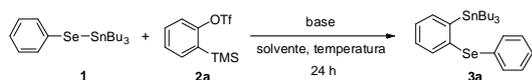
Introdução

2-(Trimetilsilil)aril triflatos podem ser considerados reagentes de fácil preparação e estocagem, com aplicação na formação de arinos em condições reacionais brandas, os quais têm sido utilizados em inúmeras reações de inserção em ligações σ .² Dentro deste contexto, apresentamos neste trabalho resultados envolvendo a reação de inserção de sililaril triflatos em tributil(fenilselânil)estana, como uma alternativa atraente para a síntese de tributil[2-(fenilselânil)aril]estanas.

Resultados e Discussão

Inicialmente, permitindo a reação da tributil(fenilselânil)estana (**1**) com 1,5 equivalentes de 2-(trimetilsilil)fenil triflato (**2a**) e 3 equivalentes de CsF em acetonitrila a temperatura ambiente, obtivemos traços da tributil[2-(fenilselânil)fenil]-estana (**3a**) (Tabela 1, experimento 1). Na tentativa de melhorar o rendimento inicialmente obtido (experimento 1), trabalhamos na otimização das condições da reação (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização da síntese da tributil[2-(fenilselânil)fenil]estana (**3a**).^a



exp.	2a (equiv)	base (equiv)	solv.	temp. (°C)	rend. isolado (%)
1	1,5	CsF (3)	MeCN	t.a.	traços
2	1,5	KF/18-coroa-6 (1,5/1,5)	THF	0	52
3	1,5	<i>n</i> -Bu ₄ NF (1,8)	THF	t.a.	0 ^p
4	2	KF/18-coroa-6 (2/2)	THF	0	62
5	2	KF/18-coroa-6 (2/2)	THF	t.a.	57
6	2,5	KF/18-coroa-6 (2,5/2,5)	THF	0	60
7	2	18-coroa-6 (2)	THF	0	0

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de tributil(fenilselânil)estana (**1**), a quantidade indicada do precursor de benzino **2a**, a quantidade indicada de base e 3 mL de solvente foram mantidos sob agitação a temperatura apresentada por 24 h. ^bEsta reação foi mantida sob agitação por 3 h.

Empregando as condições otimizadas apresentadas na Tabela 1 (experimento 4), uma série de tributil[2-(fenilselânil)aril]estanas (**3a-d**) foi preparada a partir dos sililaril triflatos **2a-e** em rendimentos de 34 a 62% (Tabela 2).

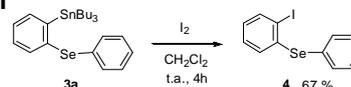
Tabela 2. Síntese dos produtos de inserção **3a-d** por reação entre o estanil seleneto **1** e os precursors de arinos **2a-e** na presença de KF e éter 18-coroa-6 usando THF como solvente.^a

exp.	estanil seleneto (1)	precursor de arino (2)	produto de inserção (3)	rendimento Isolado (%)
1				62
2	1			60
3	1			34 (2:1) ^b
4	1			55
5	1			54

^aCondições reacionais: 0,3 mmol do estanil seleneto **1**, 0,6 mmol do precursor de arino **2a-e**, 0,6 mmol de KF, 0,6 mmol de éter 18-coroa-6 e 3 mL de THF foram mantidos sob agitação a 0°C por 24 h. ^bA razão foi determinada por espectroscopia de RMN de ¹H.

Os produtos formados pela selenoestanição de arinos (**3a-d**) são reagentes versáteis em síntese orgânica. Em conformidade, submetemos a estana **3a** à reação de iodólise (Esquema 1).

Esquema 1



Conclusões

A otimização das condições para a reação de selenoestanição de arinos foi realizada e tributil[2-(fenilselânil)aril]estanas, com notável aplicação em síntese orgânica, foram produzidas em rendimentos consideráveis, fazendo uso de condições reacionais brandas.

Agradecimentos

FAPESP, FUNDECT e CNPq.

Toledo, F. T.; Comasseto, J. V.; Raminelli, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 770.

² Gallo, R. D. C.; Rezende, H. V.; Muzzi, R. M.; Raminelli, C. *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 2437.

Síntese e Análise Estrutural de Organocalcogenetos contendo interações do tipo H...Te.

Cristieli R. Kopp¹ (PG)*, Ernesto S. Lang¹ (PQ), Sandra Signorella² (PQ), Verónica Daier² (PQ), Davi F. Back¹ (PQ), Sebastián Bellú² (PQ), Claudia Palopoli² (PQ), Gabriela N. Ledesma² (PQ) Paula de Oña² (IC), Natalia Brusso² (IC). cristielikopp@gmail.com

1- Laboratório de Materiais Inorgânicos - LMI/ Universidade Federal de Santa Maria - UFSM.

2- Universidade Nacional de Rosario -Argentina/ IQUIR (Instituto de Química Rosario) - CONICET, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas.

Palavras Chave: Estrutural, organocalcogenetos, interações.

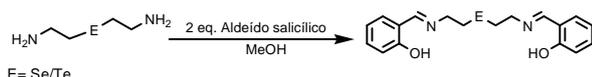
Introdução

A síntese de moléculas que cotenham calcogênios associados a átomos como nitrogênio e oxigênio são de grande interesse para a química de complexação, uma vez que, pode-se induzir a formação de múltiplas ligações com naturezas distintas.¹ No caso de derivados de telúrio, alguns dos ligantes que possuem estas especificações são os teluroeteres monodentados e alquil/aryl teluroatos.² No caso do selênio, pode-se salientar por exemplo, a obtenção de amino ácidos estruturalmente modificados³ e benzopiranos⁴.

Baseado nestas informações, este trabalho tem como objetivo inicial propor uma rota sintética de obtenção de ligantes derivados de selênio e telúrio e caracteriza-los por difração de raios-x de monocristais buscando investigar interações fracas do tipo H...E (E= Se, Te).

Resultados e Discussão

A rota sintética para obtenção dos organocalcogenetos está descrita no esquema abaixo:



Esquema1. Esquema reacional para obtenção dos ligantes derivados de Se e Te.

Destas reações obtiveram-se cristais com rendimentos aproximados de 40 e 70% respectivamente para a molécula contendo Te e Se. A figura 1 representa a estrutura dos dois ligantes (1 e 2) uma vez que ambos são isoestruturais.

A solução para os dados relacionados com técnica de difração de raios-X foi obtida por métodos diretos, sendo os átomos não hidrogenóides encontrados através do cálculo de sucessivas diferenças no mapa de Fourier. O refinamento foi executado pelo método de mínimos quadrados. Foram usados nestes casos os programas SHELXS-97 e SHELXL-97. A interação em questão foi apenas identificada no ligante contendo Te, em uma distância H...Te de 3,236(8)Å, valor acima dos relatados na literatura.⁵

Tabela 1. Dados cristalográficos obtidos para o composto sintetizado.

Ligante	1	2
Fórmula	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ Se	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ Te
Massa molar	355,16	423,96
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	5.91790(10)	5.8612(2)
b (Å)	37.1841(11)	37.5061(10)
c (Å)	7.9275(2)	8.1409(2)
β (°)	90.559(2)	90.634(2)
R_1 ; wR_2	0,0508; 0,1550	0,0487; 0,1077

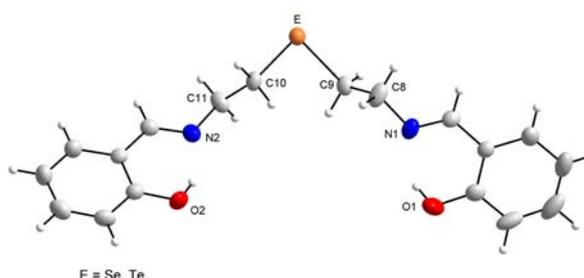


Figura 1. Representação da estrutura molecular dos ligantes sintetizados de Se e Te.

Conclusões

Os primeiros resultados mostraram-se satisfatórios, no que diz respeito a rendimentos dos produtos cristalinos, mas as interações de hidrogênio foram identificadas apenas no ligante contendo Te. Posteriormente pretende-se estudar a atividade antioxidante destes derivados juntamente a seus complexos de manganês, uma vez que, estudos similares mostram-se muito promissores.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS e a CONICET

- 1- Singh, A. K. e col. J. of Organometallic Chemistry 688 (2003) 20 -26.
- 2- Silvestru, A. e col. J. of Organometallic Chemistry 623 (2001) 153-160
- 3- Braga, A.L; Alberto, E.E. e col. Eur.J.Org.Chem. 2005,20,4260.
- 4- Zeni, G. e col. J. Org. Chem. 2009, 74, 3469-3477.
- 5- A.K.Singh. e col. Eur.J.Inorg.Chem. (2004), 1107.

Síntese de selenoamino ácidos via mesilato derivado da *L*-serina, sob irradiação de microondas

Daiane G. de Liz (PG),^{1*} Fábio Z. Galetto (PG),^{1,2} Paulo S. Taube (PG)¹ e Antonio Luiz Braga (PQ).¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970, Florianópolis, SC, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil

E-mail: daiane.liz@hotmail.com

Palavras chave: *L*-serina, selenocisteína, selenoaminoácidos

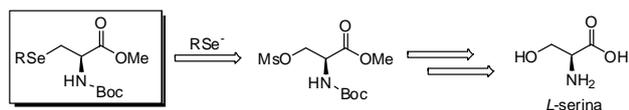
Introdução

Nos últimos anos, compostos orgânicos de selênio vêm atraindo considerável atenção devido ao seu papel central na síntese de um grande número de compostos biologicamente ativos.^{1,2} Neste contexto, a síntese de selenoamino ácidos, particularmente a selenocisteína (Sec ou U) e seus derivados, tornou-se alvo primordial para vários grupos de pesquisa, principalmente a partir da identificação de fragmentos de Sec no sítio ativo de uma série de proteínas.

Neste trabalho, realizou-se a síntese de derivados da *L*-selenocisteína sob condições de irradiação de microondas, de acordo com a estratégia descrita no Esquema 1.

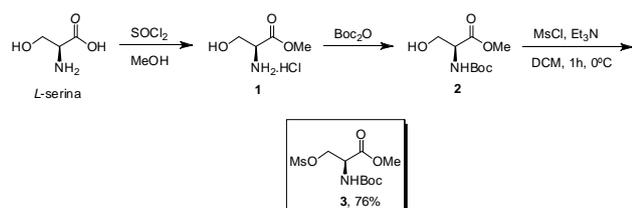
Resultados e Discussão

A partir de uma breve análise retrossintética dos compostos de interesse, percebemos que seria possível sintetizá-lo a partir do mesilato derivado do aminoácido natural *L*-serina.³



Esquema 1.

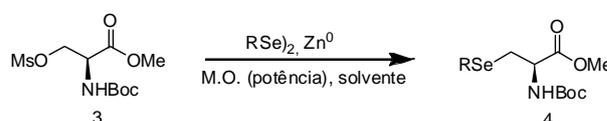
Inicialmente realizou-se uma reação de esterificação da *L*-serina utilizando-se MeOH e SOCl₂, levando ao respectivo aminoéster **1** em rendimento quantitativo. Posteriormente, realizou-se a proteção do grupamento amina com Boc₂O para obtenção do intermediário *N*-Boc aminoéster **2**. Finalmente, o composto **2** foi mesilado fornecendo o intermediário **3** em 76% de rendimento.



Esquema 2.

Na etapa seguinte, o mesilato reagiu frente a diferentes nucleófilos de selênio, gerados a partir da clivagem de disselenetos na presença de 1 equivalente de zinco elementar sob radiações de microondas, como podemos observar na Tabela 1.

Tabela 1. Otimização das condições reacionais.



Ent.	R	Pot.(W)	Temp.°C	Solv.	Red
1	Ph	200	78	THF	60
2	Ph	200	40	THF	77
3	Ph	100	40	THF	75
4	Ph	100	40	DMF	14
5	Ph	100	40	DMSO	20
6	<i>p</i> -Cl	100	40	THF	75
7	Bn	100	40	THF	72

Conclusões

Os derivados da *L*-selenocisteína, foram sintetizados em bons rendimentos e com retenção da configuração do centro quiral, a partir do mesilato da *L*-serina, através de uma rota sintética simples e eficiente.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCT-catálise e UFSC

¹Nicolaou, K. C.; Petasis, N. A. *Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Inc.:Pennsylvania 1984.

² Kryukov, G. V.; Castello, S.; Novoselov, S. V.; Lobanov, A. V.; Zehtab, O.; Guigó, R.; Gladyshev, V. N. *Science* **2003**, *300*.

³ Braga, A. L.; Wessjohann, L. A.; Taube, P. S.; Galetto, F. Z.; Andrade, F. A. *Synthesis* **2010**, 18.

Estudo do Comportamento Térmico e Eletrônico de Novos Calcogenoésteres Líquido-Cristalinos

Daniel S. Rampon* (PG), Aloir A. Merlo (PQ), Fabiano S. Rodembusch (PQ), Paulo F. B. Gonçalves (PQ) e Paulo H. Schneider (PQ)* (danieldasrampon@yahoo.com.br, paulos@iq.ufrgs.br)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre/RS.

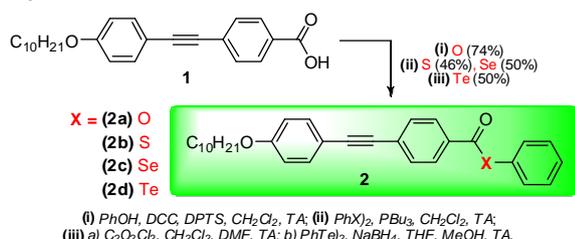
Palavras Chave: Calcogenolésteres, cristais líquidos.

Introdução

Compostos organocalcogênicos tem despertado grande interesse, com recentes aplicações em síntese orgânica,¹ bioquímica,² e na síntese de materiais condutores e semicondutores.³ Recentemente relatamos a preparação de novos calcogenoésteres fluorescentes líquido-cristalinos, onde foi demonstrado o seu potencial mesomórfico.⁴ Buscando compreender a real influência do átomo de calcogênio no fenômeno líquido-cristalino e nas propriedades eletrônicas, apresentamos neste trabalho a síntese de novos calcogenoésteres (Esquema 1), bem como um estudo térmico e teórico de suas propriedades. Mais especificamente, avaliar algumas modificações interessantes nas propriedades destes materiais que pode ser causada pela mudança do átomo de calcogênio na estrutura molecular.⁵

Resultados e Discussão

A construção das moléculas **2a-d** foi realizada a partir do respectivo ácido carboxílico **1**, conforme esquema abaixo.⁵



Esquema 1. Síntese dos calcogenoésteres.

O comportamento térmico dos compostos **2a-d** foi analisado através de MOLP e DSC. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas (°C) de transição de fase para os calcogenoésteres líquido-cristalinos **2a-d**.

CL	Seqüência de Fases (°C) (Aquecimento/Resfriamento)
2a	Cr 102,5 SmA 126,2 N 137,7 I 136,7 N 125,3 SmA 87,2 SmB 75,6 Cr
2b	Cr 100,7 SmB 114,1 SmA 139,3 N 175,8 I 173,6 N 137,1 SmA 111,4 SmB 92,3 SmX 84,7 Cr
2c	Cr 100,3 SmB 110,1 SmA 136,8 N 154,2 I 145,4 N 129,5 SmA 102,4 SmB 68,6 Cr
2d	Degradação > 100

A presença dos átomos de enxofre ou selênio na estrutura molecular (**2b** e **2c**) proporcionou uma maior estabilidade para as mesofases esmétricas,

tornando enantiotrópica a mesofase esmétrica B monotrópica do respectivo éster (**2a**). Além disso, o tioéster **2b** demonstrou a maior temperatura de clareamento, demonstrando uma maior estabilidade mesomórfica. O análogo teluroéster não apresentou estabilidade térmica, e será investigado empregando TGA. Cálculos teóricos DFT/B3LYP foram realizados, bem como análises de UV-Vis das moléculas **2a-d**, visando avaliar o efeito do átomo calcogênio nas propriedades eletrônicas (Tabela 2).

Tabela 2. Dados teóricos e experimentais do gap HOMO-LUMO.

CL	$\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ (eV)		$\epsilon_{m\acute{a}x.}$ (l/mol·cm)
	DFT/B3LYP	Exp.	
2a	3,7467	3,8267	1223
2b	3,6466	3,7010	1969
2c	3,6169	3,6900	1256
2d	3,4998	3,5424	1381

Os valores calculados para o gap HOMO-LUMO estão em excelente acordo com os resultados experimentais. Os valores de absorvidade molar são da ordem de 10³ l/mol·cm, referentes a transições do tipo $\pi-\pi^*$. Os calcogenoésteres apresentaram emissão de fluorescência, propriedade fotofísica que está sob investigação.

Conclusões

Os calcogenoésteres apresentaram amplas e estáveis mesofases. A natureza do átomo de calcogênio foi fundamental no comportamento mesomórfico e eletrônico. Demais estudos teóricos e espectroscópicos estão em curso, visando compreender melhor este comportamento.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, INCT-Catálise e FAPERGS.

¹ (a) Wirth, T.; et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1649. (b) Freudendahl, D.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8409. (c) Perin, G.; et al. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1277.

² (a) Zeni, G.; et al. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255.

³ (a) Shimizu, Y.; et al. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4223.

⁴ (a) Rampon, D. S.; et al. *J. Mat. Chem.* **2010**, 20, 715. (b) Rampon, D.; et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**.

⁵ (a) Dewar, M. J. S.; Riddle, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6658. (b) Heppke, G.; et al. *Angew. Chem. Int.* **1977**, 16, 5, 318. (c) Petrov, V.F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 442, 63.

Síntese de 3-Benzil-2,5-diarilselenofenos via Carbociclicização de (Z)-benzilselenoeninos promovida por base

Daniela A. Barancelli (PG), Renan P. Pistoia (IC), Cristina W. Nogueira (PQ) e Gilson Zeni* (PQ)

*gzeni@pq.cnpq.br

Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos, UFSM, Brasil.

Palavras Chave: carbociclicização, (Z)-benzilselenoeninos, 3-benzil-2,5-diarilselenofenos.

Introdução

Carbociclicização de espécies insaturadas, especialmente alquenos, alquinos e eninos, constitui um efetivo método sintético para a obtenção de carbo e heterociclos. Nesse contexto, metais de transição tais como: Pd, Pt, Au, Co, Ni e Rh, são geralmente usados para promover estas ciclicações.¹

Nos últimos anos, algumas metodologias de preparação de carbo e heterociclos, as quais não fazem uso de metais de transição, têm sido descritas como uma rota alternativa para a síntese destes compostos.²

Devido a este fato, juntamente com o interesse do nosso grupo de pesquisa na síntese de heterociclos contendo um calcogênio,³ nesse trabalho desenvolvemos uma metodologia para a formação de 3-benzil-2,5-diarilselenofenos via ciclicização intramolecular de (Z)-benzilselenoeninos promovida por base na ausência de metais de transição ou aditivos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, realizamos a síntese dos (Z)-benzilselenoeninos, os quais foram utilizados como substratos para a posterior reação de carbociclicização. Assim, o (Z)-benzilselenoenino **1a** foi escolhido como substrato modelo para determinarmos a melhor condição reacional para a reação de carbociclicização. Para isso, reagiu-se o (Z)-benzilselenoenino **1a** (1 equiv) com diferentes bases, solventes e diferentes temperaturas.

A análise detalhada das condições reacionais revelou que a condição ótima para a reação utilizando o substrato **1a** foi o uso de *t*-BuOK (1 equiv) como base, DMF como solvente e refluxo. Usando essa condição reacional o produto **2a** foi obtido em 70% de rendimento (Figura 1).

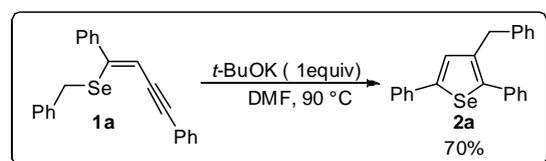


Figura 1. Melhor condição reacional.

Obtida a melhor condição reacional para formação do 3-benzil-2,5-difenilselenofeno **2a**, estendeu-se esta metodologia a outros (Z)-benzilselenoeninos com a finalidade de verificar a eficiência deste protocolo. Os produtos foram obtidos em moderados a bons rendimentos (Figura 2).

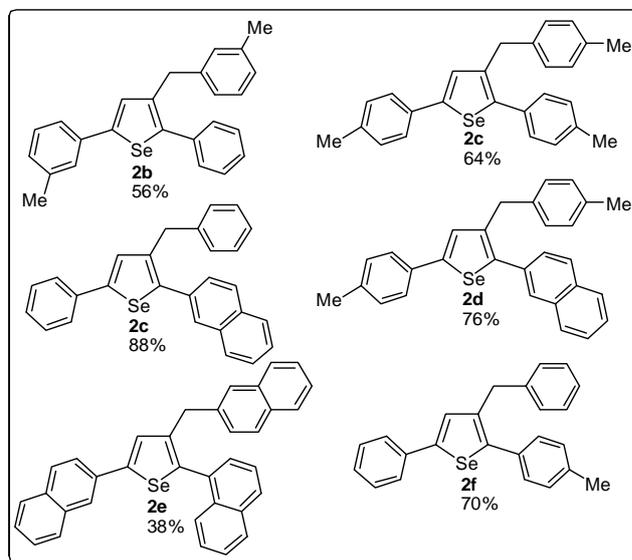


Figura 2. Produtos de carbociclicização **2a-f**.

Conclusões

Em conclusão, explorou-se a reação de carbociclicização de (Z)-benzilselenoeninos na presença de base, sem metais de transição, estabelecendo-se uma nova rota para a síntese de 3-benzil-2,5-diarilselenofenos em moderados a bons rendimentos.

Agradecimentos

Capes, Fapergs (Pronex 10/0005-1) e CNPq.

¹ (a) Ojima, I.; Tzamarioudaki, M. L. Z.; Donovan, R. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635. (b) Negishi, E.; Coperet, C.; Ma, S.; Liou, S.-Y. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365. (c) Abu, S. Md.; Liu, R.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2269.

² (a) Freeman, F.; Lu, H.; Zeng, Q. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4350. (b) Kanzazawa, C.; Goto, K.; Terada, M. *Chem. Comm.* **2009**, *35*, 5248.

³ (a) Gay, R. M.; Manarin, F.; Schneider, C. C.; Barancelli, D. A.; Costa, M. D.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5701. (b) Alves, D.; Luchese, C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6726.

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOLÓGICO DE COMPOSTOS 5'SELENO AZIDOTIMIDINA.

Oscar E.D. Rodrigues (PQ)^{1*}, João B.T Rocha (PQ)¹, Diego de Souza (PG)¹, Rafael S. da Silva (IC)¹, Douglas Mariano (IC)¹, Camila F.A. Giordani (PG)¹.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

*email: rodriguesoed@gmail.com

Palavras Chave: Nucleosídeo, AZT, selênio

Introdução

Os nucleosídeos endógenos são heterociclos essenciais para a construção dos blocos moleculares da vida. Assim, não é surpresa o papel fundamental que os análogos destes compostos possuem no tratamento de várias doenças¹. O nucleosídeo mais explorado biologicamente é a timidina que é formada quando uma timina é ligada a um anel de desoxirribose via uma β -N₁-ligação glicosídica. Esta é um dos blocos moleculares do DNA e serve como uma chave elementar para a replicação celular. Entretanto, modificações na timidina ou derivados desta tem sido alvo de diversos estudos biológicos². Desta forma, a fim, de explorar a base estrutural dos nucleosídeos e avaliar as influências biológicas que modificações na posição 5' do anel da desoxirribose poderia apresentar, planejou-se a síntese de uma série de selenetos de análogos da timidina, o AZT.

Resultados e Discussão

Inicialmente realizou-se a mesilação da hidroxila presente no carbono 5' do AZT, seguido da incorporação de selênio nos intermediários mesilatos anteriormente obtidos. Utilizando a metodologia desenvolvida, foram obtidos rendimentos que variaram de 92-70%.

Esquema 1: Síntese dos compostos 5'selênio azidotimidina

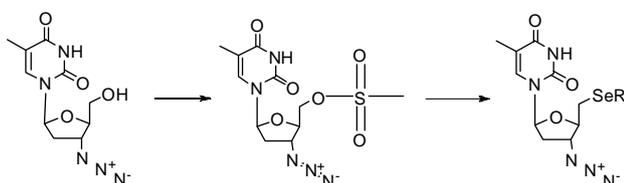


Tabela 1. Compostos 5'selênio azidotimidina obtidos.

	RSe	Rendimento (%)
1	Ph	92
2	Mesitil	72
3	Naftil	80
4	4-Cl-C ₆ H ₄	88
5	4-Me-C ₆ H ₄	90
6	4-Me-Benzoil	70

A atividade da Tiol peroxidase dos compostos foi determinada. Dessa forma, a análise estatística indica que os compostos 4 e 5 foram os mais efetivos para este teste.

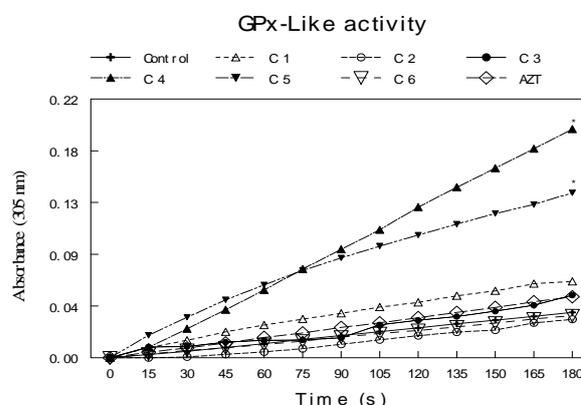


Figura 1. Atividade da GPx-Like dos compostos organoselênio

Conclusões

Em resumo, foi desenvolvida a síntese de um novo bloco de nucleosídeos, a partir da azidotimidina incorporando selênio em suas estruturas. Adicionalmente, dados preliminares indicam que os compostos 4 e 5 podem apresentar potencial antioxidante. A preparação de outros derivados de calcogênios estão em andamento no nosso grupo.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPERGS

¹ Mehellou, Y.; De Clercq, J. *Med. Chem.* **2010**, 521-38, 1520

² Alexander, V.; Choi, W.J. and Jeong LS. *Organic letters.* **2010**, 12, 2242

Líquidos Iônicos Contendo Selênio: Síntese e Atividade Antimicrobial

Eduardo E. Alberto^a (PG), Luana L. Rossato^a (IC), Sydney Hartz Alves^a (PQ), Diego Alves^b (PQ) e Antonio L. Braga^c (PQ)*

^a Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS; ^b Universidade Federal de Pelotas – Pelotas – RS; ^c Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – SC; e-mail: albraga@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: Organoselênio, Líquidos Iônicos, Atividade Antimicrobial,

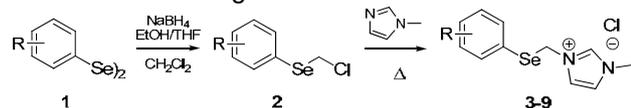
Introdução

Líquidos iônicos (LIs) constituem uma classe de substâncias que nos últimos anos evoluíram de simples solventes em reações químicas a compostos com expressiva atividade biológica.¹ Entre diversas aplicações biológicas apresentadas pelos LIs, talvez a que seja mais explorada seja a sua capacidade antimicrobial frente a uma ampla gama de microorganismos.²

Por outro lado, o selênio é reconhecido como um elemento essencial ao organismo humano. Ele está diretamente envolvido em uma série de processos bioquímicos que abrangem da atividade de certas enzimas, até o uso terapêutico de compostos contendo esse elemento como, por exemplo, no tratamento de câncer e em medicamentos anti-HIV.³

Resultados e Discussão

A preparação dos compostos desejados é ilustrada no Esquema 1. Esta rota sintética provou ser de fácil execução, permitindo a síntese dos LIs contendo selênio em apenas duas etapas reacionais e em rendimentos globais elevados.



3: R = H (76%); 4: R = 4-Me (71%); 5: R = 4-OMe (51%); 6: R = 4-Cl (69%);
7: R = 2-Me (66%); 8: R = 2-OMe (65%); 9: R = 2,4,6-Me (62%)*

* Rendimentos globais a partir de 1.

Esquema 1. Rota sintética para preparação dos LIs contendo selênio.

A atividade antimicrobial dos LIs 3-9 foi então avaliada em ensaios frente a uma série de microorganismos, Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos testes microbiológicos dos compostos 3-9.^{a,b}

#	LI	A	B	C	D	E	F
1	3a	64	>128	>128	>128	128	>128
2	4a	16	>128	>128	>128	>128	>128
3	5a	16	>128	32	>128	>128	>128
4	6a	16	32	64	128	>128	>128
5	7a	16	128	>128	>128	>128	>128
6	8a	64	>128	>128	>128	>128	>128
7	9a	4	>128	128	>128	128	128

^a A = *P. zopfii*; B = *S. aureus*; C = *E. coli*; D = *P. aeruginosa*; E = *C. albicans*; F = *A. fumigatus*. ^b Resultados em triplicata expressos em CMI (Concentração Mínima Inibitória, µg / mL).

Os resultados compilados na Tabela 1 indicam que os compostos testados são particularmente ativos frente a algas (Coluna A, Entradas 1-7). Não obstante, todos os LIs apresentarem alguma

atividade frente a outros microorganismos, mas não é possível ainda, estabelecer um padrão de estrutura / atividade desses compostos.

O papel do selênio na atividade desses LIs foi claramente evidenciado em um segundo ensaio com algas. Para isso foi utilizado o LI 10 como um “branco” e foi constatado que sua atividade é significativamente menor quando comparada a do LI 3a, com estrutura similar, mas contendo o átomo de selênio. Além disso, o contra-íon também afeta a atividade dos compostos testados, sendo o LI 3a mais efetivo do que os LIs 3b e 3c.

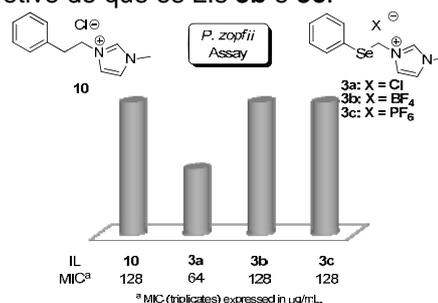


Figura 1. Avaliação do papel do selênio e do contra-íon na atividade dos LIs 10 e 3a-c frente à alga.

Conclusões

Uma série de LIs funcionalizados com selênio foi eficientemente preparada em apenas duas etapas reacionais. Testes iniciais indicam que estes compostos apresentam atividade antimicrobial, especialmente contra algas. Adicionalmente, foi evidenciado que o átomo de selênio, bem como a natureza do contra-íon, apresentam papel crucial na atividade antimicrobial desses compostos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS e FAPESC

¹ Hough, W. L.; Smiglak, M.; Rodríguez, H.; Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Daly, D. T.; Pernak, J.; Grisel, J. E.; Carliss, R. D.; Soutullo, M. D.; Davis Jr. J. H.; Rogers, R. D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1429.

² Luczak, J.; Jungnickel, C.; Lacka, I.; Stolte S.; Hupka, J. *Green Chem.* **2010**, *12*, 593.

³ (a) Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2032. (b) Alexander, V.; Choi, W. J.; Chun, J.; Kim, H. O.; Jeon, J. H.; Tosh, D. K.; Lee, H. W.; Chandra, G.; Choi, J.; Jeong, L. S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2242. (c) Chou, L. C.; Huang, L. J.; Fang, M. H. H. M. C.; Yang, J. S.; Zhuang, S. H. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1395.

Disselenetos Solúveis em Água: Preparação e Atividade GPx Like

Eduardo E. Alberto^a (PG), Jéssie H. Sudati^a (PG), João B. T. Rocha^a (PQ), Michael R. Detty^b (PQ) e Antonio L. Braga^c (PQ)*

^a Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS; ^b State University of New York – Buffalo – USA; ^c Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis – SC; e-mail: albraga@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: Disseleneto, Enzima Glutaciona Peroxidase, Atividade GPx like,

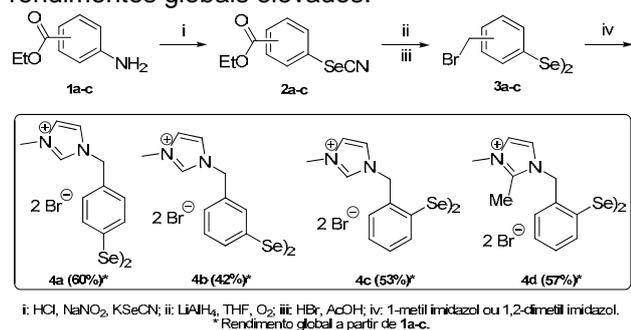
Introdução

A enzima Glutaciona Peroxidase (GPx) é uma selenoenzima, encontrada em humanos, responsável pela conversão de peróxidos à água ou álcoois. A presença de peróxidos, substâncias nocivas ao nosso organismo, está associada a uma série de patologias, entre as quais, doenças neurodegenerativas como Alzheimer e mal de Parkinson. O mecanismo de ação da GPx envolve a redução dos peróxidos mediante a oxidação de tiois a dissulfetos, no caso, a glutaciona (GSH) é o cofator utilizado pela GPx.¹

A partir da constatação de que o selênio apresenta papel fundamental para a atividade da GPx, disselenetos e selenetos veem sendo testados como compostos que imitam a função dessa importante enzima.² No entanto, a baixa solubilidade destes miméticos em água, impõem dificuldades no que tange estudos mais aprofundados, principalmente *in vivo*.

Resultados e Discussão

A preparação dos compostos miméticos da GPx é ilustrada no Esquema 1. Esta rota sintética provou ser de fácil execução, permitindo a síntese dos disselenetos em poucas etapas reacionais e em rendimentos globais elevados.



Esquema 1. Preparação dos disselenetos 4a-d.

A atividade dos disselenetos **4a-d** como compostos GPx like foi avaliada na oxidação de dois tiois: PhSH em metanol ou com GSH em água. Em ambos os ensaios H₂O₂ foi o peróxido testado, Figura 1. Para comparar a atividade desses compostos foi utilizado o disseleneto **5** um mimético da GPx com atividade descrita na literatura.³

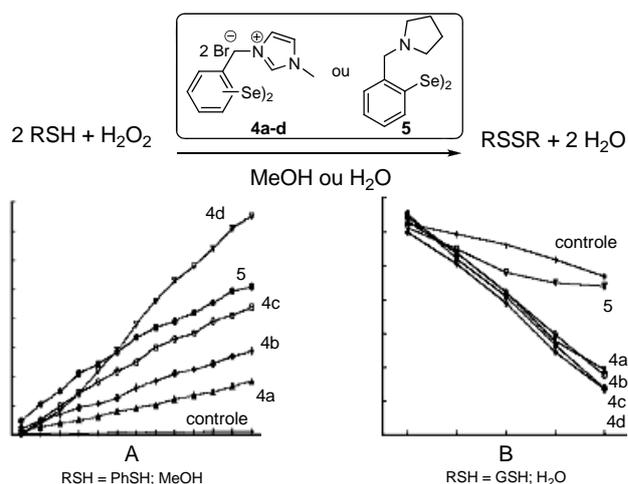


Figura 1. Atividade GPx like dos compostos 4-5

Os resultados apresentados na figura 1A, para reação de oxidação de PhSH em MeOH indicam que os disselenetos **4a-d** apresentam boa atividade GPx like. O mais eficiente **4d**, apresentou atividade aproximadamente duas vezes maior que o padrão **5**. Por outro lado, na oxidação de GSH em água, Figura 1B, a diferença de solubilidade dos disselenetos **4a-d** em relação ao **5** provou ser crucial para o desempenho dos compostos testados. Neste ensaio, todos os disselenetos **4a-d** foram muito superiores como compostos GPx like, sendo o **4d** ligeiramente mais ativo que os demais.

Conclusões

Neste estudo, os disselenetos **4a-d**, solúveis em água, foram eficientemente preparados e suas capacidades de atuarem como miméticos da enzima GPx testadas. Em ambos os ensaios, PhSH / MeOH ou GSH / H₂O, eles apresentaram excelente atividade. Entre os catalisadores testados, **4d** apresentou desempenho superior, e no ensaio em água, todos foram mais efetivos do que o padrão **5**.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS e FAPESC

¹ Flohé, L. *Glutathione: Chemical, Biochemical, Medical Aspects*, John Wiley & Sons: New York, 1989.

² (a) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* 2004, 104, 6255. (b) Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* 2010, 21, 2032.

³ Wilson, S. R.; Zucker, P. A.; Huang, R. R. C.; Spector, A. J. *Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5936.

Síntese de Selenol Ésteres em Meio Livre de Solvente sob Irradiação de Microondas.

Marcelo Godoi (PG),*¹ Eduardo W. Ricardo (IC),¹ Giancarlo V. Botteselle (PG),¹ Juliano B. de Azeredo (PG),¹ Fábio Z. Galetto (PG),^{1,2} Antonio L. Braga (PQ).¹

¹LabSelen - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis/SC, 88070-900

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria/RS, 97105-900

*Email: cabelomc@gmail.com

Palavras Chave: Selenol ésteres, microondas, Zinco.

Introdução

Nos últimos anos, compostos organoselênio vêm atraindo crescente notoriedade devido à sua grande importância na síntese de compostos biologicamente ativos e terapêuticos, tais como agentes anti-câncer e antivirais a suplementos alimentares.¹

Nesse contexto, selenol ésteres, são intermediários essenciais em muitas transformações orgânicas, obtendo cada vez mais destaque na síntese de novos materiais moleculares, tais como condutores, supercondutores e cristais líquidos.^{2,3}

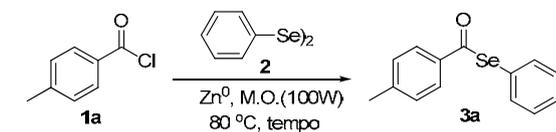
Por outro lado, reações sob irradiação de microondas vêm sendo aplicadas com sucesso em síntese orgânica. Da mesma forma, reações sob condições livres de solvente têm atraído especial atenção, uma vez que agridem menos o meio ambiente.⁴

Neste trabalho descreve-se a síntese de selenol ésteres a partir de cloretos de acila utilizando Zn⁰ como agente redutor em microondas, dispensando o uso de solvente.

Resultados e Discussão

Primeiramente, com o intuito de aperfeiçoar as condições reacionais, reagiu-se cloreto de *p*-metil benzoila **1a** com disseleneto de difenila **2** a 80°C em microondas com a potência de 100 W, variando o tempo reacional e a quantidade de Zn⁰ a ser utilizada (Tabela 1).

Tabela 1. Otimização das condições reacionais.



#	Quantidade de Zn	Tempo (min)	Rend. (%) ^a
1	1 Eq.	0,5	58
2	1 Eq.	1	66
3	1 Eq.	2	79
4	1 Eq.	2	79 ^b
5	1 Eq.	5	81
6	0,2 Eq.	2	10

^aRendimento Isolado. ^bReação Sob Atmosfera de Argônio.

Tendo estabelecido as condições ideais (Tabela 1, # 3), partimos para uma série de reações com diferentes cloretos de acila. (Figura 1)

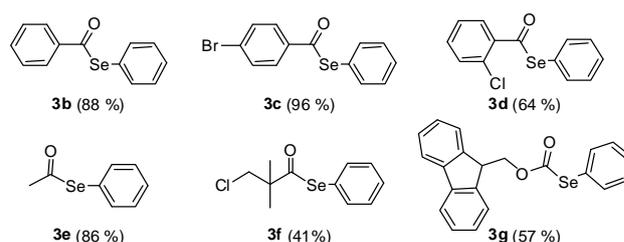
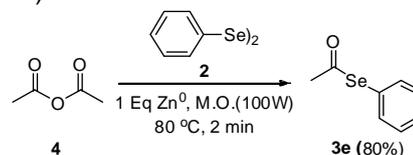


Figura 1. Selenol Ésteres Sintetizados.

Cabe ressaltar que com essa nova metodologia também é possível sintetizar selenol ésteres a partir de anidridos de ácido. Desta forma o selenol éster **3e** pode ser obtido com um rendimento de 80% (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese do Seleno fenil etanoato a partir de anidrido acético.

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia para a síntese de selenol ésteres. Os produtos reacionais foram todos obtidos com rendimentos de bom a excelente. A ausência de solvente, assim como o baixo tempo reacional obtido pelo uso de irradiação de microondas faz dessa uma metodologia limpa e eficiente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESC, INCT-catálise

¹Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

²Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Godoi, M.; Rodrigues, O. E.; D. Braga, A. L. *Green Chem.* **2010**, *45*, 4776.

³(a) Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2851. (b) Rampon, D. S.; Rodembusch, F. S.; Schneider, J. M. F. M.; Bechtold, I. H.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 715.

⁴(a) de la Horz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164. (b) Tanaka, K.; Toda, F.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025.

Síntese de Selenetos Orgânicos Mediada por Zinco e Líquido Iônico.

Antonio L. Braga^{2*}(PQ), Oscar E. D. Rodrigues¹(PQ), Luciano Dornelles¹(PQ), Senthil Narayanaperumal¹(PG), Eduardo E. Alberto¹(PG), Kashif Gul¹(PG), Elisiane F. Heck¹(PG).

¹ Laboratório de Síntese de Substâncias de Selênio Bioativas -CCNE-UFSM –Santa Maria –RS –Brazil

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

e-mail: albraga@qmc.ufsc.br, rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: Selenetos Orgânicos, Zinco, Líquidos Iônicos

Introdução

Compostos organocalcogênio tem se tornado um atrativo alvo, tanto do ponto de vista sintético como biológico.¹

Líquidos iônicos vem sendo empregados como um novo meio reacional para transformações orgânicas. Em temperatura ambiente, eles apresentam estabilidade térmica razoável, não são inflamáveis, são de fácil manuseio e ainda podem ser reciclados. Em diversas transformações químicas, usando líquidos iônicos, as taxas de reação são maiores quando comparadas com o uso de solventes orgânicos convencionais.²

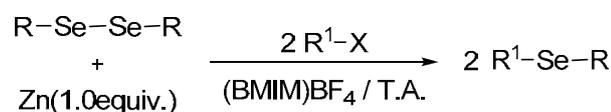
Neste trabalho apresentamos uma metodologia para a preparação de uma série de selenetos orgânicos utilizando zinco e BMIM-BF₄ com excelentes rendimentos e sob condições neutras.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi empregado disseleneto de difenila, cloreto de benzila e 1,6 eq de Zn para diferentes tipos de líquidos iônicos à temperatura ambiente. O melhor desempenho foi empregando BMIM-BF₄ que forneceu o produto com 95% de rendimento em um tempo de 25 minutos. A quantidade de Zn foi então testada e a que forneceu o melhor resultado foi 1,0 eq. (92% de rendimento).

Após, vários haletos e disselenetos foram empregados nesta síntese para a obtenção dos diferentes selenetos orgânicos (Tabela 1).

Tabela 1. Síntese dos Selenetos Orgânicos.



Reação	R	R ¹	X	Rendimento (%)
1	Ph	Et	I	80
2	Ph	Bu	Br	84
3	Ph	C ₃ H ₄	I	94
4	Ph	4-MePh	Br	98
5	4-CIPh	Bn	Cl	88
6	Et	Bn	Cl	77
7	Ph	CH ₂ COOMe	Br	84
8	4-OMePh	Bn	Cl	82

Testes de reutilização do líquido iônico foram realizados utilizando a reação entre disseleneto de difenila e cloreto de benzila. Após cinco ciclos, o rendimento permaneceu em 83%.

Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos um método eficiente para a preparação de selenetos orgânicos. Utilizando zinco e líquido iônico foi possível obter os produtos com excelentes rendimentos e num curto intervalo de tempo reacional.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS.

¹ Sarma, B. K.; Muges, G. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 965–974.

² (a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084. (b) Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692. (c) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1033–1043.

Adição de Tióis à Fenilselenoalquinos Utilizando Alumina/KF sob Condições Livre de Solvente.

Elton de L. Borges (IC), Renata G. Lara (PG), Diego Alves (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ)*

gelson_perin@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Química Verde, Selenetos Vinílicos.

Introdução

O desenvolvimento de novos métodos para a preparação dos calcogenetos vinílicos vêm sendo de grande interesse em síntese orgânica e na ciência dos materiais.¹ Dentre os calcogenetos vinílicos, os 1,2-bis-calcogenetos vinílicos são de especial interesse, pois eles podem ser usados como versáteis precursores de enodinos e olefinas, com diferentes padrões de substituição e retenção de configuração original da ligação dupla.¹⁻³

Entre as diversas metodologias descritas para a síntese destes compostos, destacam-se as reações de Wittig, Wittig-Horner⁴ e a hidrocalcogenação de alquinos.¹⁻³ Estes métodos envolvem, de maneira geral, a utilização de solventes voláteis, hidretos metálicos em excesso, e em alguns casos, a utilização de aquecimento prolongado.¹⁻⁴

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa descreveu a síntese de sulfetos vinílicos através da hidrocalcogenação de alquinos terminais utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ como catalisador sólido.⁵ Seguindo esta linha de estudo, descrevemos aqui a adição de tióis à fenilselenoalquinos utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ sob condições livre de solvente.

Resultados e Discussão

Inicialmente, nós escolhemos o 1-fenilseleno-2-feniletino **1a** e o benzenotiol **2a** como materiais de partida para estabelecermos as melhores condições reacionais para síntese dos produtos **3**. Foram testadas as quantidades de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$, estequiometria dos reagentes **1a** e **2a**, efeito da temperatura e o uso de atmosfera inerte N_2 .

O melhor resultado foi obtido reagindo-se a mistura de **1a** (1 mmol) e **2a** (2 mmol) à 60 °C na presença de 0,08g de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ (50% mm, KF), sob N_2 , durante 3 horas, obtendo os produtos **3** em 90% de rendimento (Figura 1).

Adicionalmente, o sistema catalítico foi recuperado 4 vezes sem perder sua eficiência, fornecendo os produtos em rendimentos de 67-90%.

A melhor condição de reação foi estendida para outros selenoalquinos e tióis, conforme Tabela 1.

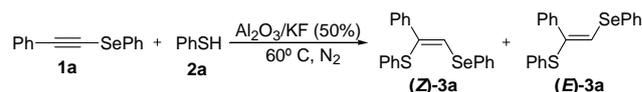


Figura 1. Melhor condição de reação.

Tabela 1. Adição de tióis à selenoalquinos utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ sob condições livre de solvente.

#	R	R ¹	Tempo (h)	(E):(Z) ^a	Rend (%) ^b
1	Ph	4-ClC ₆ H ₄ SH	2,5	72:28	68
2	Ph	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ SH	2,5	75:25	55
3	Ph	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	3	62:38	58
4	C ₅ H ₁₁	Ph	3	72:28	90
5	C ₅ H ₁₁	4-ClC ₆ H ₄ SH	2,5	69:31	75
6	C ₅ H ₁₁	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	3	74:26	49
7	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅ CH ₂ SH	3	67:33	60

^a Determinado por RMN ¹H da mistura reacional bruta e confirmada após a separação do produto puro. ^b Rendimento do produto puro isolado por coluna cromatográfica (Hexano/AcOEt).

Conclusões

Em conclusão, foi possível preparar diversos tio-selenoalquenos em bons rendimentos, reagindo-se tióis e selenoalquinos sob condições livre de solvente utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$. Este protocolo verde consiste em baixo consumo de solvente na extração dos produtos, curtos tempos reacionais, com a possibilidade de reciclo do sistema catalítico.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3).

¹ Zeni, G.; Lüdtke, D.S.; Panatieri, R. B., e Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.

² Beletskaya, I., e Moberg, C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320.

³ Comasseto, J. V.; Ling, L. W.; Petragani, N., e Stefani, H. A. *Synthesis.* **1997**, 373.

⁴ Silveira, C. C.; Perin, G.; Jacob, R. G. e Braga, A. L. *Phosph. Sul. and Silicon* **2001**, *172*, 55 e referências citadas.

⁵ Silva, M. S.; Lara, R. G.; Marczewski, J. M.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J., e Perin, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *12*, 1927.

Organocalcogenolatos de Lítio em Reações *Tandem* Tipo Michael-Aldol-O-Acilação: Aplicações Sintéticas.

Bruno A. De Sousa* (PG), Fabio G. Zannin (PG) e Alcindo A. Dos Santos (PQ).

*bruno.sousa@usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo.

Palavras Chave: *reações tandem*, organometálicos, lactonas.

Introdução

Dentro do contexto de reações *tandem* do tipo Michael-aldol, a utilização de espécies nucleofílicas de calcogênios é uma alternativa versátil e rápida na obtenção de adutos de Baylis-Hillman¹. Estes adutos apresentam grande potencial sintético e podem ser precursores de lactonas de 6 membros, uma importante estrutura presente em uma série de produtos naturais. Desenvolvemos uma metodologia de reação *tandem* que torna possível a obtenção de adutos de Baylis-Hillman esterificados de maneira *one-pot*, possibilitando ainda, a obtenção de lactonas de 6 membros no mesmo meio reacional.

Resultados e Discussão

Na primeira parte do estudo, investigou-se a possibilidade de funcionalização de alcoolatos oriundos de reações *tandem* do tipo Michael-aldol. Nesta etapa, observou-se que o alcoolato poderia ser funcionalizado com eletrófilos como TMSCl, levando a adutos de Morita-Baylis-Hillman β -organocalcogeno funcionalizados na sua forma protegida (**1**) (**Figura 1**).

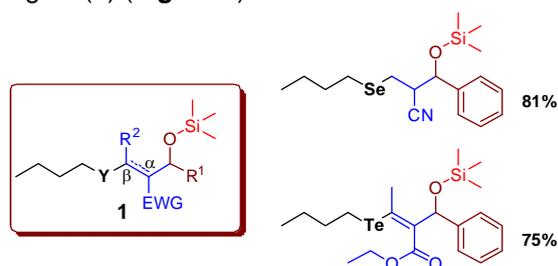
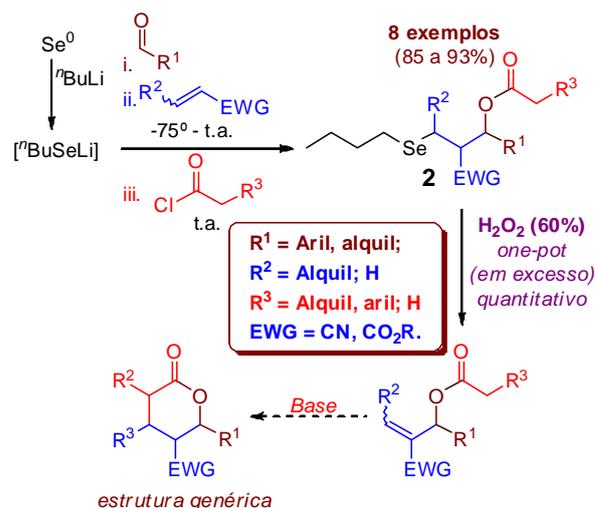


Figura 1.

Visando aplicações sintéticas destas reações, foram testados cloretos de ácido, que levaram aos adutos de Morita-Baylis-Hillman β -organocalcogeno funcionalizados na forma esterificada (**2**) em bons rendimentos (**Esquema 1**).



Esquema 1

Estes adutos (**2**) podem ser precursores de lactonas de 6 membros $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrassubstituídas, pela eliminação do grupo butil-selanil e, posteriormente, o aduto gerado pode ser tratado com uma base não nucleofílica, que levaria a uma ciclização via adição de Michael intramolecular. Tendo em vista algumas das metodologias de eliminação do calcogênio^{2,3}, aventa-se a possibilidade de lactonização *one-pot*, onde seriam formadas 3 ligações C-C no mesmo meio reacional.

Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia *one-pot* de obtenção de adutos de Baylis-Hillman esterificados em bons rendimentos. Esta metodologia possibilitaria a obtenção de lactonas de 6 membros multifuncionalizadas, inclusive também de maneira *one-pot*.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Keppler, A. F.; Gariani, R. A.; Lopes, D. G.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2181.

² Jauch, J. J. *Org. Chem.* **2001**, 66, 609-611

³ Jauch, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2764.

Resolução Cinética Enzimática de calcogenetos em CO₂ supercrítico.

Fernando A. G. Luengo^(IC), Rogério A. Gariani^{*(PG)}, Alcindo A. dos Santos^(PA), João V. Comasseto^(PA), Luiz A. S. do Vale^(PG) e Reinaldo C. Bazito^(PA).

gariani2003@yahoo.com.br

Laboratório de Selênio e Telúrio, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

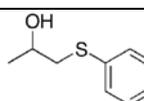
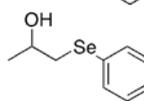
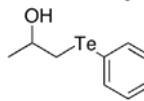
Palavras Chave: Calcogenetos, Fluidos supercríticos, Resolução enzimática.

Introdução

Catálise homogênea em CO₂ supercrítico (scCO₂) vem sendo investigada desde a década de 90.¹ A catálise em fase supercrítica tem recebido significativa atenção devido as propriedades intrínsecas do scCO₂, incluindo alta miscibilidade de reagentes gasosos, transferência de massa favorável e possibilidade de variações das características do fluido. A biocatálise apresenta vantagens como, reprodutibilidade, reutilização da enzima, além de fornecer excelente quimio-, régio-, e enantioselectividade.² Com a possibilidade da realização da resolução cinética enzimática (RCE) em meio não convencional (scCO₂),³ investigamos a RCE de β-hidroxiálcoóis contendo calcogênios.

Os resultados obtidos, aplicando a condição obtida pelo planejamento estatístico, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados da RCE.

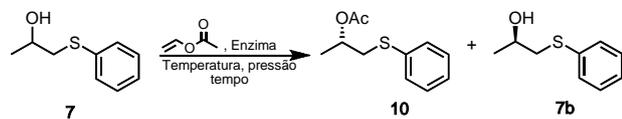
Entrada	Composto	Rend. / e.e. ^a	Rend. / e.e. ^b
1		47,5 / 98,1 (CLAE)	40,0 / 96,6 (CLAE)
2		37,5 / 92,6 (CLAE)	40,0 / 92,6 (CLAE)
3		37,5 / 42,0 (CG)	45,0 / 96,6 (CG)

^a álcool remanescente, (rendimento isolado e e.e. em (%)).
^b álcool proveniente da acetilação, (rendimento isolado e e.e. em (%)).

Resultados e Discussão

Iniciamos o planejamento estatístico pelo modelo polinomial Doehlert,⁴ que gerou uma tabela com sugestão de 21 experimentos, que foram executados e analisados de acordo com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), fornecendo a melhor condição (Quadro 1).

Quadro 1. Resultado otimizado pelo método Doehlert.



Pressão (bar)	Temp. (°C)	Tempo (min.)	CALB (mg)
231,7	37	163	100

A validade do modelo ajustado foi avaliada por Análise de Variância “ANOVA” e por gráfico de falta de ajuste, que apresentou-se satisfatório quando comparado com o modelo gerado pelo próprio software.

O substrato com telúrio (Entrada 3, Tabela 1) apresentou baixo e.e. para o β-hidroxiálcool remanescente.

Conclusões

Os calcogenetos estudados apresentaram comportamento satisfatório em scCO₂, apesar do baixo e.e. do β-hidroxiálcool telureto. Com a viabilidade do método, pretendemos empregar teluretos-chave, na RCE em scCO₂, para síntese de moléculas biotivas.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro FAPESP, CAPES, CNPQ e Novozyme Inc.

¹ *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, eds. P. G. Jessop and W. Leitner, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

² Matsuda, A.; Watanabe, K.; Harada, T.; Nakamura, K.; Arita, Y.; Misumi, Y.; Ichikawa, S.; Ikariya, T.; *Chem. Commun.*, 2004, 2286-2287

³ (a) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 746-756 (b) Klivanov, A. M.; *Nature*, 2001, **409**, 241.

⁴ Doehlert, D. H.; Klee, V. L. *Discrete Mathematics* **1972**, 2, 309-334.

Reações de Selenoarilação de Pirróis Catalisadas por Sais de Cobre.

Francieli M. Líbero (PG), Cátia S. Radatz (PG), Renata G. Lara (PG), Luís Fernando Duarte (IC), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Diego Alves (PQ)*

diego.alves@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Cicloadição, Triazois, Selênio.

Introdução

Compostos heteroaromáticos nitrogenados de cinco membros, contendo um ou mais átomos de nitrogênio, pertencem à classe de substâncias denominada genericamente de azol, onde o mais simples destes são os pirróis.¹ Estes têm despertado muito interesse no meio científico pelo fato de possuírem um vasto campo de aplicações, sendo as unidades básicas de porfirinas, as quais possuem atividades quimioterápicas.²

Na mesma linha, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparados, os compostos contendo grupos orgânicos de selênio em sua estrutura, surgem como uma importante alternativa de síntese, o que estimula estudos biológicos.³

Neste contexto, o presente trabalho tem com objetivo a síntese de arilselênio pirróis via reações de selenoarilação de pirróis catalisadas por sais de cobre utilizando disselenetos de diarila como precursores.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta reação de selenoarilação. Para isto, reagiu-se o pirróis **1a** com disseleneto de difenila **2a**, utilizando CuI como catalisador e DMSO como solvente à 110 °C durante 20 horas (Figura 1). Nestas condições de reação, o produto desejado **3a** foi obtido em apenas 35% de rendimento, porém com a formação do isômero **4a** em 17%.



Figura 1. Selenoarilação do pirróis.

Em vista deste resultado considerado insatisfatório, realizamos a reação entre o 1-metilpirróis **1b** e disseleneto de difenila **2a** utilizando diferentes sais de cobre, tais como, CuI, CuCl, CuCN, CuBr, CuCl₂, CuBr₂, Cu(OAc)₂ e CuO NPs (Tabela 1).

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que os produtos **3b** e **4b** foram obtidos em melhores rendimentos (96-99%) usando-se CuI,

CuCl₂ e CuBr₂ como catalisadores, com boa seletividade (Tabela 1, linhas 1, 5 e 6). Quando foram utilizados CuCN, CuBr e CuO NPs, os produtos **3b** e **4b** foram obtidos em rendimentos de moderados a ruins, porém com um aumento da proporção do produto **4b** (Tabela 1, linhas 3, 4 e 8).

A utilização de catalisadores de ferro forneceu uma excelente seletividade da reação na formação do produto **3a**, porém em rendimentos insatisfatórios (Tabela 1, linhas 9-10).

Tabela 1. Otimização da reação.

Linha	Catalisador (10 mol%)	Rendimento (%)	Proporção 3b:4b ^b
1	CuI	99	67:33
2	CuCl	56	66:34
3	CuCN	13	12:88
4	CuBr	79	41:59
5	CuCl ₂	98	64:36
6	CuBr ₂	96	69:31
7	Cu(OAc) ₂	55	65:35
8	CuO NPS	46	17:83
9 ^c	FeCl ₃	35	99:1
10 ^c	Fe ⁰	27	99:1

^a Rendimentos determinados por CG. ^b Proporções determinadas por CG. ^c Reações realizadas com pirróis **1a**.

Conclusões

Explorou-se a síntese de arilselênio pirróis via reações de selenoarilação de pirróis catalisada por sais de cobre. Estudos de otimização (solventes e quantidades de catalisador), seletividade e escopo da reação estão em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*; Pergamon: Oxford, 2000.

² Rebeiz, N.; Kelley, K. W.; Rebeiz, C. A. Em *Porphyrin Pesticides, ACS Symposium Series*, Chapter 16, 1994.

³ (a) Muges, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125. (b) Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

Determinação da CIM de Compostos Orgânicos de Selênio Derivados do (*R*)-Citronelal.

Francine N. Victoria (PG),¹ Tainara P. Calheiro (IC),² Raquel G. Jacob (PQ),² Gelson Perin (PQ),² Diego Alves (PQ),² Wladimir P. da Silva (PQ),¹ Eder J. Lenardão (PQ)^{2*}

lenardao@ufpel.edu.br

¹ Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas –RS. ² Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Selênio, *Salmonella Typhimurium*.

Introdução

Doenças causadas devido ao consumo de alimentos contaminados possuem um grande impacto na saúde pública e na economia, visto que os micro-organismos patogênicos são causadores de intoxicações e infecções alimentares. Os óleos essenciais, nos últimos anos, têm atraído a atenção de indústrias e pesquisas científicas, devido a sua potencial utilização como conservante, dentre estes se destaca o óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L) Rendle e seu componente majoritário (*R*)-citronelal, objetos deste estudo.

O impacto da química dos compostos orgânicos de selênio na química orgânica moderna é evidente, além disso, vários estudos relatam o importante papel biológico destes compostos em diferentes processos bioquímicos, tais como agente antioxidante, anticancerígeno, antiviral e antiinflamatório¹.

O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração inibitória mínima de selenocompostos derivados do (*R*)-citronelal, contra as bactérias *Salmonella Typhimurium* e *Staphylococcus aureus*.

Resultados e Discussão

Os produtos da α -selenização do (*R*)-citronelal **2** e **3** foram obtidos sob agitação da uma mistura de (*R*)-citronelal, disseleneto de difenila e $Al_2O_3/KF(50\%)$, usando PEG como solvente reciclável, a temperatura de 60°C e atmosfera de N_2 (Figura 1).

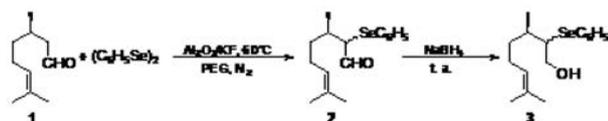


Figura 1. Produtos derivados do (*R*)-citronelal.

A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada através do método de macro diluição em caldo² e os dados de concentração inibitória mínima foram analisados por análise de variância e teste de Tukey. A Tabela 1 apresenta a concentração inibitória mínima dos compostos formados através da α -selenização do (*R*)-citronelal.

29/novembro a 02/dezembro de 2010 – Florianópolis - SC

Através da análise dos resultados pode-se observar que existe diferença significativa na concentração inibitória mínima do aldeído em relação ao álcool modificado para as duas bactérias analisadas. O efeito do produto 2-fenilselenocitronelal **2** foi diferente entre a bactéria Gram positiva (*S. aureus*) e a Gram negativa (*S. Typhimurium*), em um nível de significância de 5%. Quando se compara os produtos **1**, **2** e **3**, observa-se que a adição do grupo orgânicos de selênio reduziu o valor de concentração inibitória mínima para as bactérias testadas.

Tabela 1. Concentração inibitória mínima.

Composto	Concentração Inibitória Mínima (mM)*	
	<i>Salmonella Typhimurium</i> (5x10 ⁵ UFC/mL)	<i>Staphylococcus aureus</i> (5x10 ⁵ UFC/mL)
1	4 ^{d, C}	8 ^{e, E}
2	0,5 ^{a, A}	0,03 ^{b, C}
3	1 ^{c, B}	1 ^{c, D}

* Letras minúsculas na horizontal indicam diferença entre as médias em um nível de significância de 5%.

** Letras maiúsculas na vertical indicam diferença entre as medias em um nível de significância de 5%.

Conclusões

A partir dos resultados de CIM pode-se concluir que a adição de um grupamento orgânico de selênio ao (*R*)-Citronelal potencializou seu efeito frente às bactérias patogênicas para alimentos testadas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Savegnago, L., Jesse, C. R., Moro, A., Borges, V. C., Santo, F. W., Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Pharmacol. Biochem. Beh* **2006**, *83*, 221-229.

² National Committee for Clinical Laboratory Standarts. Performance Standart for Antimicrobial Disk Susceptibility Test. Document M2-A8, v.23, n.1, 2003.

Síntese de Disselenetos e Diteluretos de Diarila sob Irradiação de Microondas Catalisados por CuO Nanoparticulado

Giancarlo V. Botteselle^{1*} (PG), Marcelo Godoi¹ (PG), Fábio Z. Galetto^{1,2} (PG), Devender Singh² (PG), Luana Bettanin¹ (IC), Antonio Luiz Braga^{1*} (PQ).

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970, Florianópolis, SC, Brasil.

² Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

*e-mail: gian.botteselle@hotmail.com

Palavras Chave: Diorganocalcogênios, Microondas, CuO nano.

Introdução

Compostos diorganocalcogênios, em especial disselenetos e diteluretos de diarila, têm desenvolvido um importante papel como reagentes e intermediários sintéticos na construção de compostos organocalcogênicos de interesse.¹ Isto deve-se principalmente pela capacidade destes compostos, reagirem em diferentes condições, como eletrófilos, nucleófilos ou ainda em reações radiculares.¹ Além disto, eles apresentam importantes atividades biológicas, tais como antioxidantes e antitumorais.²

Recentemente nosso grupo de pesquisa desenvolveu um novo método para a síntese de dicalcogenetos de diarila, a partir de haletos arílicos e selênio ou telúrio elementar através de uma reação de acoplamento catalisada por CuO nano.³

Visando um aperfeiçoamento sintético para esta metodologia, descrevemos neste trabalho os resultados obtidos na avaliação desta reação de acoplamento, sob irradiação de microondas.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi estudada a condição reacional ideal para a síntese do disseleneto de difenila **2**, a partir do iodobenzeno **1**, utilizando 10 mol % de CuO nanoparticulado (Tabela 1).

Tabela 1. Estudo da condição reacional.

linha	solvente	base(2.0 equiv)	tempo(min)	rend. ^a (%)
1	DMSO	KOH	10.0	71
2	DMF	KOH	10.0	56
3	THF	KOH	10.0	-
4	DMSO	K ₂ CO ₃	10.0	-
6	DMSO	<i>t</i> -BuOK	10.0	55
7	DMSO	KOH	7.0	70
8	DMSO	KOH	5.0	59

^aRendimento isolado.

Em seguida variou-se a quantidade de CuO nano necessária para a reação de acoplamento (Tabela

2), sendo que o melhor resultado obtido foi quando utilizado 5 mol % do catalisador (Linha 3, Tabela 2)

Tabela 2. Otimização do catalisador.

linha	catalisador (mol %)	rendimento ^a (%)
1	CuO nano (1.0)	10
2	CuO nano (2.5)	31
3	CuO nano (5.0)	69
4	CuO nano (10.0)	70

^a Rendimento isolado.

Por fim, esta nova metodologia foi estendida para a síntese de diferentes disselenetos e diteluretos de diarila (Figura 1).

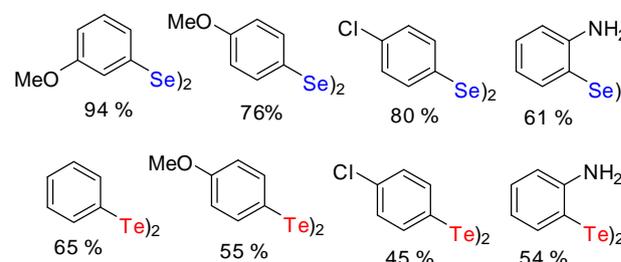


Figura 1. Disselenetos e diteluretos de diarila.

Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia simples e eficiente para a síntese de disselenetos e diteluretos de diarila. Cabe salientar que o uso de irradiação de microondas trouxe vantagens significativas para este método, uma vez que o tempo reacional e a quantidade de catalisador foram reduzidos em comparação ao método com aquecimento convencional.³

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC, INCT-catálise.

¹ Freudendahl, D. M.; Santoro, S.; Shahzad, S. A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409.

² Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

³ Singh, D.; Deobald, A. M.; Camargo, L. R. S.; Tabarelli, G.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3288.

Síntese e Caracterização Estrutural de um Novo Brometo de Te(IV)

Gleison Antônio Casagrande^a (PQ), Simone Delezuq Inglez^a (PQ), Rozanna M. Muzzi^a (PQ), Ivan Ramires^a (PQ) e Ernesto Schulz Lang^b (PQ) . gleisoncasagrande@ufgd.edu.br

a) Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular – FACET, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD; Dourados-MS, Brasil.

b) Laboratório de Materiais Inorgânicos –LMI, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

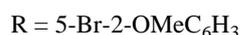
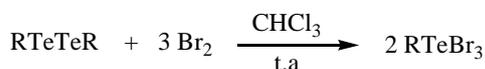
Palavras Chave: Telúrio, Difração de Raios-X, Haletos de Te(IV)

Introdução

Haletos de Telúrio(IV) são espécies altamente reativas que apresentam interessantes características estruturais quando avaliados estruturalmente no estado sólido [1]. Recentemente, foi relatado na literatura, que estas espécies podem se organizar como estruturas monoméricas, poliméricas bem como estruturas supramoleculares formadas por ligações secundárias Te...X presentes no estado sólido [2-3]. Neste trabalho relatamos a síntese e a caracterização estrutural de um novo brometo de Te(IV).

Resultados e Discussão

O ditelureto de partida foi preparado de acordo com o método descrito na literatura [4]. O Brometo de Te(IV) foi sintetizado de acordo com o esquema abaixo:



Cristais apropriados para análise por difração de Raios-X foram obtidos pela recristalização do produto obtido em ácido acético glacial. A tabela 1. resume os dados da coleta e ciclos do refinamento para solução da estrutura cristalina e molecular do composto.

Tabela 1.

Fórmula Molecular	C ₇ H ₆ Br ₄ O ₁ Te ₁
Massa Molecular (g/Mol)	442,69
Sistema Cristalino/Grupo espacial	Monoclínico/P21/c
a (Å)	7,3339(3)
b (Å)	7,6920(3)
c (Å)	22,4435(9)
Integralidade da medida	99,8%
Índices R finais [$>2\theta(I)$]	$R_1 = 0,036$ $wR_2 = 0,098$
Índice final todos os dados	$R_1 = 0,0601$ $wR_2 = 0,1193$

A figura 1. Ilustra a estrutura cristalina e molecular do composto determinada pela difração de raios-X.

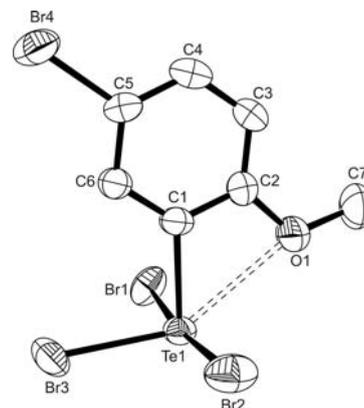


Figura 1. Estrutura cristalina do Brometo de Te(IV) enfatizando a ligação secundária intramolecular Te...O de 2,796(5) Å.

Ligações secundárias do tipo Te...O foram recentemente relatadas na literatura[5]. Uma ligação secundária intermolecular Te...Br#1 de 3,57(3)Å é responsável pela formação de um arranjo dimérico presente no estado sólido para este composto.

Conclusões

Um novo Brometo de Te(IV) foi preparado e caracterizado por difração de raios-X. A avaliação estrutural no estado sólido revelou a presença de uma ligação secundária intramolecular Te...O, e intermolecular Te...Br que aparecem completando a esfera de coordenação octaédrica do átomo de Te(IV).

Agradecimentos

FUNDECT (Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul) e ao CNPq.

[1] Alcock, N.W.; Harrison, W.D.; *Inorg. Chem.* **1984** 869-872.

[2] Lang, E.S.; Ledesma, G.N.; Abran, U.; *J. Organomet. Chem.*; **2004** (689) 2092.

[3] Casagrande, G.A.; Lemos, S.S.; Oliveira, G.M; et all, *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2006** 958-964.

[4] Petragnani, N.; *Tellurium in Organic Synthesis*, **1994** Academic Press; San Diego CA.

[5] Oliveira, G.M.; Faoro, E.; Lang, E.S.; *Inorg. Chem.* **2009** (48) 4607-4609.

Síntese e Caracterização Estrutural de um Novo Cluster Apresentando Unidades Centrais Hg–Te.

Anderson Cândia^a (IC), Givago Prado Percim^a (IC), Máisy I. P. R. Modesto^a (IC), Ana Karina Fidalgo^a (IC), Lucas Pizzuti^a (PQ), Eduardo J. de Arruda^a (PQ), Cristiano Raminelli^a (PQ) e Gleison Antônio Casagrande^a (PQ) e Ernesto S. Lang (PQ)^b. gleisoncasagrande@ufgd.edu.br

a) Laboratório de Síntese e Caracterização Molecular – FACET, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD; Dourados-MS, Brasil.

b) Laboratório de Materiais Inorgânicos – LMI, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM – RS;

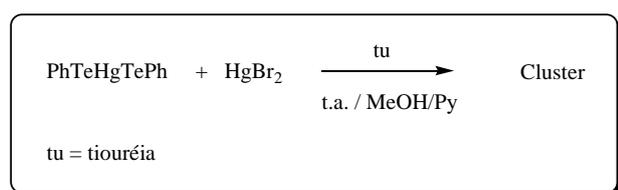
Palavras Chave: Telúrio, Difração de Raios-X, Clusters

Introdução

Clusters e nano-clusters contendo átomos de calcogênios ligados diretamente a metais do grupo 12, apresentam grande interesse e aplicabilidade sob o aspecto da química dos materiais funcionais [1]. Relatos a respeito de aplicações tecnológicas de Teluretos metálicos do tipo MTe (M = Metais do Grupo 12) exibindo fotoluminescência na janela do infravermelho, foram relatadas por Kelly e colaboradores [2]. Precedentes registrados na literatura, revelaram que clusters contendo unidades centrais HgTe podem ser considerados precursores sintéticos de materiais considerados semicondutores [3]. Neste trabalho, apresentamos a síntese e a caracterização estrutural por difração de Raios-X, de um novo cluster derivado do difenilditelureto de Mercúrio.

Resultados e Discussão

O cluster foi sintetizado conforme esquema reacional abaixo:



Os dados relacionados à coleta de intensidades e ciclos de refinamentos obtidos na resolução da estrutura cristalina e molecular do cluster estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1.

Fórmula molecular	$\text{C}_{87}\text{H}_{75}\text{Br}_2\text{Hg}_8\text{N}_3\text{STe}_{12}$
Massa Molecular (g/Mol)	4410.39
Sistema cristalino/ grupo espacial	Monoclínico / P21/c
a (Å)	29,5202(2)
b (Å)	13,95040(10)
c (Å)	27,2233(2)
β (°)	112,1280(10)
Índice final R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0488, wR2 = 0,0798
Índice R (Todos os dados)	R1 = 0,0889, wR2 = 0,0889

A figura 1. ilustra a estrutura cristalina e molecular do Cluster obtido.

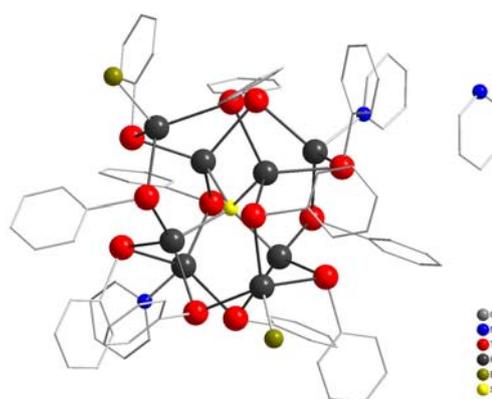


Figura 1. Cluster contendo unidades centrais Hg–Te.

O cluster caracterizado configura-se como um novo exemplo de molécula de alto peso molecular contendo unidades centrais Hg–Te. Clusters similares ao apresentado neste trabalho, e relatados na literatura, enfatizam a grande importância de moléculas desta natureza para o campo dos materiais funcionais [1,3].

Conclusões

Um novo cluster derivado do difenilditelureto de mercúrio foi sintetizado e caracterizado por difração de raios-X em monocristal. A presença de unidades Hg–Te na parte central do núcleo desta molécula, sugere um grande potencial aplicativo deste cluster como precursor de materiais do tipo HgTe.

Agradecimentos

FUNDECT (Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul) e ao CNPq.

[1] Casagrande G. A.; Horner M.; Lang E. S.; et al *Inorganica Chimica Acta* **2007** (360) 1776-1779 .

[2] Kelly, M.S.; Stirner, T.; O'Neil, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006** (128) 7087-7090.

[3] Solviev, V.N.; Eichhofer A.; Fenske, D.; Banin, U.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001** (123) 2354.

Síntese de Selenoacetilenos a partir de Disselenetos de Diorganoíla e Acetilenos Terminais Catalisada por Óxido de Cobre Nanoparticulado

Marcelo Godoi¹ (PG),* Greice Tabarelli¹ (PG), Tiago Elias Frizon¹ (PG), Eduardo W. Ricardo¹ (IC), Ina Araujo Oestrem¹ (IC), Antonio Luiz Braga¹ (PQ)

¹ Laboratório de Síntese de Substâncias Quirais de Selênio, CFM, UFSC, Florianópolis – Santa Catarina, Brasil.

* cabeloqmc@gmail.com

Palavras Chave: Selenoacetilenos, Alquinilação, Óxido de Cobre Nanoparticulado

Introdução

Selenoacetilenos são uma importante classe de compostos orgânicos os quais vêm apresentando grande notoriedade, especialmente em Síntese Orgânica. Esses compostos são também intermediários comuns em muitas reações, tais como hidrohlogenação¹ e hidroboração.²

Muitos métodos têm sido descritos na literatura para a síntese de selenoacetilenos, entretanto alguns deles requerem delicadas condições reacionais ou quantidade estequiométrica de sais de cobre.³

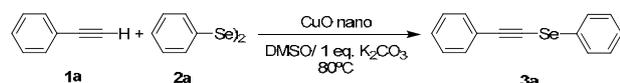
Por outro lado, reações catalisadas por compostos nanoparticulados vem atraindo grande interesse, principalmente do ponto de vista ambiental, uma vez que estes catalisadores podem ser recuperados e reutilizados.⁴

No presente trabalho, reportamos a síntese de selenoacetilenos, usando acetilenos terminais e disselenetos de organoíla catalisada por CuO nanoparticulado.

Resultados e Discussão

Primeiramente foram otimizadas as quantidades ideais de CuO nano e o tempo reacional (Tabela 1).

Tabela 1. Quantidade de CuO_{nano} e tempo reacional.

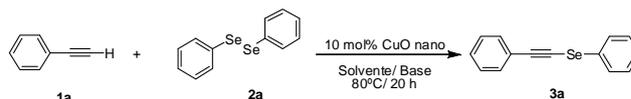


#	CuO _{nano} (mol%)	Tempo (h)	Rend ^a (%)
1	1	20	32
2	2	20	45
3	5	20	63
4	10	20	80
5	10	20	77 ^b
6	10	10	51
7	20	20	82
8	10	40	79

^a Rendimento isolado. ^b Reação sobre atmosfera inerte.

Após estabelecer a melhor condição de catalisador e do tempo (Tabela 1, # 4), variaram-se as bases bem como os solventes (Tabela 2).

Tabela 2. Efeitos da Base e do Solvente na reação.



#	Base	Solvente	Rend ^a (%)
1	K ₂ CO ₃	DMSO	80
2	K ₂ CO ₃	DMSO	80 ^b
3	Cs ₂ CO ₃	DMSO	23
4	Na ₂ CO ₃	DMSO	65
5	KOH	DMSO	32
6	-	DMSO	traços
7	K ₂ CO ₃	DMF	69
8	K ₂ CO ₃	THF	30
9	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN	51

^a Rendimento isolado. ^b 2Eq de base.

Tendo estabelecido as melhores condições da reação (Tabela 2, #1), partiu-se para a síntese de diferentes selenoacetilenos (Figura 1).

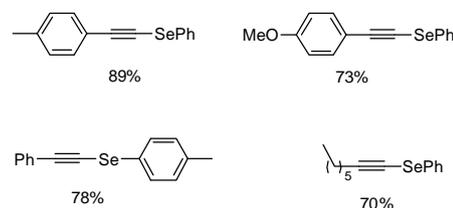


Figura 1. Selenoacetilenos

Conclusões

Diferentes selenoacetilenos foram sintetizados utilizando CuO nanoparticulado como catalisador, levando aos correspondentes produtos em rendimentos satisfatórios. Cabe salientar que esses catalisadores podem ser facilmente recuperados e reutilizados.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC e INCT-catálise

¹ Comasseto, J. V.; Menezes, P. H.; Stefani, H. A.; Zeni, G.; Braga, A. L. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 9687.

² Yang, D. Y.; Huang, X. J. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *543*, 165.

³ a) Magriotis, P. A.; Brown, J. T.; Scott, M. E. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5047. b) Braga, A. L.; et al. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 393.

⁴ a) Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Godoi, M.; Rodrigues, O. E.; D. Braga, A. L. *Green Chem.* **2010**, *45*, 4776. b) Singh, D.; Alberto E.E.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1521.

Síntese de Seleno-derivados da Prolina como potenciais miméticos da Glutathiona-Peroxidase

Gustavo P. Silveira^{1*} (PQ), Rômulo F. S. Canto¹ (PG), Tiago Frizon¹ (PG) e Antonio L. Braga^{1*} (PQ)

¹ LabSelen – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis/SC

albraga@gmc.ufsc.br, gpsilveira@hotmail.com

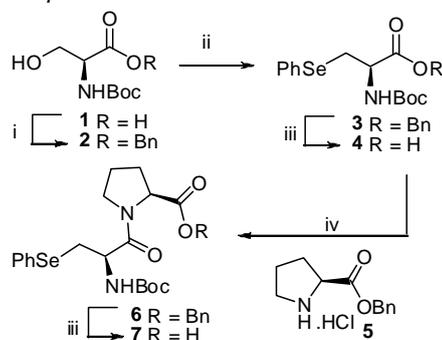
Palavras Chave: prolina, seleno peptídeo, seleno aminoácido, glutathiona peroxidase.

Introdução

Aminoácidos e peptídeos organocalcogenados vêm se mostrando como promissores agentes miméticos da enzima Glutathiona Peroxidase (GPx). Recentemente, nosso grupo de pesquisa apresentou a síntese de uma série de novos seleno e diseleno derivados de aminoácidos. Estes foram capazes de promover a redução catalítica de H₂O₂ à água às custas da oxidação de tióis em velocidades superiores ao já conhecido mimético de GPx PhSeSePh.¹ Inúmeros produtos naturais contendo em sua estrutura o anel pirrolidina apresentam atividade biológica significativa sendo em alguns utilizados como agentes terapêuticos.² Assim, neste trabalho apresenta-se a síntese de novos seleno derivados da prolina como potenciais miméticos de GPx.

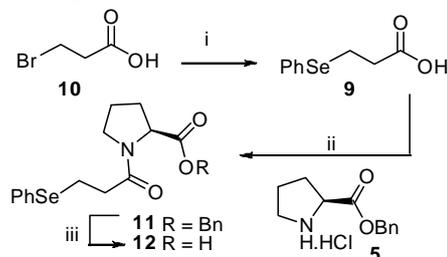
Resultados e Discussão

Reação entre o *N*-Boc-Serina **1** com brometo de benzila na presença de carbonato de cério³ levou a formação do benzil aminoácido **2** em 99% de rendimento. Por sua vez, a fenil-selênio serina **3** foi preparada pela reação do derivado de aminoácido **2** com cloreto de mesila, em THF anidro, na presença de Et₃N como base a temperatura ambiente. Após 30 minutos de reação, o mesil intermediário formado⁴ foi deixado reagir com uma solução previamente preparada por PhSeSePh e borohidreto de sódio em THF/etanol para gerar a fenil-selênio benzil serina **3** em 75% de rendimento considerando-se as duas etapas. Hidrogenação catalítica do derivado de aminoácido **3** utilizando-se Pd-C 10% como catalisador, a 150 psi, por 12 horas a temperatura ambiente levou a fenil selênio cistina **4** em 90 % de rendimento. O seleno aminoácido **4** foi então acoplado a benzil prolina **5** utilizando-se EDC, DMAP, em 70% de rendimento, fornecendo o dipeptídeo **6**. Finalmente, hidrogenação do seleno derivado protegido **6** nas mesmas condições descritas acima levou a seleno-prolina-serina **7** desejada (Esquema 1).



Esquema 1. *i)* BnBr, CsCO₃, MeOH/DMF, t.a., 12h, 99%; *ii)* MsCl, Et₃N, THF, 0°C - t.a. 0,5h; Ph₂Se₂, NaBH₄/EtOH, THF, t.a., 24h, 78%; *iii)* H₂ (150 psi), Pd-C 10%, MeOH, t.a., 12h, 98%; *iv)* EDC, DMAP, NMM, DCM, 75%.

Por sua vez, o seleneto ácido **9** foi diretamente obtido pela reação entre o ácido 3-bromo-propiónico (**10**) e disseleneto de difenila em 65% de rendimento. Por conseguinte, o derivado **9** foi acoplado com a benzil prolina **5** e hidrogenada ao respectivo ácido **12**, sendo obtida em 45% de rendimento global (Esquema 2).



Esquema 2. *i)* Ph₂Se₂, NaBH₄/EtOH, t.a, 12h, 65%;; *ii)* EDC, DMAP, NMM, DCM, r.t., 24h, 75%;; *iii)* H₂ (150 psi), Pd-C 10%, MeOH, t.a., 12h, 93%.

Conclusões

Foi apresentado a síntese de dipeptídeos derivados da prolina **7** e **12** a partir de uma rota sintética otimizada a qual permite a obtenção destes compostos em 57% e 45% de rendimento global, respectivamente. Estudos da atividade catalítica como miméticos da enzima GPx para estes compostos estão em andamento no nosso grupo de pesquisa.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCT-catálise, UFSC

¹ Boto, A., Hernández, R.; León, Y., Suárez, E. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7796

² Alberto, E. E.; Braga, A. L. et al. *J. Org. Chem.* **2009**, 4211.

³ a. Carpino, L. A. et al. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6171; b. Timothy L. Macdonald, T. M. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3401.

⁴ Braga, A. L.; Taube, P. S.; Galetto, F. Z. et al. *Synthesis* **2010**, *18*, 3131.

Eficiente Síntese “One-Pot” de Disselenetos e Diteluretos partindo de Halletos, CuO nanoestruturado, Se⁰ ou Te⁰ e Base.

Antonio L. Braga^{2*}(PQ), Oscar E. D. Rodrigues^{1*}(PQ), Devender Singh¹(PG), Josimar Vargas¹(PG), Anna M. Deobald¹(PG), Leandro R. S. Camargo¹(PG), Greice Tabarelli²(PG), Raquel M. da Rosa¹(IC).

¹ Laboratório de Síntese de Substâncias de Selênio Bioativas -CCNE-UFSM –Santa Maria –RS -Brazil

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

e-mail: albraga@qmc.ufsc.br, rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: Diorganocalcogênios, Nanoestrutura, Selênio.

Introdução

Os compostos diorganocalcogênios tem recebido grande destaque nas últimas décadas devido a sua aplicação como reagentes e intermediários em síntese orgânica.^{1,2} Estes, possuem também notável importância biológica por apresentarem atividade antioxidante e antitumoral.³

A utilização de nanoestruturas metálicas como catalisador é uma área de grande investigação em síntese.⁴ Estes catalisadores em nanoescala se mostram eficientes, pois apresentam, entre outros fatores, uma vasta superfície de contato. Neste contexto destacamos o CuO nano que vem sendo empregado como catalisador em diversas metodologias.⁵

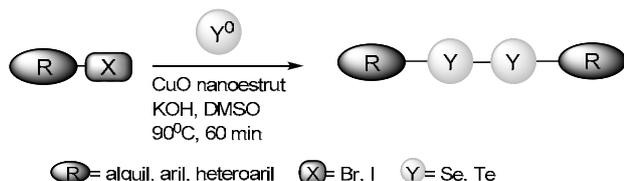
Neste trabalho apresentamos uma nova e eficiente metodologia para preparação de disselenetos e diteluretos simétricos de alquila e arila usando CuO nanoestruturado como catalisador, com bons rendimentos.

Resultados e Discussão

Através de um síntese “one-pot” empregando 4-iodotolueno, 10 mol% de CuO nano, 2 eq Se⁰, 2eq de KOH, DMSO e temperatura de 90°C levou-se a formação do respectivo disseleneto com 96% de rendimento em um tempo reacional de 60 minutos.

A metodologia foi estendida para outros substratos, levando a obtenção de uma variedade de disselenetos e diteluretos como apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Síntese “one-pot”. de diorganocalcogenetos.



Reação	R	X	Y	Rendimento (%)
1	Ph	I	Se	96
2	4-ClC ₆ H ₅	I	Se	89
3	4-MeC ₆ H ₅	Br	Se	71
4	C ₇ H ₁₅	I	Se	96
5	Ph	Br	Te	86
6	4-ClC ₆ H ₅	I	Te	90
7	2-HOC ₆ H ₅	I	Te	86
8	C ₇ H ₁₅	I	Te	84

Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos uma rota sintética eficiente para a síntese de uma gama de diorganocalcogenetos usando CuO nanoestruturado. Os produtos foram obtidos em elevados rendimentos e num curto intervalo de tempo.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS

¹ Paulmier, C. Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis; Pergamon Press: Oxford, 1986.

² Freudendahl, D. M.; Santoro, S.; Shahzad, S. A.; Santi, C.; Wirth, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8409.

³ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

⁴ (a) Su, F.-Z.; Liu, Y.-M.; Wang, L.-C.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 334. (b) Uozumi, Y.; Nakao, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 194. (c) Hou, Z.; Theyssen, N.; Brinkmann, A.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1346.

⁵ Reddy, V. P.; Kokkerala Swapna, A. V. K.; Rao, K. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 951.

Síntese Eficiente de Selenoésteres partindo de Cloretos de Acila com CuO nanoestruturado em Líquido Iônico

Antonio L. Braga^{2*}(PQ), Oscar E. D. Rodrigues^{1*}(PQ), Luciano Dornelles¹(PQ), Josimar Vargas¹(PG), Devender Singh¹(PG), Senthil Narayanaperumal¹(PG), Marcelo Godoi²(PG), Kashif Gul¹(PG), Bruna S. Martins¹(PG).

¹Laboratório de Síntese de Substâncias de Selênio Bioativas -CCNE-UFSM –Santa Maria –RS -Brazil

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

e-mail: albraga@qmc.ufsc.br, rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: Selenoésteres, Compostos Nanoestruturados, Líquidos Iônicos

Introdução

Compostos de selênio e organoselênio tem atraído atenção devido suas propriedades como antioxidante e antitumoral.¹

Selenoésteres, por sua vez, são importantes intermediários para uma série de transformações e ganha destaque na síntese de novos materiais moleculares, como supercondutores e cristais líquidos.²

O uso de compostos nanoestruturados como catalisadores em síntese está sendo uma estratégia amplamente usada, com diversas aplicações encontradas na literatura.³ Isto devido sua ampla superfície de contato e estrutura morfológica reativa.⁴

Neste trabalho, reportamos a síntese de selenoésteres usando cloretos de acila catalisada por CuO nanoestruturado em líquido iônico, que pode ser reutilizado.⁵

Resultados e Discussão

As condições reacionais foram otimizadas usando cloreto de *para*-metil benzoila e disseleneto de difenila. A melhor condição encontrada foi utilizando 5 mol% de CuO nano, 2eq de Cs₂CO₃, BMIM-PF₆ com temperatura de 80°C. O rendimento foi de 91% e o tempo reacional de 60 minutos.

Após concluída a otimização passamos a verificar o escopo da reação variando exemplos para obtenção dos diferentes selenoésteres (Tabela 1).

Tabela 1. Síntese dos diferentes Selenoésteres.



Reação	R	R ¹	Rend.(%) ^a
1	2-CIPh	Ph	83
2	4-BrPh	Ph	84
3	CH ₂ Ph	Ph	72
4	Ph	4-CIPh	80
5	Ph	4-OMe	86
6	PhCH ₂ O	Ph	79

^aTodos os rendimentos foram determinados por CG.

Cabe ressaltar ainda que tanto o catalisador como o líquido iônico foram recuperados e reutilizados por mais três vezes. Os rendimentos variaram entre 90% (primeiro uso) e 74% (quando foi usado pela quarta vez).

Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos um método eficiente para a preparação de selenoésteres. Além de fornecer produtos com rendimentos satisfatórios, a metodologia não agride o meio ambiente, uma vez que tanto o catalisador quanto o líquido iônico podem ser reciclados e reutilizados.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS.

¹ D.L. Klayman, H. H. Günter, *Organoselenium Compounds: Their Chemistry Biology* : Wiley-Interscience. New York.1973; R.Cristiano, E.Westphal, I. H. Bechtold;

² Bortoluzzi, A. J.; Gallardo, H. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2851.

³ (a) Reddy, V. P.; Kumar, A. V.; Swapna, K.; Rao, K. R. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 951. (b) Polshettiwar, V.; Baruwati, B.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2009**, 1837.

⁴ Karimi, B.; Abedi, S.; Clark, J. H.; Budarin, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4776.

⁵ Singh, D.; Narayanaperumal, S.; Gul,K.; Godoi, M.; Rodrigues,O. E.; D. Braga, A. L. *Green Chem.* **2010**, *45*, 4776.

Atividade Antimicrobiana de Selenetos Vinílicos frente à Bactéria *Listeria monocytogenes*.

Júlia C. Goldbeck (PG),¹ Lóren C. Gonçalves (PG),² Francine N. Victoria (PG),¹ Raquel G. Jacob (PQ),² Gelson Perin (PQ),² Diego Alves (PQ),² Wladimir P. da Silva (PQ),¹ Amanda S. da Motta (PQ),¹ Eder J. Lenardão (PQ)^{1*}

lenardao@ufpel.edu.br

¹ Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial – Laboratório de Microbiologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Cx Postal 354, CEP: 96010-900, Pelotas –RS. ² Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Selênio, *Listeria monocytogenes*.

Introdução

A importância da *Listeria monocytogenes* para a saúde pública está no fato dela causar uma severa infecção em humanos e nos animais caracterizada por meningite, septicemia ou aborto. Vários surtos da enfermidade têm sido descritos pelo mundo. Na Europa e nos EUA diversos surtos de listeriose foram atribuídos ao consumo de leite pasteurizado e produtos de laticínio, vegetais crus e queijos de alta umidade¹.

Nas últimas décadas o interesse pelos compostos orgânicos de selênio vem aumentando devido as possibilidades de desenvolvimento de novas moléculas e ao seu espectro de atividade biológica.² Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial antimicrobiano de selenetos vinílicos frente à *Listeria monocytogenes* (ATCC 7644).

Resultados e Discussão

A síntese do seleneto vinílico **3** foi realizada conforme a reação da Figura 1, utilizando-se um sistema catalítico de CuI/Zn em glicerol (Figura 1).

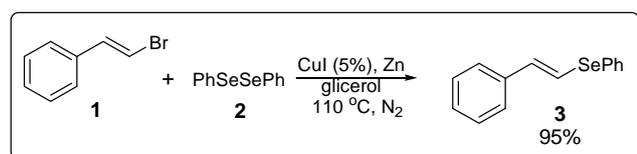


Figura 1. Síntese do seleneto vinílico **3**.

A atividade antimicrobiana dos compostos foi avaliada seguindo o protocolo NCCLS (2003)³ com algumas adaptações. Foram testadas três concentrações do produto **3** (10, 5, 2,5mM), em triplicata (Tabela 1).

Tabela 1. Halos de inibição do composto **1** em diferentes concentrações.

Concentração (mM)	10	5	2,5
Halo de inibição (mm)*	10	10	10

*Média dos halos de inibição.

A presença dos halos de inibição indica que este produto possui potencial como agente antimicrobiano, onde estudos posteriores serão realizados utilizando outras bactérias patogênicas para alimentos, tais como, *Staphylococcus aureus* e *Salmonella* spp. Também serão avaliadas outras concentrações do produto, a fim de determinar a concentração inibitória mínima deste. Adicionalmente, será estudado o potencial antimicrobiano de selenetos vinílicos com substituintes doadores e receptores de elétrons. A Figura 2 mostra o halo de inibição do produto **3** na concentração de 10 mM.



Figura 2. Halo de inibição da concentração 10 mM.

Conclusões

Os resultados de atividade antimicrobiana, embora prévios, demonstram que o (*E*)-fenilselênioestireno possui potencial como agente antimicrobiano frente a *Listeria monocytogenes*.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Tobia, M.B.; Mengoni, G. B.; Pelion, H.S. *Rev. Arg. Microbiol.*, Buenos Aires, v.29, p.109, **1997**.

² Savegnago, L.; Jesse, C. R.; Moro, A.; Borges, V. C.; Santos, F. W.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Pharmacol. Biochem. Behav.* **2006**, 83, 221.

³ National Committee for Clinical Laboratory Standards. Performance Standard for Antimicrobial Disk Susceptibility Test. Approved Standard – 8th ed. Document M2-A8, v.23, n.1, **2003**.

Síntese de 4-Carbosselenoato Tiazolinas Quirais com Propriedades LC

Aloir A. Merlo* (PQ), Paulo H. Schneider (PQ), Juliana M. F. M. Schneider (PG)

e-mail para: aloir@iq.ufrgs.br, juliana@iq.ufrgs.br

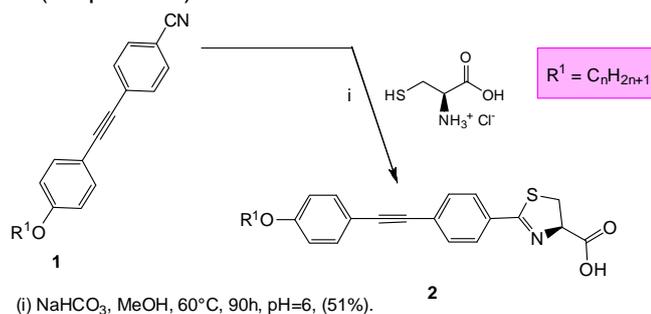
Palavras Chave: tiazolinas, selenoésteres, cristais líquidos.

Introdução

Heterociclos tiazolínicos podem proporcionar uma interessante possibilidade para o estudo de comportamento líquido-cristalino, por possuírem grande potencial de derivatização, inserção de substituintes e um carbono assimétrico que poderia gerar um comportamento mesomórfico diferenciado. Apesar de serem pouquíssimo difundidos no campo da ciência de materiais, uma escolha adequada de uma estratégia química para inclusão de substituintes nos carbonos C-2 e C-4 desse anel permitiria a preparação de novos materiais com propriedades líquido cristalinas (LC)¹. A química de compostos organoselênio tem tido grandes avanços nas últimas décadas, devido às suas propriedades únicas². Os selenoésteres, em particular, desenvolvem um papel importante na síntese orgânica sendo usados como intermediários chave em várias transformações³. No entanto, são raros os exemplos em que compostos organoselênio, especialmente selenoésteres, são encontrados como materiais líquido cristalinos⁴, apesar de suas promissoras propriedades nessa área. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é apresentar o planejamento e síntese de uma nova classe de selenoésteres líquido-cristalinos quirais contendo o heterociclo 2-tiazolínico (**3**) bem como investigar seu comportamento mesomórfico.

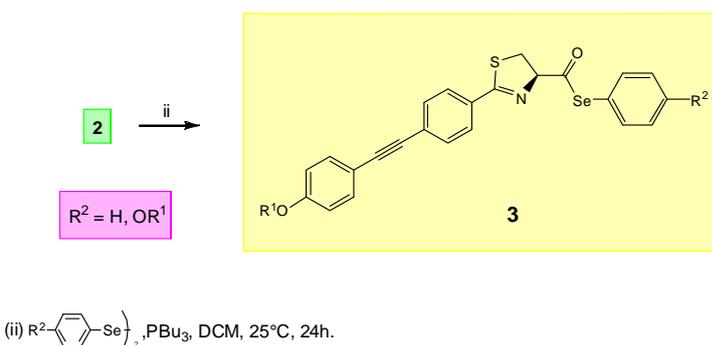
Resultados e Discussão

Os derivados tiazolínicos propostos serão preparados através da estratégia geral de aumento da anisotropia geométrica, via conexão de asas moleculares (substituintes) nas posições 2 e 4 do anel heterocíclico. Ela começa com a obtenção de tolano nitrilas **1**, seguida da ciclização dessas com a L-cisteína gerando a classe de tiazolinas **2** (Esquema 1).



Esquema 1

As tiazolinas, por sua vez, podem ser convertidas nos selenoésteres **3**, via reação com os disselenetos de diarilas apropriados e PBU₃ de acordo com o esquema 2.



Esquema 2

Os intermediários **1** e **2** foram sintetizados com bons rendimentos, sendo que para as tolano nitrilas **1**, foi observada a seqüência de fase no aquecimento Cr 76°C N 91,4°C I; e no resfriamento I 88,1°C N 71,3°C (SmA) 60,8°C Cr.^{5,6} Os compostos finais selenoésteres **3** estão em fase de obtenção e purificação, e assim, estudos futuros do comportamento mesomórfico fazem parte de nossos objetivos finais.

Conclusões

Reportamos aqui o planejamento e a síntese acessível de uma nova classe de selenoésteres derivados de heterociclos 2-tiazolínicos com potencial aplicação no campo da ciência de matérias, por possuírem promissor comportamento mesomórfico. Os compostos finais estão em fase de obtenção e purificação, com a exploração de metodologias sintéticas destes visando melhores rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, INCT-CMN, FAPERGS, PROCAD-CAPES

¹ Passo, J. A.; Vilela, G. D.; Schneider, P. H.; Ritter, O. M. S.; Merlo, A. A. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 833-840.

² G. Zeni, D. S. Lüdtkke, R. B. Panatieri, A. L. Braga, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1032

³ M. -L. Bennisar, T. Roca, R. Griera, J. Bosch, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7546.

⁴ *J. Mater. Chem* **2010**, *20*, 715-722.

⁵ Confirmado por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).

⁶ Para o composto **1** com R¹ = C₁₀H₂₁

Síntese Estereosseletiva de O-Glicosídeos 2,3-insaturados promovida por TeCl₄.

Juliano C. R. Freitas*¹ (PG), Antônio A. S. Paulino¹ (IC), Paulo H. Menezes¹ (PQ)

julianocrufino@yahoo.com.br

¹Laboratório de Orgânica Aplicada, Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE, Recife-PE.

Palavras Chave: O-Glicosídeos 2,3-insaturados, Tetracloreto de telúrio, Rearranjo de Ferrier.

Introdução

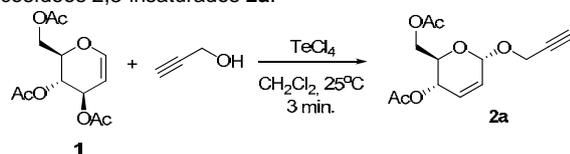
Atualmente, diversos ácidos de Lewis (BF₃.Et₂O, SnCl₄, BiCl₃, FeCl₃, entre outros) podem ser utilizados na síntese de glicosídeos. Contudo, estes ácidos apresentam várias limitações que vão desde longos tempos reacionais até baixas estereosseletividade em favor do anômero α. Neste contexto, os tetraletos de telúrio (TeCl₄, TeBr₄ e TeI₄), destacam-se, pois podem atuar como bases ou ácidos de Lewis,¹ devido a ligação Te–X ser parcialmente iônica.

Especificamente, na reação de glicosidação estes compostos agem como ácidos de Lewis promovendo o rearranjo alílico. O fato desses compostos inorgânicos de telúrio apresentarem essa propriedade e da literatura apresentar a aplicação do TeBr₄ na reação de glicosidação,² serviu de motivação para testar a viabilidade do uso do TeCl₄ na preparação dos O-glicosídeos 2,3-insaturados.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizado um estudo da estereosseletividade *versus* a quantidade do catalisador. Para a síntese do O-glicosídeo 2,3-insaturado **2a**. Para isso foi utilizado o glucal **1** e o álcool propargílico (Tabela 1).

Tabela 1. Influência da quantidade de TeCl₄ na síntese dos glicosídeos 2,3-insaturados **2a**.



	TeCl ₄ (equiv.)	Proporção α:β ^a	Rend. (%) ^b
1	0.4	88:12	90
2	0.2	88:12	91
3	0.08	89:11	92
4	0.05	89:11	92
5	0.02	88:12	92

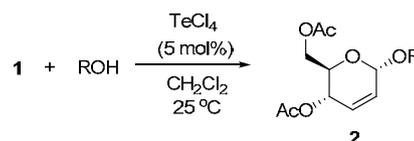
^aProporção anomérica estabelecida por RMN ¹H e confirmada por cromatografia gasosa; ^bProduto isolado.

Na maioria dos casos, observados na tabela 1, a reação de glicosidação apresentou elevados

rendimentos e seletividades. Adicionalmente, não foi observada uma diminuição do rendimento ou da seletividade, quando houve uma redução da quantidade do catalisador.

A metodologia foi então aplicada na síntese de outros glicosídeos 2,3-insaturados a partir dos alcoóis correspondentes. Os compostos desejados foram obtidos de forma mais rápida e estereosseletiva quando comparados com outras metodologias descritas na literatura³ (Tabela 2).

Tabela 2. Síntese de glicosídeos 2,3-insaturados mediada por TeCl₄



	ROH	Tempo (min)	Proporção α:β ^a	Rendimento (%) ^b
1		3	88:12	92
2		20	87:13	90
3	MeOH	20	87:13	90
4	<i>i</i> -PrOH	15	89:11	90
5	<i>t</i> -BuOH	15	91:9	87

Conclusões

Aplicação do TeCl₄, como ácido de Lewis, na reação de glicosidação, levou aos O-glicosídeos 2,3-insaturados em rendimentos elevados, e excelente seletividade para o anômero α. A aplicação da metodologia para a síntese de glicosídeos complexos encontra-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq e CAPES

¹ (a) Narhi, S. M.; Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgren, M.; Inorg. Chem. **2004**, *43*, 3742. (b) Krebs, B.; Ahlers, F.-P.; Adv. Inorg. Chem. **1990**, *35*, 235.

² Freitas, J. C. R.; de Freitas, J. R.; Menezes, P. H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *00*, 1.

³ (a) Naik, P. U.; Nara, S. J.; Harjani, J. R.; Salunkhe, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *234*, 35; (b) Nguetack; J.-F.; Bolitt, V.; Sinou, D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6827.

Síntese One-pot de Imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis via ciclização intramolecular de 2-calcogenolatos imidazólicos

Juliano A. Roehrs¹ (PG) e Gilson Zeni¹ (PQ)*

*gzeni@pq.cnpq.br

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênios, CCNE, UFSM, Santa Maria - Rio Grande do Sul, Brasil.

Palavras Chave: alquinilimidazóis, imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis, calcogenoheterociclos.

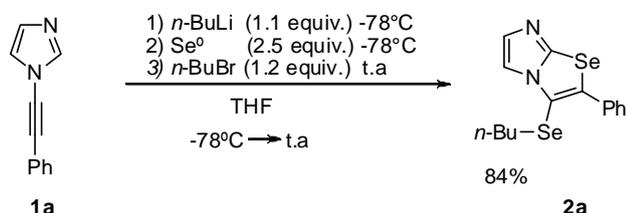
Introdução

Imidazóis são uma importante classe de heterociclos com aplicações em todas as áreas da química.¹ Em particular, bicíclicos imidazólicos, tanto de ocorrência natural ou sintética apresentam uma ampla gama de atividades biológicas e são encontrados em um número relevante de fármacos.² No entanto, muitos sistemas bicíclicos imidazólicos fundidos permanecem pouco explorados.

As metodologias existentes para a síntese de imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis³ fazem uso de várias etapas de reação, altas temperaturas, longo tempo reacional e limitam-se apenas ao uso de enxofre e selênio, não havendo relatos da síntese de imidazo[2,1-*b*]telurazóis. No presente trabalho, relatamos uma nova metodologia para síntese de imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis via ciclização intramolecular de 2-calcogenolatos imidazólicos.

Resultados e Discussão

Inicialmente os estudos foram focados na busca da melhor condição de reação. Para isso, reagiu-se o 1-alquinilimidazol **1a** com *n*-BuLi (1.1 equiv.) em THF, afim, de gerar o ânion 2-lítio-1-alquinilimidazol. O ânion formado foi então capturado com selênio elementar, o qual foi duplamente incorporado ao material de partida através de uma reação de eletrosselenação. O selenolato remanescente foi então capturado com brometo de butila.

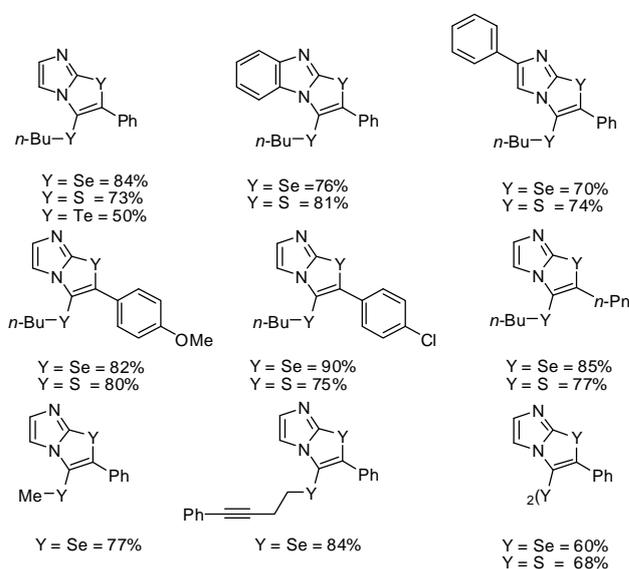


Esquema 1. Otimização das condições de Reação.

Diferentes temperaturas e quantidades de selênio elementar foram testadas. O melhor rendimento foi obtido quando utilizou-se 2,5 equivalentes de selênio, -78°C para a adição do *n*-BuLi e do calcogênio e temperatura ambiente para a adição do brometo de alquila.

Com a condição de reação estabelecida, estendeu-se a metodologia para outros derivados de 1-alquinilimidazóis, diferentes haletos de alquila e também para enxofre e telúrio elementar como fonte de calcogênio (figura 1).

Figura 1. imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis preparados.



Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia one-pot para síntese de imidazo[2,1-*b*]calcogenazóis, por meio de uma eletrosselenação intramolecular de derivados de calcogenolatos imidazólicos, a qual levou aos produtos de ciclização em excelentes rendimentos. Estudos de reatividade bem como avaliação farmacológica e toxicológica dos produtos sintetizados estão em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

FAPERGS (Pronex 10/0005-1), CAPES e CNPq

¹ (a) Grimmett, M. R. *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*; Academic Press: New York, 1997; pp 1-143. (b) Bellina, F.; Caucheruccio, S.; Rossi, R. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4571.

² Thompson, A. M.; Blasser, A.; Anderson, R. F.; Shinde, S. S.; Franzblau, S. G.; Ma, Z.; Denny, W. A.; Palmer, B. D. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 637.

³ Landreau, C.; Deniaud, D.; Meslin, J. C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4912.

Síntese verde de diaril disselenetos com brometos arílicos catalisada por CuO_{nano} em líquido iônico

Devender Singh¹(PG), Eduardo E. Alberto¹(PG), Letiére C. Soares¹(PG), Kashif Gul¹(PG), Luciano Dornelles¹(PQ), Oscar E. D. Rodrigues¹(PQ) e Antonio L. Braga²(PQ).

¹ Laboratório de Síntese de Substâncias de Selênio Bioativas -CCNE-UFSM –Santa Maria –RS -Brazil

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

e-mail: albraga@qmc.ufsc.br, rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: Selênio, CuO, Acoplamento

Introdução

Compostos orgânicos de selênio são, atualmente, alvos de grande interesse em síntese orgânica. Estes compostos oferecem reações quimio-, régio- e estereosseletivas.¹ Além disso, compostos orgânicos de selênio estão envolvidos em muitos processos biológicos.²

A síntese de selenetos arílicos requer reações catalisadas por metais, utilizando solventes polares tóxicos e em alguns casos a presença de ligantes o que aumenta o custo e limita o escopo da reação.³

Por outro lado, a catálise heterogênea em nanoescala oferece uma alta superfície de contato, o que confere a essas estruturas uma alta atividade catalítica.⁸ Somado a isso, nos últimos anos o emprego de líquidos iônicos vem despontando como uma alternativa de meio reacional mais limpa e menos agressiva ao ambiente.

Desta forma, a combinação de nanotecnologia e líquidos iônicos para formação de acoplamentos calcogênio-carbono surge com uma metodologia verde para a síntese desses compostos.

Resultados e Discussão

Utilizando a reação entre 4-bromotolueno e 0,5 equivalentes de disseleneto de difenila como reação padrão avaliou-se vários parâmetros reacionais. Ficou estabelecido como a melhor condição reacional o emprego de BMIM-BF₄, 0,5 mol% de CuO, 2 equivalentes de KOH a temperatura ambiente por 60 minutos. Sob essa condição foi possível obter o respectivo seleneto com rendimento de 82%.

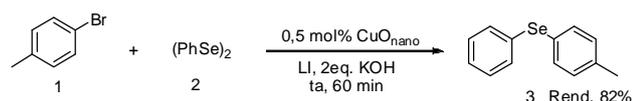
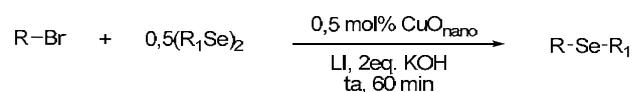


Figura 1. Melhor condição reacional estabelecida.

Após, uma série de brometos arílicos substituídos tanto nas posições *orto* e *para* com grupos doadores e retiradores de elétrons foram testados. De modo geral estes grupos não apresentam efeitos

drásticos na reação, o mesmo foi observado quando empregamos diferentes diaril disselenetos.

Tabela 1. Acoplamentos catalizados por CuO



entrada	R	R1	Rend. ^a
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82%
2	4-OMeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	80%
3	4-CF ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	70%
4	C ₆ H ₅	4-OMeC ₆ H ₄	76%
5	C ₆ H ₅	4-CF ₃ C ₆ H ₄	74%

^a Rendimento referente ao produto isolado puro.

Testes com relação a reciclabilidade do líquido iônico foram realizados, observou-se que o mesmo poderia ser reutilizado mais de três vezes sem que ocorresse perdas significantes em termos de rendimento reacional.

Conclusões

Em conclusão, desenvolvemos uma metodologia simples, eficiente de baixo custo para a síntese de selenetos arílicos utilizando CuO nanoparticulado em líquido iônico como solvente reciclável.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS

¹ (a) D. L. Klayman, and H. H. Günther, *Organoselenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York, 1973; (b) J. T. Rotruck, A. L. Pope, H. E. Ganther, A. B. Swanson, D. G. Hafeman and W. G. Hoekstra, *Science*, **1973**, 179, 588.

² (a) G. Mugeshe and H. Singh, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 347. (b) G. Mugeshe, W. W. Du Mont and H. Sies, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2125; (c) C. W. Nogueira, G. Zeni and J. B. T. Rocha, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 6255.

³ (a) H. Suzuki, H. Abe and A. Osuka, *Chem. Lett.* **1981**, 151; (b) R. K. Gujadhur and D. Venkataruman, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 81.

Estudos de docking molecular de 1-[2-(fenilselanyl)fenil]-4-(prop-1-en-2-il)-1,2,3-triazol em COX-2.

Ignez Caracelli (PQ)¹; J. Zukerman Schpector (PQ)²; Leandro R. S. de Camargo (PG)^{2*}, Anna M. Deobald (PG)³; Márcio W. Paixão (PQ)³; Antonio L. Braga (PQ)⁴.

*leandro.simonq@gmail.com

¹BioMat, Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP, ²LaCrEMM, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, ³Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, ⁴LabSelen, Departamento de Química UFSC, Florianópolis, SC,

Palavras Chave: docking, COX-2, interações π

Introdução

A enzima COX-2 é induzida em resposta a estímulos pró-inflamatórios, e sua expressão está ausente ou baixa em pessoas saudáveis, daí a importância de sua inibição.¹ Interessante notar que a maioria dos inibidores de COX-2 têm uma característica comum estrutural, ou seja, um anel de cinco membros central, pirazol (Celebrex®), 3,4-diidrofurano-2-ona (Vioxx®) e 1,2-oxazol (Bextra®). Mais ainda, a maior parte dos esforços têm sido direcionados para a síntese e estudo de compostos heterocíclicos diaril vicinal substituídos. Neste trabalho apresentamos os estudos de docking do composto do título (ligante 771), 1,4 substituído, e a comparação com o SC-558.²

Resultados e Discussão

Na Figura 1, apresenta-se o sítio ativo de COX-2, com os aminoácidos mais representativos, com o ligante cristalográfico e o resultado de docking para o ligante 771. O posicionamento do ligante no sítio envolve uma série de interações intermoleculares como as apresentadas nas Figuras 2 e 3.

O escore obtido para a conformação/orientação

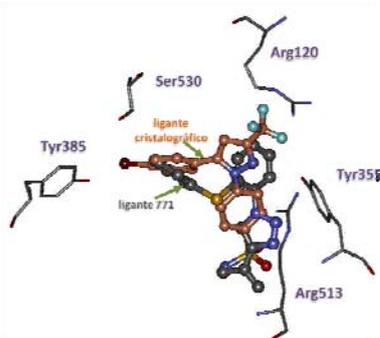


Figura 1. Sítio ativo de COX-2, ligante cristalográfico e ligante 771.

selecionada foi de 62,77 kcal/mol. Quando foi adicionado um átomo de cloro na posição *para* no anel ligado ao átomo de selênio, o escore aumentou para 68,10 kcal/mol. Esse escore é comparável ao do fármaco Vioxx® submetido às mesmas condições de cálculo. Os resultados mostram que

em todos os casos o anel triazol encontra-se na mesma posição mantido nela por ligações C-H \cdots π .

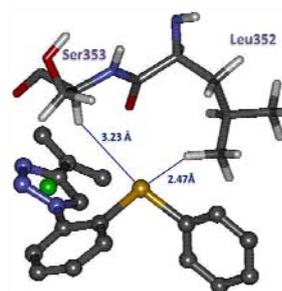


Figura 2. Interações do átomo de Se com a Ser353 e Leu352.

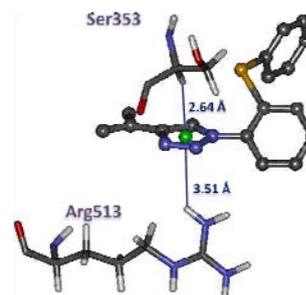


Figura 3. Interações do triazol com Arg513 e Ser353.

Conclusões

Este composto tem potencial para atuar como inibidor de COX-2 e para aumentar a sua possível atividade inibitória sugere-se a colocação de substituintes retiradores de elétrons (Cl, F) na posição *para* do anel arila ligado ao Se. Os resultados fazem destes compostos uma nova classe de interessantes modelos para o desenho de mais potentes e seletivos inibidores de COX-2.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq (472237/2008-0 IC, 551519/2010-0 LRSdeC); CAPES (Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009)

¹Smith, W.L. e Langenbach, R. *J Clin Invest.* **2001**, *107*,1491.

²Kurumbail, R.G.; Stevens, A.M.; Gierse, J.K.; McDonald, J. J.; Stegeman, R.A.; Pak, J.P.; Gildehaus, D.; Miyashiro, J.M.; Penning, T.D.; Seibert, K.; Isakson, P.C.; Stallings, W.S. *Nature* **1996**, *384*, 644.

Síntese de novos Nanocabos Carbono-Selênio

Oscar E. D. Rodrigues^{1*}(PQ), Antonio L. Braga²(PQ), Luciano Dornelles¹(PQ), Letiére C. Soares¹(PG), Diego de Souza¹(PG), Rafaella Oliveira do Nascimento³, Antonio Gomes Souza Filho⁴, Josué Mendes Filho⁴.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

³ Instituto de Química da Unicamp – SP - Brasil

⁴ Instituto de Física da Universidade Federal do Ceará - Brasil

e-mail: rodriguesoed@smail.ufsm.br

Palavras Chave: Nanotubos de Carbono, Nanofios de selênio

Introdução

A manipulação química de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT), especialmente a funcionalização de suas paredes laterais, tem sido uma área de fundamental interesse. Nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) abriu a caixa de pandora para novos dispositivos eletrônicos nanoestruturados.¹

Adicionalmente, selênio exibe uma combinação única de muitas propriedades interessantes² como um relativo baixo ponto de fusão (~217 °C), alta fotocondutividade ($8 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$), piezoelectricidade, resposta ótica não-linear¹⁰ e uma alta flexibilidade de reação com um número de compostos químicos que permitem a obtenção de uma vasta classe de compostos de selênio como ZnSe e CdSe. Neste contexto, a preparação de novos sistemas híbridos empregando nanoestruturas de selênio unidimensional (Se-1D) e nanotubos de carbono podem oferecer um sistema altamente interessante para aplicações tecnológicas. Em uma publicação anterior desenvolvida por nosso grupo,³ foram preparados nanocabos híbridos compostos de nanotubos de carbono e nanofios de selênio, empregando espécies iônicas de nanotubos, permitindo uma interação covalente entre SWNT e Se-nanofios.

Resultados e Discussão

Visando explorar as possíveis rotas para promover a interação entre selênio e nanotubos de carbono – buscando a formação de novos nanomateriais híbridos – foi realizada uma nova estratégia sintética, realizando o crescimento de nanofios de selênio empregando nanotubos de carbono HipCO como suporte físico. O material resultante foi caracterizado empregando espectroscopia Raman e por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados mostraram que o novo sistema híbrido é composto por nanotubos de carbono recobertos por

uma camada helicoidal de nanofios de selênio, formando um novo HipCo-SeNW-nanocabo, como representado na figura 1.

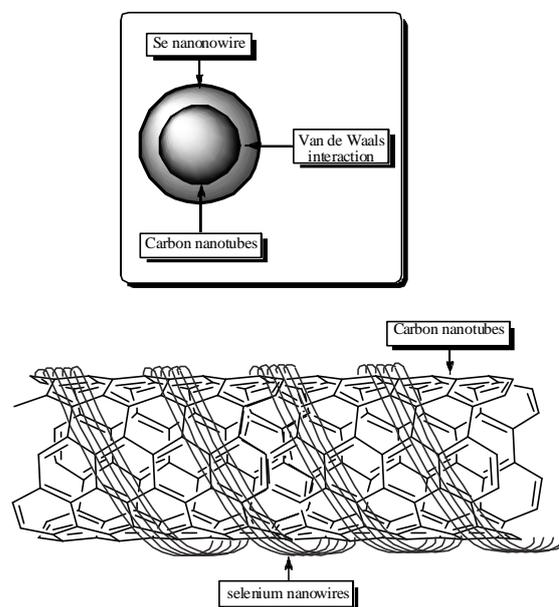


Figura 1: Nanocabos de HipCo(SWNT)-SeNW

Conclusões

Neste trabalho, desenvolvemos um método eficiente para a preparação de novo sistema híbrido que consiste de nanocabos HipCo(SWNT)-SeNW. A preparação de novos sistemas híbridos envolvendo enxofre e telúrio estão em fase de conclusão em nosso grupo de pesquisa.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS.

¹ Chiu, P. W.; Duesberg, G. S.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Roth, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 3811.

² Berger, L. I.; *Semiconductor Materials*, **1997**, 86.

³ Rodrigues, O. E. D.; Saraiva, G. D.; Nascimento, R. O.; Barros, E. B.; Mendes Filho, J.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Endo, M.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.; Souza Filho A. G. *Nano Lett.*, **2008**, *11*, 3651.

Disseleneto Baseado na Efedrina: Um Versátil Ligante Para Formação de Ligações C-C Assimétricas

Antonio L. Braga^{2*}(PQ), Oscar E. D. Rodrigues¹(PQ), Letiére C. Soares¹(PG), Eduardo E. Alberto¹(PG), Ricardo S. Schwab¹(PG), Paulo S. Taube²(PQ), Fernanda H. da Rosa¹(IC).

¹ Laboratório de Síntese de Substâncias de Selênio Bioativas -CCNE-UFSM –Santa Maria –RS -Brazil

² Universidade Federal de Santa Catarina – SC – Brasil

e-mail: albraga@qmc.ufsc.br

Palavras Chave: *Catálise assimétrica, Efedrina, Selênio.*

Introdução

A adição enantiosseletiva de reagentes organozinco à compostos carbonílicos, na presença de um ligante quiral, é uma área de grande interesse em síntese orgânica.

Essa reação é um dos mais importantes protocolos utilizados para gerar uma nova ligação carbono-carbono de maneira assimétrica.¹ Duas reações apresentam grande destaque neste campo: A adição de ácidos borônicos arílicos e dietilzinco a aldeídos.²

Nesse contexto, inúmeros esforços vêm sendo direcionados no aperfeiçoamento dos rendimentos e do escopo dessas reações. Entre esses, o desenvolvimento de novos ligantes quirais que possibilitam o acesso de alcoóis secundários opticamente ativos.

Neste trabalho, apresentamos a síntese e aplicação de novos ligantes, contendo selênio, baseados na estrutura da efedrina.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, três classes de ligantes foram sintetizadas: selenetos, selenoesteres e disseleneto.

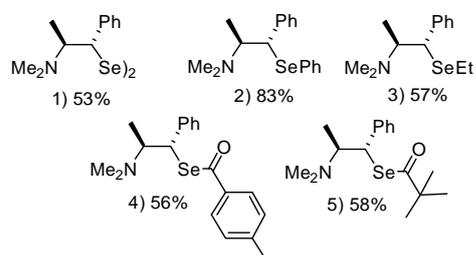


Figura 1. Estrutura dos ligantes quirais contendo selênio.

Posterior a síntese e caracterização dos ligantes quirais, os mesmos foram empregados em reações de arilação assimétrica utilizando como fonte de grupamentos arilas ácidos borônicos. Para este protocolo destacou-se o disseleneto 1 como sendo

o mais efetivo, onde o emprego de 10 mol% deste catalisador, levou a obtenção de diarilcarbinóis com rendimentos na faixa 50-98% e excessos enantiomérico de até 97%. Um ponto interessante é a possibilidade de se obter os diarilmetanóis em ambas formas enantioméricas, empregando o mesmo catalisador e variando apenas o aldeído e o ac. borônico

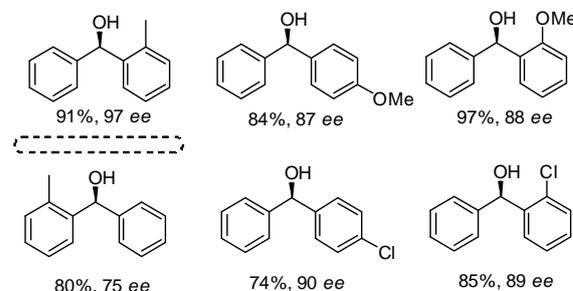


Figura 2. Exemplos dos diarilcarbinóis obtidos.

De modo a testar a versatilidade dos ligantes estes foram avaliados na adição assimétrica de dietilzinco ao benzaldeído. Neste experimento, o ligante de maior destaque foi o composto 5, o qual possibilitou a obtenção do 1-fenilpropanol com rendimento de 82% e até 93% de ee.

Conclusões

Neste trabalho, nos apresentamos à síntese e aplicação de novos ligantes contendo selênio derivados da efedrina os quais proporcionaram a síntese de alcoóis secundários opticamente ativos em bons rendimentos e alta enantiosseletividade.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERGS

¹ (a) Noyori, R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons: New York, 1994. (b) Goldfuss, B. *Synthesis* **2005**, 14, 2271.

² (a) Lüdtke, S. D.; Wouters, A. D.; Trossini, G. H.G.; Stefani, H. A.; *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2351. (b) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Westermann, B.; Schneider, P. H.; Ludger, A. W.; *J. Org. Chem.* **2007**, 73, 2879. (c) Salehi, P.; Dabiri, M.; Kozehgary, G.; Baghbanzadeh, M.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, 20, 2609.

Utilização de TCCA para a Síntese de 3-selanyl Indóis

Claudio C. Silveira (PQ),* Samuel R. Mendes (PG), Lucas Wolf (TC), Lisandro von Mühlen (IC)

*silveira@quimica.ufsm.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Caixa Postal 5001, 97105-900, Santa Maria, RS.

*Tel/fax: +55-55-3220-8754.

Palavras Chave: Disseleneto de difenila, Indóis, Ácido Tricloroisocianúrico (TCCA).

Introdução

Indóis e seus derivados são de grande interesse sintético devido a estarem presentes em diversos processos biológicos, sendo isolados de diversas fontes naturais.¹ Compostos orgânicos de selênio por sua vez, atuam na prevenção do câncer, retardam o envelhecimento, são utilizados como suplemento alimentar, bem como atuam em outros processos fisiológicos.²

Resultados e Discussão

Devido as características descritas acima e por recentemente termos publicado um método de preparação de sulfenil indóis,³ decidimos realizar o presente estudo para a preparação de selanyl indóis a partir de disselenetos de diarila e indóis. Após diversos testes, as melhores condições reacionais foram obtidas através do emprego de (PhSe)₂ (1,2 mmol), Indol (1,0 mmol), Ácido Tricloroisocianúrico-TCCA (0,5 mmol) e acetato de etila como solvente, Tabela 1. É importante salientar que através de espectrometria de massas foi possível detectar a presença de cloreto de fenilselenenila, sendo esta, possivelmente, a espécie eletrofílica de selênio presente no meio reacional.

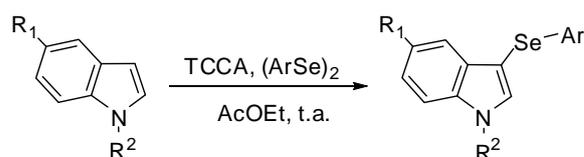
Tabela 1. Otimização das condições reacionais.

Linha	Solvente	TCCA (mmol)	Tempo (min)	Rend. (%)
1	Metanol	1,0	15	10
2	DCE	1,0	15	18
3	Água	1,0	15	-
4	AcOEt	1,0	10	72
5	AcOEt	0,5	10	73
6	AcOEt	0,33	15	51

* Reações conduzidas com 1.0 mmol de indol, 1.2 mmol disseleneto de difenila, 10mL de solvente e a t.a.

A seguir, realizou-se a reação com diferentes disselenetos de diorganoila e indóis. Os rendimentos obtidos foram bons e observou-se um grande incremento no rendimento quando o

nitrogênio do indol estava metilado (Tabela 2, linha 7).



Esquema 1.

Tabela 2.

Linha	R ¹	R ²	Ar	Tempo (min)	Rend. (%)
1	H	H	Ph	2	72
2	5-Br	H	Ph	5	83
3	H	H	<i>p</i> -ClPh	20	70
4	H	H	<i>p</i> -MePh	10	75
5	H	H	<i>p</i> -MeOPh	15	74
6	5-Ph	H	Ph	10	71
7	H	Me	Ph	5	96

* Reações conduzidas por 1.0 mmol de indol, 1.2 mmol disseleneto de difenila, 10 mL de solvente a t.a..

Conclusões

A reação mostrou-se simples, de fácil reprodutibilidade e com baixo tempo reacional. Os rendimentos foram bons, podendo ainda ser aumentados com a proteção do nitrogênio.

Agradecimentos

UFSM, FAPERGS (PRONEX-10/0005-1), CAPES e CNPq.

¹ (a) Sundberg, R. J. In *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, 1996; (b) Bao, B.; Sun, Q.; Yao, X.; Hong, J.; Lee, C. O.; Sim, C. J.; Im, K. S.; Jung, J. H. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 711; (c) Casapullo, A.; Bifulco, G.; Bruno, I.; Riccio, R. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 447; (d) Garbe, T. R.; Kobayashi, M.; Shimizu, N.; Takesue, N.; Ozawa, M.; Yukawa, H. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 596.

² (a) May, S. W.; Pollock, S. H. *Drugs* **1998**, *56*, 959-964, (b) Mughesh, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125-2179.

³ Claudio C. Silveira; Samuel R. Mendes; Lucas Wolf; Guilherme M. Martins. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2014.

Síntese de Selenetos Vinílicos via Reação de Acoplamento Cruzado Utilizando Glicerol como Solvente Reciclável.

Loren C. Gonçalves (PG), Cátia S. Radatz (PG), Diego Alves (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Eder J. Lenardão (PQ)*

lenardao@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Selenetos Vinílicos, Glicerol.

Introdução

A versatilidade e utilidade de compostos organocalcogênicos em síntese orgânica é bem documentada através do grande número de publicações de artigos de revisão e livros.^{1,2} Compostos organocalcogênicos são atraentes alvos sintéticos na síntese de produtos naturais³ e também despertam interesse quanto à sua atividade biológica.⁴

Devido a sua utilidade em reações orgânicas, selenetos vinílicos são uma classe de compostos muito utilizados na química de organocalcogênicos. Como a maioria dos métodos descritos na literatura para a síntese destas espécies envolve o uso de solventes orgânicos voláteis,¹ este trabalho descreve o uso de glicerol como solvente verde para a síntese de selenetos vinílicos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta reação de acoplamento. Para isto, reagiu-se (*E*)- β -bromostireno **1** com disseleneto de difenila **2**, em glicerol, utilizando-se diferentes sais de cobre (CuI, CuCl, CuCN, CuO, CuCl₂ e Cu(OAc)₂), aditivos e temperatura.

A reação foi otimizada, reagindo (*E*)- β -bromostireno (0,6 mmol), disseleneto de difenila, CuI (5 mol%), zinco em pó (0,6 mmol) dissolvido em glicerol (1,5 mL), sob atmosfera de nitrogênio a 110 °C durante 4 horas, obtendo o produto **3** em 95% de rendimento (Figura 1).

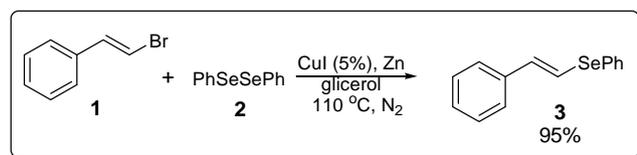


Figura 1. Melhor condição de reação.

Com a melhor condição de reação estabelecida, estendeu-se a eficiência desta metodologia reagindo-se outros brometos vinílicos com outros disselenetos de diarila, sendo os respectivos produtos obtidos em rendimentos entre 68-96% (Tabela 1).

Tabela 1. Síntese dos selenetos vinílicos obtidos.

#	R	R ¹	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	Ph	Ph	4	95
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	4	90
3	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Ph	4	93
4	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Ph	4	85
5	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	6	90
6	Ph	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	24	68
7	Ph	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	4	90
8	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	5	86
9	Ph	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	6	96
10	Ph	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	10	85

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Conclusões

A metodologia permite a reação de acoplamento cruzado entre brometos vinílicos e disselenetos de difenila utilizando glicerol como solvente verde da reação, em substituição ao uso de solventes orgânicos voláteis. Adicionalmente foi possível reutilizar a glicerina por até quatro ciclos sem perder sua atividade fornecendo os produtos em excelentes rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.

² Wirth, T. *Organoselenium Chemistry*. Em *Topics in Current Chemistry*; p 208; Ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 2000.

³ Zeni, G.; Panatieri, R. B.; Lissner, E.; Menezes, P. H.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 819.

⁴ Savegnago, L.; Borges, V. C.; Alves, D.; Jesse, C. R.; Rocha, J. B. T.; Nogueira, C. W. *Life Sci.* **2006**, *79*, 1546.

Estudos cristalinos, supramoleculares e modelagem molecular de 1-[2-(fenilselanil)fenil]-4-(prop-1-en-2-il)-1,2,3-triazol.

Lucas S. Madureira (PG)^{1*}; J. Zukerman Schpector (PQ)¹; Leandro R. S. de Camargo (PG)¹, Anna M. Deobald (PG)²; Antonio L. Braga (PQ)³, Márcio W. Paixão (PQ)², Ignez Caracelli (PQ)⁴
lucassousamadureira@yahoo.com.br

¹LaCrEMM, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, ² Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP

³LabSelen, Departamento de Química UFSC, Florianópolis, SC, ⁴BioMat, Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP

Palavras Chave: Estrutura cristalina, modelagem molecular, interações π

Introdução

Na engenharia de cristais é imprescindível conhecimento de todas as possíveis interações intermoleculares que podem ser formadas. Em particular as interações... π como "synthons" supramoleculares vem sendo sistematicamente analisadas pelo nosso grupo.¹⁻⁴ Bem como a influencia do empacotamento cristalino na conformação das moléculas.⁵ Neste trabalho apresentamos a estrutura cristalina (Figura 1) e supramolecular, bem como a modelagem do composto do título (Figura 2).

Resultados e Discussão

As moléculas no cristal se encontram empacotadas através das interações detalhadas na Tabela 1.

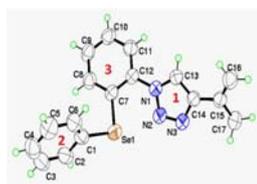


Figura 1. Estrutura cristalina.

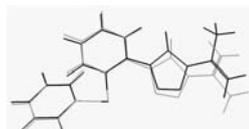


Figura 2. Sobreposição da estrutura cristalina (cinza) e a otimizada (preto).

Tabela 1. Interações supramoleculares (Å, °)

$Cg_1 \dots Cg_1^i$	3,804(2)	
$Se \dots Cg_2^{ii}$	$Se \dots Cg$ 3,73	
$C2-H2 \dots Cg_3^{iii}$	$H \dots Cg$ 2,93	$C-H \dots Cg$ 165
$C16-H16A \dots N3^{iii}$	$H \dots N=2,82$	$C-H \dots N=129$

* operações de simetria: i=-x, 1-y, -z; ii= -1-x,-y,-z;iii= 1+x,y,z

Tabela 2. ΔE =(Energia otimizada restrita – Energia otimizada sem restrições) kcal/mol

ΔE_{ele}	ΔE_{ZPE}	$\Delta G(298,15K)$
1,54	1,58	3,51

* Calculadas⁶ com B3LYP/6-31G**

A conformação otimizada restrita corresponde à cristalográfica com os ângulos de torção fixos. Os autovalores da matriz Hessiana mostrou a ausência de frequências imaginárias. A variação mais significativa entre as conformações ocorre no ângulo de torção $C_{13}=C_{14}-C_{15}=C_{17}$. A análise NBO mostra que a principal interação entre esses átomos é a transferência de carga $\pi_{C=C} \rightarrow \pi_{C=C}^*$ contribuindo para o aumento da ressonância no anel triazólico.

Conclusões

Na conformação otimizada, a estabilização do orbital antiligante, descrita acima, é de 14,76 kcal.mol⁻¹, e na cristalográfica, 11,46 kcal.mol⁻¹. A compensação para essa diferença energética, no cristal, é obtida por meio da ligação de hidrogênio $C_{16}-H_{16A} \dots N_3$. A interação secundária $Se \dots N_2$ é conservada e foi quantificada na análise NBO como uma interação $n_{N_2} \rightarrow \sigma_{Se-C}^*$, apresentando valores de 2,76 e 2,46 kcal.mol⁻¹ nas conformações otimizadas e cristalina, respectivamente.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Zukerman-Schpector, J. e Haiduc, I. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 178.

² Haiduc, I.; Tiekink, E. R. T. e Zukerman-Schpector, J. in *Tin Chemistry – Fundamentals and Frontiers*, **2008**, pg. 392 (John Wiley & Sons).

³ Tiekink, E. R. T. e Zukerman-Schpector, J. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1176.

⁴ Tiekink, E. R. T. e Zukerman-Schpector, J. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 535.

⁵ Lucas Sousa Madureira, Dissertação de Mestrado, DQ-UFSCar, 2010.

⁶ PCGAMESS 7.1.F. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

NaBH₄/[bmim]BF₄: Um Novo Sistema de Redução para Obtenção de Selenetos e Teluretos Vinílicos.

Maiara T. Saraiva (IC), Lóren C. Gonçalves (PG), Samuel R. Mendes (PG), Diego Alves (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Gelson Perin (PQ) e Eder J. Lenardão (PQ)*

lenardao@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Líquido Iônico, Calcogenetos Vinílicos.

Introdução

Calcogenetos vinílicos têm sido utilizados como ferramentas muito úteis em síntese orgânica, uma vez que estes intermediários são bastante versáteis para a construção de olefinas isoladas ou conjugadas.¹ Além disso, compostos organoselênio e organotelúrio tem atraído atenção devido às suas propriedades biológicas e farmacológicas.² Desta forma, vários métodos são descritos na literatura para a preparação de calcogenetos vinílicos e o mais comum é a adição de organocalcogenol, ou o respectivo ânion calcogenolato a alquinos terminais ou internos.¹

Por outro lado, os Líquidos Iônicos (LIs) têm recebido grande atenção em síntese orgânica como solvente reciclável e/ou catalisador, devido a sua reciclagem ou o isolamento do produto ser relativamente fácil.⁴

Desta forma, neste estudo desenvolvemos a hidrocalcogenação de alquinos terminais utilizando NaBH₄ e [bmim]BF₄ como sistema de redução para a síntese de selenetos e teluretos vinílicos.

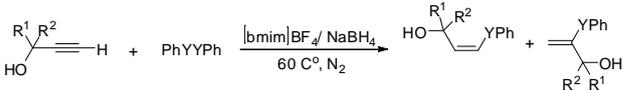
Resultados e Discussão

Álcool propargílico (2 mmol) e disseleneto de difenila (0,5 mmol) foram utilizados para estabelecer as melhores condições reacionais para a reação de hidrosselenação. Foram avaliados a temperatura, a quantidade de LI, de NaBH₄ e o uso de atmosfera inerte. Usando 1,2 mmol de NaBH₄, 0,5 mL de LI, a temperatura ambiente e N₂, a reação obteve um rendimento de 30% depois de 26 h. Ao aquecer a mistura a 60 °C, os produtos foram obtidos com bom rendimento (87%) depois de 6 h (Tabela 1, linha 1). Usando 1 mmol de NaBH₄ os produtos foram obtidos com 52% de rendimento. Depois de estabelecidas as melhores condições reacionais, o método foi estendido a outros alquinos terminais (Tabela 1, linhas 2-4).

Adicionalmente, reagindo-se ditelureto de difenila (0,5 mmol) com álcool propargílico (2,0 mmol) na presença de NaBH₄ (1,2 mmol) e [bmim]BF₄, o respectivo telureto vinílico foi obtido com 89% de rendimento após 7 h à 60 °C. Em contraste com o observado para a reação de hidrosselenação, não

foi necessário um grande excesso do alquino. Assim, quando 1,2 mmol de álcool propargílico reagiu com 0,5 mmol de ditelureto de difenila nas mesmas condições, uma mistura de teluretos vinílicos foi obtida em 88% de rendimento depois de 7 horas (Tabela 1, linha 5). Da mesma forma que os análogos de selênio, a reação funciona bem com outros alquinos, dando preferência a adição anti-Markovnikov com bons rendimentos (Tabela 1, linhas 6-8).

Tabela 1. Hidrocalcogenação de Alquinos usando [bmim]BF₄ como solvente reciclável.



#	R ¹ / R ²	Y	Tempo (h)	Rendimento (%) ^a
1	H / H	Se	6	87
2	CH ₃ / CH ₃	Se	10	62
3	CH ₃ CH ₂ / CH ₃	Se	9	90
4	-CH ₂) ₅ -	Se	10	81
5	H / H	Te	7	88
6	CH ₃ / CH ₃	Te	10	64
7	CH ₃ CH ₂ / CH ₃	Te	8	69
8	-CH ₂) ₅ -	Te	11	67

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Conclusões

Os resultados desta nova metodologia indicam que NaBH₄ e [bmim]BF₄ podem ser utilizados com sucesso como sistema de redução para a síntese de calcogenetos vinílicos em bons rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Perin, G.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Panatieri, R. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.

² Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

³ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

Líquido Iônico de Selênio como um Eficiente Catalisador na Síntese de Sulfetos Vinílicos em Meio Livre de Solvente.

Maraisa Sachini (PG), Samuel Thurow (IC), Maria Eduarda Contreira (IC), Diego Alves (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Eder J. Lenardão (PQ) e Gelson Perin (PQ)*

gelson_perin@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Líquido Iônico, Selenito.

Introdução

Sulfetos vinílicos são uma ferramenta importante em síntese orgânica, uma vez que os grupos contendo enxofre são uma função auxiliar em sequências sintéticas.¹ Os métodos para a preparação destes compostos, geralmente envolve o uso de solventes orgânicos tóxicos e voláteis, catalise por metais de transição ou promovidos por bases.²

Nesse sentido, existe grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias em meio livre de solvente, e nosso grupo de pesquisa tem atuado no desenvolvimento de metodologias sintéticas mais limpas para a obtenção de organocalcogênicos.³

Atualmente, os líquidos iônicos estão recebendo bastante atenção na química orgânica como solventes e catalisadores de reações, por serem líquidos estáveis, não voláteis, altamente polares.⁴

Dando continuidade aos nossos estudos de compostos organocalcogênicos, decidimos investigar a capacidade catalítica do líquido iônico de selênio [bmim][SeO₂(OMe)] na síntese de sulfetos vinílicos (Figura 1).

Resultados e Discussão

Inicialmente, utilizou-se o álcool propargílico (1 mmol), em um balão de duas bocas, com agitação magnética e atmosfera inerte de N₂, e adicionou-se benzenotiol (1 mmol) e o líquido iônico [bmim][SeO₂(OMe)] (5 mol%) a temperatura ambiente. Após 26 h, não houve a formação do produto desejado. Assim, aumentou-se a temperatura para 60 °C e obteve-se os sulfetos vinílicos correspondentes com rendimento de 18%.

A partir deste primeiro resultado, foi feito um estudo das condições reacionais com o objetivo de melhorar o rendimento da reação. Primeiramente utilizou-se uma quantidade maior de líquido iônico (10 mol%), porém, o rendimento caiu para 15%. Tentou-se então usar um dos reagentes em excesso, e, na presença de 1,2 mmol de álcool propargílico, obteve-se um rendimento ótimo de 80%, no tempo de 16 h (Tabela 1, linha 1).

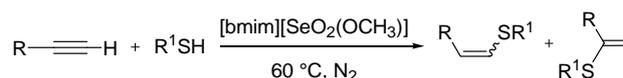


Figura 1. Síntese de sulfetos vinílicos.

Uma vez otimizadas as condições reacionais, este método foi estendido a outros tióis, bem como outros alquinos terminais, que encontram-se listados na Tabela 1, bem como os respectivos rendimentos de cada reação.

Tabela 1. Síntese de sulfetos vinílicos.

#	R	R'	Tempo (h)	Rend. (%)
1	OHCH ₂	C ₆ H ₅	16	80
2		C ₆ H ₅ CH ₂	16	63
3		<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	10	61
4		<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	9	62
5		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	15	70
6		<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	12	51
7		<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	13	63
8		<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	12	75
9		<i>p</i> -OMeC ₆ H ₄	20	70
10		4-Cl-2-NO ₂ C ₆ H ₃	17	87
11		CH ₃ (CH ₂) ₁₁	8	45
12	OH(CH ₂) ₂	C ₆ H ₅	10	11
13	OHC(CH ₂) ₃		17	55
14	C ₆ H ₁₁		21	30
15	C ₆ H ₅		2	90
16	C ₆ H ₅	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	2	93

Conclusões

O líquido iônico [bmim][SeO₂(OMe)] mostrou-se um eficiente catalisador frente a reações de tioração de alquinos terminais. Esta nova metodologia, mais verde e menos nociva ao meio ambiente, possibilitou a preparação de vários sulfetos vinílicos em bons rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Aucagne, V.; Lorin, C.; Tatibouët, A.; Rollin, P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4349.

² Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3205.

³ (a) Lenardão, E. J.; Trecha, D. O.; Ferreira, P. C.; Jacob, R. G.; Perin, G. J. *Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 93. (b) Lenardão, E. J.; Borges, E. L.; Mendes, S. Perin, G.; Jacob, R. G.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1919.

⁴ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.

Reação de Acoplamento Carbono-Telúrio a partir de Iodetos de Arila

Márcio S. Silva^{a*} (PG), Carlise Frota^b (PG), Alcindo A. Dos Santos^a (PQ), Cristiano Raminelli^b (PQ) e João V. Comasseto^a (PQ)

^a Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CEP. 05508-000, São Paulo, SP, Brasil; ^b Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, CEP 79804-970, Dourados, MS, Brasil. *Email: marciosasi@usp.br

Palavras Chave: Teluretos Orgânicos, Reação de Acoplamento, Iodeto de Cobre, .

Introdução

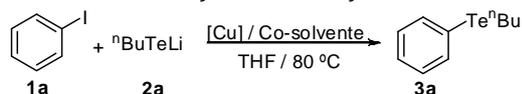
A utilização de metais de transição como catalisadores em reações de acoplamento é uma ferramenta extremamente útil em síntese orgânica.¹ Esse tipo de reação tem sido utilizado na formação de novas ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo. Dentre as ligações carbono-heteroátomo formadas destacam-se C-N, C-O e C-S.² No entanto, pouco é abordado sobre a formação de ligações C-Se e C-Te.

Teluretos orgânicos são compostos versáteis em síntese orgânica, podendo ser utilizados em diversos tipos de reações, obtendo destaque a preparação de compostos organometálicos através da reação de troca telúrio/metal.³ Em vista disso, neste trabalho desenvolvemos uma metodologia para a formação de ligações C-Te através da reação de acoplamento entre o *n*-butilteluroolato de lítio com iodetos de arila, catalisada por iodeto de cobre.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi escolhido o iodeto de arila (**1a**) e o *n*-butilteluroolato de lítio (**2a**) para a determinação das melhores condições reacionais (Tabela 1).

Tabela 1: Otimização das condições reacionais.



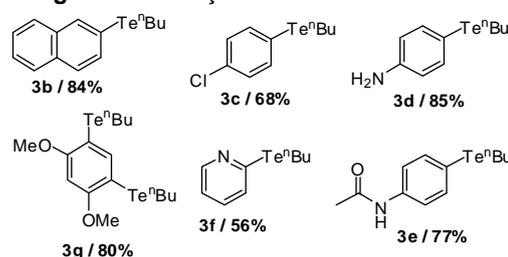
Entrada	[Cu] (5 mol %)	Co-solvente (2 mL)	Rend. (%) [*]
1	---	---	25
2	CuI	---	48
3	CuI	DMSO	85
4	CuI	Dioxano	56
5	CuI	DMF	94
6	CuBr	DMF	82
7	CuSO ₄	DMF	48
8	CuCN	DMF	80
9	Cu(OAc) ₂	DMF	77

* Rendimento determinado através do produto isolado.

Foi variado o catalisador de cobre e o co-solvente da reação para otimizar a obtenção do telureto (**3a**). Quando foi realizada a reação em ausência de ambas as variáveis o rendimento obtido foi de 25 % (Tabela 1; Entrada 1). Ao utilizar apenas o CuI o rendimento aumentou para 48% (Tabela 1; Entrada

2). A presença de um co-solvente melhorou o rendimento da reação, obtendo-se um melhor rendimento de 94% ao se utilizar DMF (Tabela 1; Entrada 5). Ao modificar o catalisador de cobre diminuiu o rendimento da reação (Tabela 1; Entradas 6 - 9). Após determinada a melhor condição reacional, a metodologia foi ampliada para outros exemplos (Figura 1).

Figura 1: Obtenção de Teluretos aromáticos.



Os rendimentos variaram de regular a bom e os tempos reacionais de 6-12 horas. Podemos observar na figura 1 que ao utilizar grupos funcionais sensíveis a reagentes organometálicos a reação ocorreu de maneira esperada (**3d** e **3e**). A reação também ocorreu em presença de anel heterocíclico (**3f**) e ao utilizar de um di-iodeto de arila (**3g**). Ao reagir o fenilteluroolato de lítio (**2b**) com o iodeto de arila (**1a**) a reação não procedeu como esperado, obtendo-se como produtos o telureto de difenila e o ditelureto de difenila.

Conclusões

Concluindo, foi desenvolvida uma metodologia para formação de ligação carbono-telúrio. Este método utiliza como catalisador apenas o iodeto de cobre (5 mol%) e não se faz necessário o uso de ligantes. Além disso, apresenta a vantagem de preparar teluretos aromáticos com grupos funcionais sensíveis a reagentes organometálicos.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

¹ Hartwig, J. F. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Negishi, E. Ed. Wiley-Interscience: New York, 2002.

² *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, ed. F. Diederich and P. J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, 1998.

³ Comasseto, J. V.; Dos Santos, A. A.; Princival, J. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2042-2054.

Síntese de bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos: Uma nova classe de organocalcogenetos com propriedades luminescentes

Mariana M. Bassaco (PG), Margiani P. Fortes (PG), Francieli Rinaldi (PG), Marcos A. Villetti (PQ), Claudio C. Silveira (PQ)*

*silveira@quimica.ufsm.br

Universidade Federal de Santa Maria, Caixa Postal 5001, 97105-900, Santa Maria, RS, Tel/Fax: +55 55 32208754

Palavras Chave: Wittig-Horner, Teluretos, Luminescência

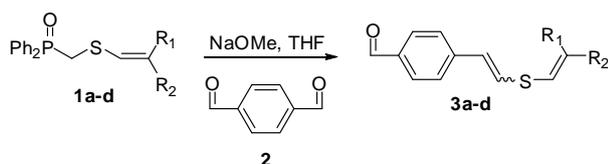
Introdução

Devido as suas características interessantes, compostos de telúrio têm atraído atenção como novos materiais com potencial aplicação tecnológica. Muitas classes de teluretos já foram estudadas e os teluretos vinílicos estão entre os compostos mais promissores devido a suas propriedades eletrônicas.¹

Neste trabalho, apresentamos resultados preliminares da síntese de novos bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos a partir da reação de Wittig-Horner e um breve estudo de suas propriedades luminescentes.

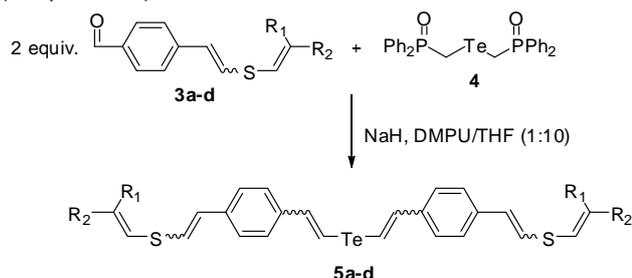
Resultados e Discussão

Recentemente, descrevemos a reação de Wittig-Horner de bis((difenílfosfinoil)metil) calcogenetos com aldeídos e cetonas, obtendo-se calcogenetos bis-vinílicos simétricos e não simétricos.² Neste trabalho, realizou-se a reação dos (difenílfosfinoil) metil vinil sulfetos **1a-d** com terfenil **2** obtendo-se os 4-(2-(viniltio)vinil)benzaldeídos **3a-d** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese dos 4-(2-(viniltio)vinil)benzaldeídos **3a-d**.

Reagiu-se então dois equivalentes destes aldeídos com bis((difenílfosfinoil)metil) telureto **4** obtendo-se os bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos **5a-d** (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese dos bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos **5a-d**.

Foram sintetizados quatro exemplos de bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos com rendimentos de 67-80% (Figura 1). Estes compostos foram caracterizados por espectrometria de massas e RMN de ¹H e ¹³C e a alta preferência pela estereoquímica *E* foi observada.

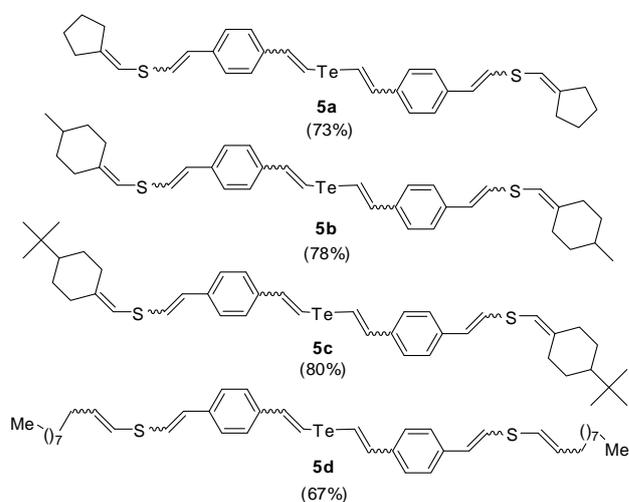


Figura 1. Bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril))teluretos **5a-d**. Para o composto **5b** foi realizado um estudo de fotoluminescência em solução de CH₂Cl₂ obtendo-se valor máximo de excitação em 402 nm e valor máximo de emissão em 475nm.

Conclusões

A reação de bis((difenílfosfinoil)metil) telureto com 4-(2-(viniltio)vinil) benzaldeídos fornece bis((4-(2-(viniltio)vinil)estiril)) teluretos inéditos, com ótimos rendimentos e alta fluorescência azul em solução.

Agradecimentos

UFMS, FAPERGS (PRONEX-10/0005-1), CAPES e MCT/CNPq.

¹ Zeni, G.; Lüdtke, D. S.; Panatieri, R. B.; Braga, A. L. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1032.

² Silveira, C. C.; Rinaldi, F.; Guadagnin, R. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4935.

Síntese de ligantes oxazolínicos e bis-oxazolínicos calcogenados.

Alfredo R. Marques de Oliveira (PQ)^{*1} e Murilo B. Marcondes de Mello (PG)¹.

1) Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba PR.

*armo@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: ligantes oxazolínicos, indutores de assimetria, oxazolinias calcogenadas.

Introdução

Compostos derivados de 2-oxazolininas são usados como ligantes assiméricos^[1-3], mono ou polidentados, em complexos metálicos, como catalisadores para indução assimétrica. Sistemas bis-oxazolínicos e oxazolinias polifuncionalizadas com diferentes grupos funcionais são extensivamente aplicadas em síntese orgânica (Figura 1):

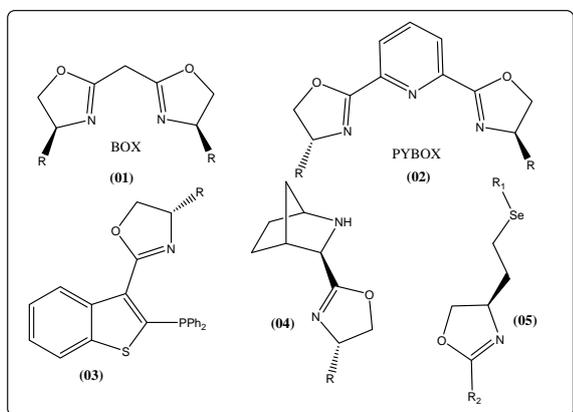
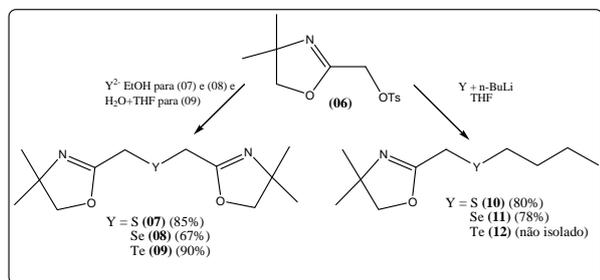


Figura 1. Ligantes oxazolínicos e bis-oxazolínicos funcionalizados

Resultados e Discussão

A estratégia utilizada para a obtenção dos ligantes de interesse foi a síntese do composto (07) com caráter eletrofílico na posição α da 2-oxazolinina. A substituição com um nucleófilo apropriado gerou satisfatoriamente os ligantes (08 à 12), como mostra o Esquema 1 abaixo:

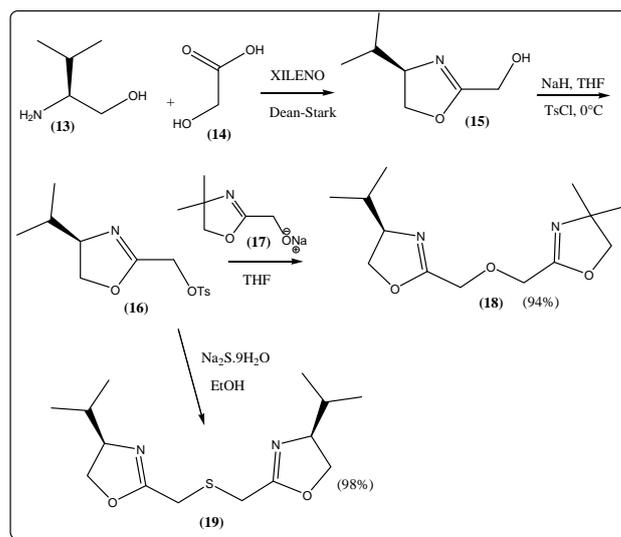


Esquema 1. Síntese dos ligantes oxazolínicos.

No decorrer do trabalho, foi observado que o composto de telúrio (12) apresentava instabilidade na presença de luz e oxigênio. Aparentemente, são

formados produtos de clivagem oxidativa^[4], que ainda estão sendo elucidados.

A partir do derivado do L-valinol, foram obtidos os calcogenetos bis-oxazolínicos com bons rendimentos, como mostrado no Esquema 2 abaixo:



Esquema 2. Síntese dos ligantes bis-oxazolínicos quirais

Conclusões

A síntese dos ligantes calcogenados se mostrou eficiente utilizando a inversão da polaridade na posição α de 2-oxazolininas em derivados como (06) e (16) como estratégia de funcionalização. Por outro lado, os estudos da foto-degradação do derivado telureto (12) estão sendo realizados e serão relatados posteriormente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPR, FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA

[1] HARGADEN, G. C., GUIRY, P. J., *Chemical Reviews*, v. 109, p.2505-2550, 2009.

[2] EVANS, D. A., MILLER, S. J., LECTKA, T., *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, p.6460-6461, 1993.

[3] BRAGA, A. L., LÜDTKE, D. S., SEHNEM, J. A., ALBERTO, E. E., *Tetrahedron*, v. 61, p.11664-11671, 2005.

[4] LEE, H., CAVA, M. P. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v., p.277-278, 1981.

Reações de Cicloadição 1,3-Dipolar catalisadas por Cobre entre Arilselênio Azidas e Alquinos Terminais.

Natália Seus (PG), Katiúcia D. Mesquita (PG), Maiara T. Saraiva, (IC), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Diego Alves (PQ)*

diego.alves@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Cicloadição, Selenoazidas.

Introdução

Compostos heteroaromáticos nitrogenados de cinco membros, contendo um ou mais átomos de nitrogênio, pertencem à classe de substâncias denominada de azois.¹ Dentre estes, os 1,2,3-triazóis têm despertado muito interesse pelo fato de possuírem aplicações nos diversos campos da química, como na descoberta e modulação de fármacos e em biotecnologia.²

Neste contexto, dentre estas inúmeras classes de compostos heterocíclicos que vêm sendo preparados, os compostos contendo grupos orgânicos de selênio surgem como uma importante alternativa, que estimula testes bioquímicos.³

Assim, em vista da lacuna existente no que diz respeito a utilização de sais de cobre na síntese de compostos contendo um núcleo triazólico e ligado a ele um grupo orgânico de selênio, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de organoselênio 1,2,3-triazóis via reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisadas por sais de cobre entre arilselênio azidas com alquinos terminais.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada a síntese da arilselênio azida **1a**, conforme Figura 1.

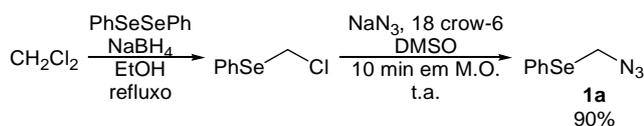


Figura 1. Síntese da arilselênio azida **1a**.

De posse desta arilselênio azida, foram realizados estudos para determinar a melhor condição reacional. Para isto, reagiu-se a arilselênio azida **1a** com fenilacetileno **2a**, utilizando-se diferentes sais de cobre, solventes e aditivos.

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que o selênio triazol **3a** foi obtido em melhor rendimento (91%) usando-se a arilselênio azida **1a** (0,25 mmol), fenilacetileno **2a** (0,25 mmol), CuSO₄.5H₂O como catalisador (5 mol%), ascorbato de sódio (NaAsc) como aditivo (10 mol%), utilizando-se uma mistura de THF/H₂O (1:1) como solvente, sob agitação em atmosfera aberta por 8 horas (Figura 2).

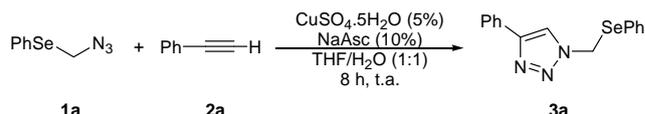
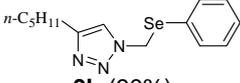
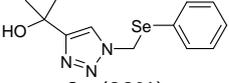
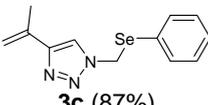
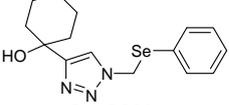
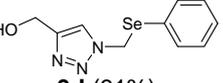
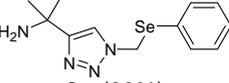


Figura 2. Melhor condição de reação.

Com a melhor condição de reação estabelecida, estendeu-se a eficiência desta metodologia reagindo-se a arilselênio azida **1a** com outros alquinos terminais, sendo os resultados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Arilselênio 1,2,3-triazóis **3b-g** obtidos.

#	Produto (Rendimento) ^a	#	Produto (Rendimento) ^a
1	 3b (90%)	4	 3e (88%)
2	 3c (87%)	5	 3f (88%)
3	 3d (91%)	6	 3g (83%)

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Conclusões

Explorou-se a síntese de arilselênio triazóis via reações de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por CuSO₄.5H₂O entre arilselênio azidas com alquinos terminais, com a obtenção dos produtos desejados em bons rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Katritzky, A. R.; Pozharskii, A. F. Em *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Second Edition*; Pergamon: Oxford, 2000.

² (a) Xie, J.; Seto, C. T. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 458. (b) Parrish, B.; Emrick, T. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 263. (c) Nepogodiev, S. A.; Dedola, S.; Marmuse, L.; Oliveira, M. T.; Field, R. A. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 529.

³ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

Síntese de Compostos Contendo Benzoselenodiazol e o Estudo de suas Propriedades Físicas

Patricia Tuzimoto* (PG), Behramand (PG), Fernando Molin (PG), Hugo Gallardo (PQ)
*japaqmc@gmail.com

Departamento de Química Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário-Trindade, Florianópolis, SC, Brasil. Cep: 88040-900

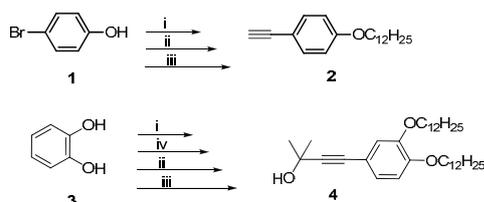
Palavras Chave: cristais líquidos, 2,1,3-selenodiazol, luminescência.

Introdução

Compostos organoselênio têm atraído continuamente a atenção de pesquisadores devido a uma série de propriedades únicas, tais como formar materiais supercondutores e com possíveis aplicações em eletrofotografia, além das mais diversas aplicações biológicas já conhecidas¹. Entretanto, apesar da existência de vários compostos contendo selênio, são raros os casos em que estes apresentam propriedades líquido-cristalinas. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar duas novas moléculas contendo selênio e estudar suas propriedades ópticas e fotofísicas².

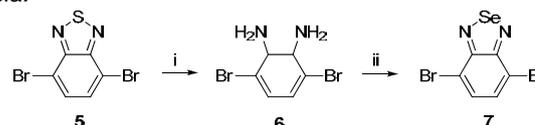
Resultados e Discussão

Duas novas moléculas contendo Selênio foram sintetizadas. A síntese inicia-se, primeiramente, pela formação dos alcinos contendo cadeias alcóxi, conforme apresentando no esquema 1.



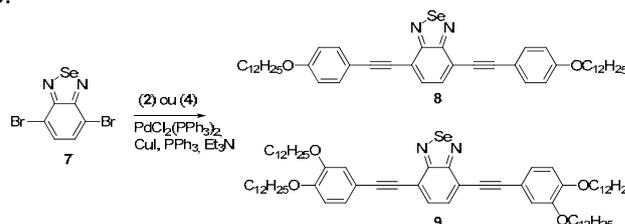
Esquema 1: Síntese dos alcinos intermediários **2** e **4**. i) $C_{12}H_{25}Br$, K_2CO_3 , Butanona; ii) 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI , PPh_3 , Et_3N ; iii) $NaOH$, Tolueno; iv) NBS , Sílica-gel, Diclorometano.

A síntese envolve etapas semelhantes para ambos os compostos de partida (4-bromofenol (**1**) e catecol (**3**)). Em uma primeira etapa ocorre a reação de alquilação, seguida da bromação para catecol. Na sequência ocorre a reação de Acoplamento de Sonogashira, catalisada por $Cu(I)$ e $Pd(0)$, seguida de desproteção para fornecer os alcinos desejados com rendimento de 80 % para (**2**) e 60 % para (**4**). Uma vez sintetizados os alcinos desejados, se fez necessário a síntese do intermediário (**7**) conforme o esquema 2, o qual contém o heterociclo 2,1,3-selenodiazol.



Esquema 2 – Síntese do intermediário dibromado contendo o heterociclo 2,1,3-selenodiazol (**7**). i) $NaBH_4$, $EtOH$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; ii) SeO_2 , $EtOH$, H_2O .

O intermediário (**7**) foi sintetizado a partir do 4,7-dibromobenzodiazol, seguida da redução em meio de $NaBH_4$ e posterior ciclização utilizando SeO_2 . Uma vez que os intermediários estavam sintetizados e caracterizados, a síntese dos compostos finais ocorreu de acordo com o esquema 3.



Esquema 3 – Síntese dos compostos finais contendo Selênio (**8**) e (**9**).

Conclusões

Os compostos finais foram sintetizados com sucesso e ainda se encontram em fase de caracterização de suas propriedades ópticas e fotofísicas. Porém, já foi possível observar comportamento líquido-cristalino para (**8**), com mesofases do tipo SmC e N. Ambos os compostos apresentam propriedades luminescentes, porém de forma qualitativa ainda. Ainda será feito um estudo comparativo com os seus respectivos compostos contendo outro calcogênio, como o Enxofre.

Agradecimentos

UFSC, FAPESC, CAPES, CNPq, INCT/Cat

¹Litvinov, V. P.; Dyachenko, V. D. *Russian Chemical Reviews* **1997**, 66, 11, 923.

²Rampon, D. S.; Rodembusch, F. S.; Schneider, J. M. F. M.; Bechtold, I. H.; Gonçalves, P. F. B.; Merlo, A. A.; Schneider, P. H. *Journal of Materials Chemistry*. **2010**, 20, 715.

Síntese de lactonas bio-ativas utilizando γ -hidroxi teluretos vinílicos

Patrícia B. Brondani (PG)^{*}, João V. Comasseto (PQ) e Leandro H. Andrade (PQ).

Instituto de Química - Universidade de São Paulo – São Paulo - SP - Brasil

*Contato, tel.: +55 11 3091 2287; e-mail: patyqmc@gmail.com

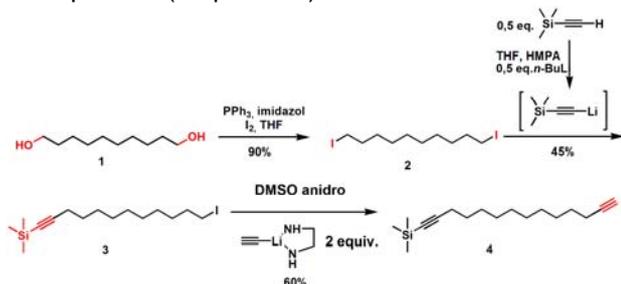
Palavras Chave: γ -Hidroxi teluretos vinílicos, lactonas bio-ativas

Introdução

Dentre os organoteluretos, uma das classes mais estudadas são os teluretos vinílicos, incluindo os γ -hidroxi teluretos vinílicos. O caráter bifuncional destes últimos os torna intermediários sintéticos versáteis.^{1,2} Através da troca telúrio/lítio nestes compostos, já foram preparados 1,4-diânions que quando reagidos com CO₂ levaram a correspondente lactona.^{3,4} Além disto, γ -Hidroxi teluretos vinílicos podem ser obtidos enantiomericamente puros através de resolução cinética enzimática.⁴ Portanto, o objetivo deste trabalho é a síntese das lactonas **8** e **9**, que apresentam atividade intensa contra larvas de *Aedes aegypti*, utilizando γ -Hidroxi teluretos vinílicos como intermediários.⁵

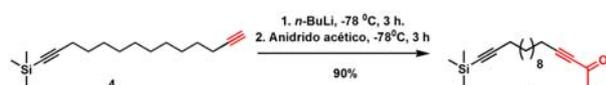
Resultados e Discussão

A síntese total das lactona **8** e **9** foi iniciada por conversão do 1,10-diol (**1**) em 1,10-diiodeto (**2**). Após, dessimetriação foi realizada para obtenção do composto **3**. De posse do composto contendo uma tripla ligação protegida (**3**), realizou-se a inserção de uma tripla ligação terminal para levar ao composto **4** (esquema 1).



Esquema 1 – Síntese do alcino terminal (**4**).

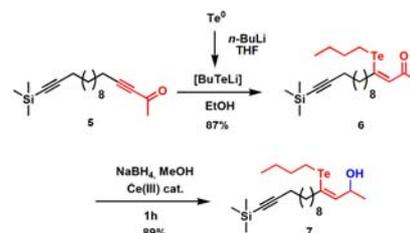
O alcino terminal (**4**) foi transformado em uma alquinona (**5**) através da litação da tripla ligação livre e subsequente reação com anidrido acético (esquema 2).



Esquema 2 – Síntese do alquinona (**5**).

De posse do composto **5** foi realizada a reação de hidroteluração levando ao composto **6**. Este foi

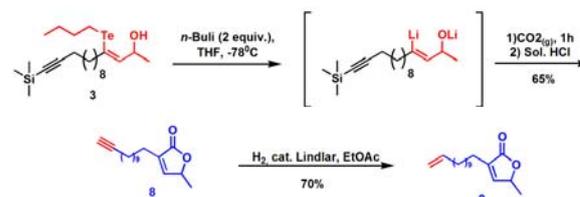
reduzido na presença de nitrato de cério levando ao hidroxitelureto **7** (esquema 3).



Esquema 3 – Síntese do hidroxitelureto **7**.

Tanto a reação de hidroteluração, quanto a redução ao hidroxitelureto foram realizadas com bons rendimentos (87% e 89% respectivamente).

O composto **7** foi então, submetido a reação com *n*-BuLi para geração de 1,4-diânio. Este foi reagido com CO₂ e após *workup* ácido levou a lactona **8**. Esta foi reduzida a lactona **9** por utilização de catalisador de Lindlar (esquema 4).



Esquema 4 – Síntese racêmica das lactonas **8** e **9**.

Conclusões

Esse projeto reforça o papel importante dos teluretos vinílicos funcionalizados como intermediários sintéticos úteis em síntese orgânica. A síntese das lactonas foi possível através de metodologia que envolveu γ -Hidroxi teluretos vinílico.

Agradecimentos

Agradecimento a CNPq, FAPESP pela ajuda financeira.

¹Comasseto, J. V.; Barrientos-Astigarraga, R. E.. *Aldrichim. Acta* 2000, 33, 66-78.

²Vieira, M.; Zinn, F. K.; Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, 586-596.

³Bassora, B. K.; Da Costa, C. E.; Gariani, R. A.; Comasseto, J. V.; Dos Santos, A. A. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 1495-1487.

⁴Dos Santos, A. A.; Da costa, C. E.; Princival, J. L.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron Asymetry* 2006, 17, 2252-2259.

⁵Rotnayake, R., Karunaratne, V., Bandara, B. M., Kumar, V., McLeod, J. K., Simmonds, P. *J. Nat. Prod.* 2001, 64, 376.

Estudo das propriedades elétricas de filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron

Paulo R. Moura¹ (PG)* e Danilo P. Almeida¹ (PQ)
 *paulo@fisica.ufsc.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

Palavras Chave: filmes finos, luz síncrotron e resistividade elétrica.

Introdução

A composição SbTe é um importante semicondutor, e em anos recentes tem sido de grande interesse por ser uma material adequado para CD-RW¹ e ligas a base de Te vem sendo muito estudadas para o uso como mídia de gravação². Como filmes de SbTe sofrem variações fotoinduzidas, pode-se utilizar esta propriedade para a fabricação de elementos ópticos para aplicações em comunicação e armazenamento de informações³.

Nesse trabalho, ligas calcogênicas de SbTe foram preparadas pela técnica de moagem mecânica e, em seguida, foram produzidos filmes de mesma composição usando a técnica de evaporação térmica resistiva. Os filmes foram irradiados com feixe de radiação VUV, na linha de luz TGM do LNS em Campinas, SP. As propriedades elétricas foram analisadas usando a técnica da sonda quatro pontas, para medidas de resistividade elétrica *in situ* em função do número de fótons.

Resultados e Discussão

Medidas de resistividade normalmente empregam sonda quatro pontas, que é colocada em contato com o substrato⁴. Para ativar o monitoramento contínuo da resistividade, um dispositivo foi projetado, que integra a sonda de quatro pontas com o filme depositado.

As figuras 1 e 2 mostram os gráficos das medidas de refletância VUV e de resistividade, para os filmes de 0,2 e 0,6 μm, respectivamente, em função do número de fótons.

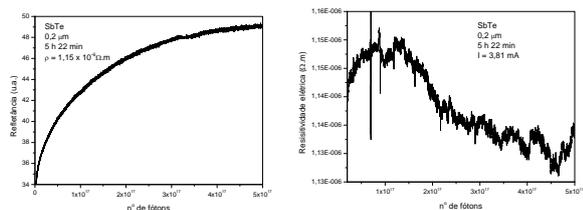


Figura 1. Medidas de refletância VUV e de resistividade, para o filme de 0,2 μm.

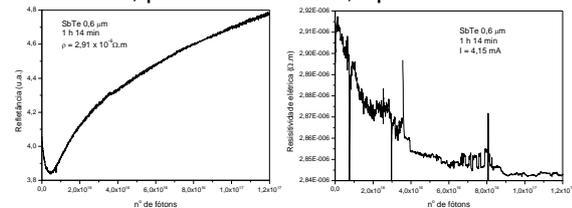


Figura 2. Medida de refletância VUV e de resistividade, para o filme de 0,6 μm.

A tabela 1 mostra a espessura, a resistividade e a variação da resistividade, determinadas com incerteza da ordem de 10, 1 e 3%, respectivamente.

Tabela 1. Espessura, resistividade e variação da resistividade dos filmes.

d (μm)	ρ ₀ (10 ⁻⁶ Ωm)	ρ (10 ⁻⁶ Ωm)	Δρ (10 ⁻⁶ Ωm)
0,2	1,15	1,13	0,02
0,6	2,91	2,84	0,07

A medida de resistividade fornece um excelente método para investigar mudanças na condutância durante o crescimento e irradiação do filme^{5,6}. Ela é determinada pelos efeitos de volume e superfície, sendo influenciada pelo espalhamento de elétrons por fônons, defeitos pontuais, impurezas e contornos de grãos⁷. Para filmes de espessura inferior ao livre caminho médio dos elétrons, a resistividade aumenta devido ao espalhamento interfacial. Ela pode também ser significativamente influenciada por espécies adsorvidas que alteram as concentrações de portadores de carga ou a altura de barreira intergranular⁸.

Conclusões

A resistividade de filmes de SbTe depositados por evaporação, foi examinada *in situ* em dois valores de espessuras, constatado que a resistividade é função da espessura dos filmes.

Observamos que a razão entre as espessuras, as resistividades e as variações da resistividade mostra certa dependência e que a medida de resistividade está relacionada diretamente com a refletância e as alterações fotoinduzidas são prioritárias do volume.

O efeito de clareamento/escurecimento também se reflete na resistividade, causando um aumento e subsequente redução.

Agradecimentos

Ao LNSL.

¹Koshino, N.; Maeda, M.; Goto, Y.; Itoh, K. e Ogawa, S. Proc. SPIE. **1985**, 529, 40.

²Yadama, N.; Takao M. e Takenage, M. Proc. SPIE **1986**, 695, 79.

³Moura, P. R.; Almeida, D. P. e de Lima, J. C. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **2007**, 129, 155.

⁴Wiegenstein, C.G. e Schulz, K.H. Rev. Sci. Instrum. **1997**, 1812, 68.

⁵Liu, H.D.; Zhao, Y.P.; Ramanath, G.; Murarka, S.P. e Wang, G.C. Thin Solid Films. **2001**, 151, 384.

⁶Jalochowski, M. e Bauer, E. Phys. Rev. B. **1988**, 8622, 37.

⁷Schumacher, D. *Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons* (Springer, Berlin, **1993**).

⁸Vancu, A.; Ionescu, R. e Bârsan, N. *Thin Film Resistive Sensors*, edited by P. Ciureanu and S. Middelhoek, (IOP, New York, **1992**).

Síntese e Análise Estrutural de um Novo Composto Macroscópico Contendo Telúrio.

Poliana Reckziegel¹(PG)*, Vânia D. Schwade¹(PG), Davi F. Back¹ (PQ), Ernesto S. Lang¹ (PQ)
*poliziegel@yahoo.com.br

1-Laboratório de Materiais Inorgânicos - LMI/ Universidade Federal de Santa Maria - UFSM.

Palavras Chave: Estrutural, macroscípicos, telúrio.

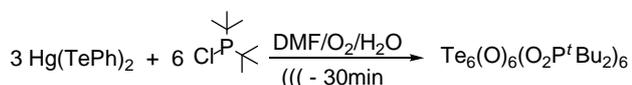
Introdução

Os ligantes organotelúrio tem aplicabilidade na síntese orgânica¹, na área de materiais como precursores de semicondutores² e na bioquímica³, entretanto nos últimos anos, um esforço considerável tem sido direcionado para a síntese de ligantes macroscípicos contendo telúrio, embora os macroscípicos de selênio sejam conhecidos, os derivados contendo telúrio em sua constituição ainda possuem poucos exemplares na literatura.^{4,5}

Como exemplos da literatura envolvendo macroscípicos de telúrio formado por associações de fosfinóxidos são incomuns⁶, este trabalho de modo inicial, está direcionado para o desenvolvimento de metodologias sintéticas e de caracterização via difração de raios X.

Resultados e Discussão

A rota sintética para obtenção do composto 1 está descrita no esquema 1, abaixo:



Esquema 1. Esquema reacional para obtenção do composto 1.

Após a completa dissolução do difenilditelureto de mercúrio, a solução foi reservada durante 2 semanas. Desta reação obtiveram-se cristais incolores com rendimento aproximado de 70%. A figura 1 representa a estrutura do composto em questão.

A solução para os dados relacionados com técnica de difração de raios X foi obtida por métodos diretos, sendo os átomos não hidrogenóides encontrados através do cálculo de sucessivas diferenças no mapa de Fourier. O refinamento foi executado pelo método de mínimos quadrados. Foram usados nestes casos os programas SHELXS-97 e SHELXL-97. Evidencia-se uma desordem posicional entre os átomos de telúrio, onde foi possível estabelecer uma proporção de 86/14% para ambos.

Tabela 1. Dados cristalográficos obtidos para o composto sintetizado.

Composto	1
Fórmula	C ₈₄ H ₁₃₈ O ₁₈ P ₆ Te ₆
Massa molar	2387,34
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R-3
a (Å)	28,7898(8)
b (Å)	28,7898(8)
c (Å)	11,0792(3)
γ (°)	120,00
$R_1; wR_2$	0,0646; 0,1997

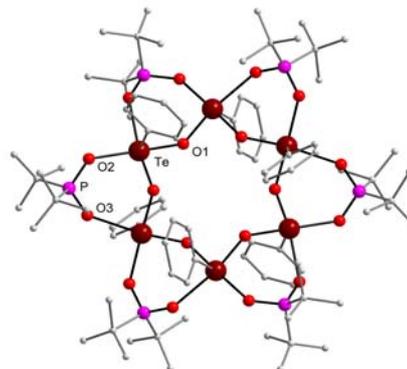


Figura 1. Representação da estrutura molecular do composto 1. Os átomos de hidrogênio foram excluídos para uma melhor visualização.

Conclusões

Os primeiros resultados mostraram que a metodologia empregada é muito versátil para a eliminação de mercúrio do material de partida, além disso, cabe ressaltar que é o primeiro exemplo da literatura contendo tal conformação estrutural. Estudos posteriores serão realizados modificando as fosfinas com o objetivo de aumentar as cavidades internas dos novos produtos formados.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERGS

¹Zeni, G.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Lewcenko, N. A.; Mitchell, C.; Schürmann, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3469.

²Wooten, A. J.; Werdwr, D.J.; Willians, D. J.; Casson, J. L.; Hollingsworth, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (44), 16177.

³Stangherlin, E. C.; Favero, A. M.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T., Nogueira, C.W. *Brain Research Bulletin* **2006**, *69*,311.

⁴Panda, A. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 1947.

⁵Beckmann, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1856.

⁶Silvestru, A.; Drake, J. E.; Yang, J.; Haiduc, I. *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *271*, 75.

Síntese e Caracterização de $[\text{Cd}_8\text{Cl}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{PCy}_3)_2] \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$.

Rafael Stieler (PQ),^{1,2*} Fabrício Bublitz (IC),² Robert A. Burrow (PQ),² Gelson N. M. de Oliveira (PQ),² Marcos A. Villetti (PQ),³ Marcelo B. Pereira (PQ),⁴ Paulo Piquini (PQ),³ Ernesto S. Lang (PQ).²

rafaelstieler@hotmail.com

¹ Universidade Federal da Fronteira Sul, Realeza-PR.

² Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

⁴ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

Palavras Chave: cádmio, selênio, cluster.

Introdução

A química de *nanoclusters* derivados de calcogenetos metálicos tem atraído grande interesse devido à sua potencial aplicação na ciência de novos materiais. Estes compostos apresentam interessantes propriedades ópticas e eletrônicas não encontradas em outros materiais. Estas propriedades podem ser atribuídas principalmente ao efeito *quantum-dot* apresentado por estes compostos, e estão intimamente ligadas com sua forma e tamanho. Desta forma, a determinação de suas estruturas por difração de raios X em monocristal é de fundamental importância para a compreensão das mesmas.^{1,2}

Resultados e Discussão

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento da química de *clusters*, estamos apresentando neste trabalho a síntese, estrutura e propriedades ópticas de $[\text{Cd}_8\text{Cl}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{PCy}_3)_2] \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$ (Figura 1).

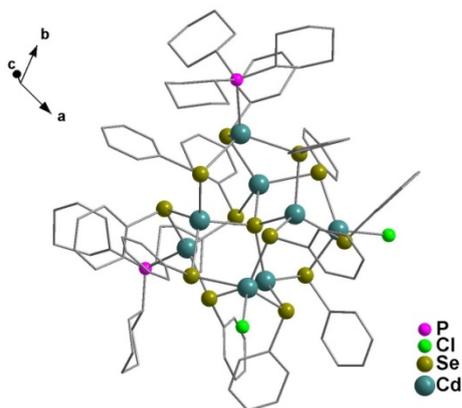
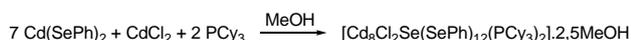


Figura 1. Estrutura molecular do composto $[\text{Cd}_8\text{Cl}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{PCy}_3)_2] \cdot 2,5\text{CH}_3\text{OH}$. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura.

A reação para a obtenção do composto pode ser descrita segundo a estequiometria abaixo:



A síntese do composto baseou-se na utilização de uma metodologia própria desenvolvida por nosso grupo. Esta metodologia baseia-se na formação *in situ* de intermediários químicos do tipo PhE-M-X (E= Se, Te; M= Cd, Hg; X= halogênio). A formação desses intermediários ocorre através da reação entre $\text{M}(\text{EPh})_2$ e MX_2 em diferentes solventes e estequiometrias. Conforme descrito anteriormente, as diferentes condições de reação levam à formação de diferentes compostos.³

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas deste composto, registrou-se o espectro de UV-Vís na região de 200 a 600 nm. A transição eletrônica menos energética observada no espectro 3,25 eV (382 nm) corresponde ao *band-gap* óptico do composto.⁴

Para compreender a natureza desta transição eletrônica, realizou-se cálculos de DFT, onde comprovou-se que a transição eletrônica de menor energia observada no espectro de absorção corresponde à transição HOMO-LUMO, e envolve a transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), através da transição $\text{Se}(4p) \rightarrow \text{Cd}(5s)$.⁴

Conclusões

Estes estudos demonstram que a reação entre $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ e CdX_2 é uma rota promissora para a síntese de novos *clusters* derivados de cádmio. Além disto, o baixo *band-gap* apresentado pelo composto demonstra a potencialidade do uso destes compostos na ciência de novos materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/MCT e à Fapergs/PRONEX 10/0005-1 pelo apoio financeiro e ao CENAPAD/Campinas pelos cálculos de DFT.

¹ DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5447.

² Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Olkowska-Oetzel, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 74.

³ Back, D. F.; de Oliveira, G. N. M.; Burrow, R. A.; Castellano, E. E.; Abram, U.; Lang, E. S.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2356.

⁴ Fu, M. L.; Fenske, D.; Weinert, B.; Fuhr, O.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1098.

Síntese, Análise Estrutural e Propriedades Ópticas de Novos *Clusters* Ternários Derivados de Hg-Cu-Se.

Rafael Stieler (PQ),^{1,2*} Ernesto S. Lang (PQ).²

rafaelstieler@hotmail.com

¹ Universidade Federal da Fronteira Sul, Realeza-PR.

² Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

Palavras Chave: mercúrio, selênio, *clusters* ternários.

Introdução

A síntese de novos *clusters* ternários tem atraído considerável atenção devido ao seu potencial uso em diferentes áreas. O efeito *quantum-dot* apresentado por esses compostos confere-lhes propriedades únicas, que não são encontradas em moléculas simples. Como as propriedades desses compostos são dependentes da sua forma e tamanho, a determinação de suas estruturas através da difração de raios x em monocristal é de fundamental importância para a compreensão das mesmas.^{1,2}

Resultados e Discussão

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento dessa área, estamos apresentando a síntese, análise estrutural e propriedades óticas de quatro novos *clusters* ternários derivados de Hg-Cu-Se. Os compostos [(Ph₃P)₂XCu(SePh)Hg(SePh)CuX(PPh₃)₂] X= Cl(**1a**), Br(**1b**), I(**1c**) (Figura 1) e [Hg₆Cu₄(SePh)₁₆] (**2**) (Figura 2) foram obtidos através da reação entre Hg(SePh)₂ e [Ph₃PCuX]₄ em dimetilformamida (dmf).

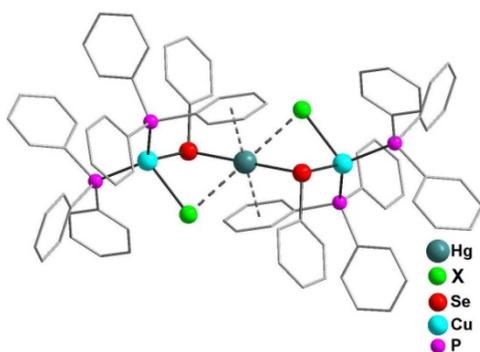


Figura 1. Estrutura molecular do composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura.

Os compostos **1a**, **1b** e **1c** são isoestruturais. Nesses compostos, o átomo de mercúrio, localizado no centro do complexo, é conectado aos átomos de cobre através de duas ligações do tipo μ_2 -SePh. A esfera de coordenação do átomo de mercúrio é completada por mais duas interações do tipo η^6 - π -aril com os grupamentos fenila dos ligantes PPh₃, e

dois átomos de halogênio, ligados ao átomo de cobre. A esfera de coordenação de cada átomo de cobre é formada por dois ligantes PPh₃, um átomo de halogênio e um grupamento SePh (Figura 1).

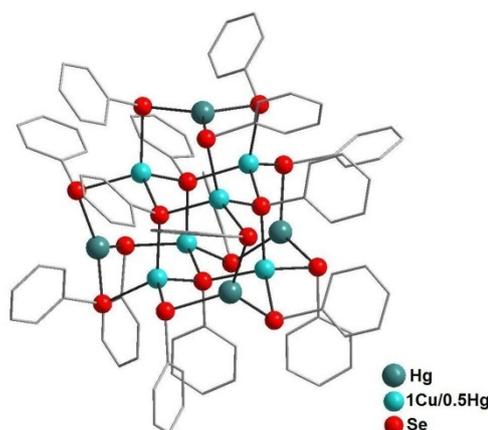


Figura 1. Estrutura molecular do composto **2**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para uma melhor visualização da estrutura.

O composto **2** é formado por um núcleo com seis átomos de mercúrio e quatro átomos de cobre. Quatro átomos de mercúrio apresentam uma geometria de coordenação trigonal-planar levemente distorcida. Os outros dois átomos de mercúrio e quatro átomos de cobre estão desordenados em seis posições simetricamente equivalentes, e apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Todos os centros metálicos são conectados através de ligações do tipo μ_2 -SePh (Figura 2).

Conclusões

A reação entre Hg(SePh)₂ e [Ph₃PCuX]₄ reportada nesse trabalho é uma rota promissora para a síntese de *nanoclusters* ternários.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq a Capes.

¹ DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5447.

² Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Olkowska-Oetzel, J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 74.

Reação de Acoplamento entre Organoteluretos e Reagentes de Grignard Empregando MnCl₂/CuI.

Rogério A. Gariani* (PG), Renan S. Ferrarini (PG), Marcio S. Silva (PG), Fabiano T. Toledo (PG), Bruno A. Sousa (PG), Alcindo A. Dos Santos (PQ) e João V. Comasseto (PQ).

*gariani2003@yahoo.com.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo.

Palavras Chave: Cloreto de Manganês, acoplamentos, catálise.

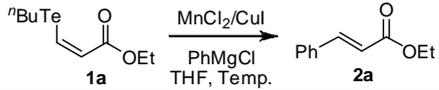
Introdução

Atualmente, a formação de novas ligações C-C, catalisadas por metais, é de grande importância em síntese orgânica.¹ De forma geral, esse tipo de reação emprega metais de transição, que apresentam elevados preços e toxicidades (ex. Pd, Zn, Ni, Rh). Um dos metais de transição com mais baixo preço e toxicidade é o manganês. Até o presente, pouco é conhecido sobre o acoplamento² entre organoteluretos e reagentes de Grignard utilizando sais de metais de transição como catalisadores. O uso de sais de manganês como catalisadores para essa reação seria uma metodologia interessante para preparação de moléculas funcionalizadas por meio de formação de ligação C-C.

Resultados e Discussão

O estudo foi iniciado com a reação mostrada na Tabela 1, visando encontrar a melhor condição reacional.

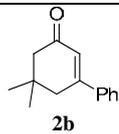
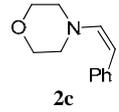
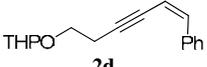
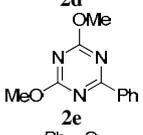
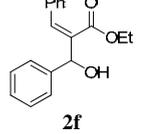
Tabela 1. Otimização das condições reacionais.

Entrada					
	MnCl ₂ (% mol)	CuI (% mol)	PhMgCl (mmol)	T (°C)	Rend. 2a (%)
1	20	-	2.0	0	10
2	-	20	2.0	0	30
3	20	20	2.0	0	45
4	20	5	1.5	0	71
5	10	10	1.5	0	55
6	5	5	1.5	0	51
7	5	5	1.1	0	78
8	5	5	1.1	r.t.	48

As entradas 1, 2 e 3 da tabela 1 ilustram a necessidade de trabalhar com o sistema MnCl₂/CuI para obter a reação de acoplamento. Dentre diversas reações, a condição ótima foi encontrada com 5 mol % de MnCl₂ e 5 mol % de CuI, utilizando 1,1 eq. de PhMgCl (Tabela 1, Entrada 7). No entanto, a reação ocorreu com total inversão de

configuração para isômero *E*, que também foi observado por Uemura em estudos similares utilizando complexos de níquel como catalisadores.³ Os demais exemplos obtidos mantiveram a configuração inicial *Z* (Tabela 2).

Tabela 2. Exemplos de Produtos de acoplamento.

Entrada	Produto de acoplamento	Rend. (%)
1		60
2		79
3		52
4		56
5		60

Sistemas aromáticos ou conjugados apresentaram rendimentos razoáveis (Tab. 2, entradas 1 e 4). Sistemas acíclicos sp² apresentaram os melhores rendimentos (Tab. 2, entrada 2).

Conclusões

As reações entre organoteluretos e reagentes de Grignard, na presença de MnCl₂ e CuI, mostraram-se uma alternativa viável para formação de ligações C-C em moléculas funcionalizadas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Cahiez, G.; Gager, O.; Lecomte, F. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5255.

² Raminelli, C.; Junior, J. G.; Silveira, C. C.; Comasseto, J. V. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8801.

³ Uemura, S.; Fukuzawa, S.-I.; Patil, S. R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 9.

Ciclização eletrofílica de selenetos homopropargílicos mediada por sais de cobre (II)

Ricardo F. Schumacher (PG),¹ Alisson R. Rosário (PG),¹ Paulo H. Menezes (PQ)² e Gilson Zeni (PQ)^{1*}

*gzeni@pq.cnpq.br

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos, UFSM, RS.

² Laboratório de Orgânica Aplicada, Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Recife, PE.

Palavras Chave: Heterociclos, Cobre, Selenofeno

Introdução

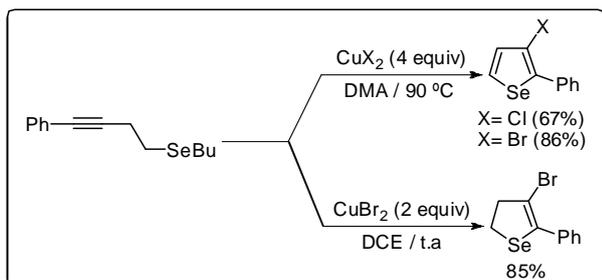
Compostos heterocíclicos estão presentes em uma variedade de produtos naturais e moléculas biologicamente ativas. Dentre as metodologias mais utilizadas na síntese de heterociclos, está o uso de metais de transição, embora normalmente de alto custo e intolerantes a alguns grupos funcionais.¹

A ciclização eletrofílica, aparece como uma metodologia alternativa, que emprega espécies eletrofílicas de halogênio e calcogênio. Essa oferece vantagens por agregar ao heterociclo tais eletrófilos, oportunizando futuras funcionalizações.² Neste contexto, haletos de cobre (II) tem aparecido como reagentes eficazes, de baixo custo e de fácil manipulação para a promoção dessas reações.

Por outro lado, os calcogenofenos e em especial os selenofenos, são substratos versáteis devido a capacidade de participarem de uma série de reações químicas, dentre elas os acoplamentos C-C, C-N e C-S.³ Ainda, destacam-se por apresentarem diversas atividades farmacológicas, tais como antioxidante e antiinflamatória.⁴

Resultados e Discussão

Baseado no exposto acima, este trabalho objetivou promover a reação de ciclização eletrofílica de selenetos homopropargílicos usando haletos de cobre (II). Para tanto, uma série de solventes tais como, DCE, DMA, MeCN, MeOH e Tolueno, foram testados na presença de sais de cobre (II) em quantidades que variaram de 1,2 a 4 equivalentes. No esquema 1 estão os resultados para as melhores condições reacionais. Produtos distintos foram obtidos pela troca de solvente e temperatura.



Esquema 1. Condição de reação otimizada

Com as condições de reação otimizadas, uma série de diferentemente substituídos selenofenos (Figura 1) e seus dihidro análogos (Figura 2) foram sintetizados.

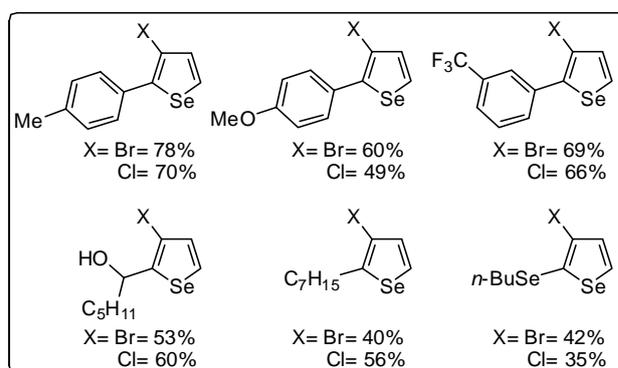


Figura 1. 3-Haloselenofenos

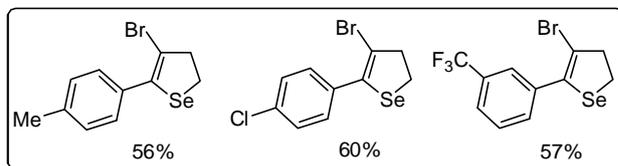


Figura 2. 4-Bromo-2,3-Dihidroselenofenos

Conclusões

Através destas metodologias uma série de haloselenofenos e halodihidroselenofenos foram sintetizados. O uso de sais de cobre (II) tolerou diferentes substituintes, tais como anéis aromáticos contendo grupos doadores e retiradores de elétrons, grupamento alquílico, álcool e seleneto de alquila.

Agradecimentos

Capes, Fapergs (Pronex 10/0005-1) e CNPq.

¹ Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127.

² Schumacher, R. F.; Rosário, A. R.; Souza, A. C. G.; Menezes, P. H.; Zeni, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1952.

³ Schumacher, R. F.; Alves, D.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 538.

⁴ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

Síntese de 3-Haloselenofenos via ciclização eletrofílica de (Z)-selenoeninos mediada por CuX₂

Daniela A. Barancelli (PG),¹ Ricardo F. Schumacher (PG),¹ Paulo H. Menezes (PQ)² e Gilson Zeni (PQ)^{1*}

*gzeni@pq.cnpq.br

¹ Laboratório de Síntese, Reatividade, Avaliação Farmacológica e Toxicológica de Organocalcogênicos, UFSM, RS.

² Laboratório de Orgânica Aplicada, Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Recife, PE.

Palavras Chave: Ciclização, Cobre, Selenofeno

Introdução

Tiofenos e furanos são moléculas cíclicas de cinco membros que contêm em sua estrutura um átomo de enxofre e oxigênio respectivamente. Esses heterociclos são alvo de muitos estudos, pois estão presentes em muitos fármacos e produtos naturais.¹ Seus selênio derivados, os selenofenos, uma vez que não são encontrados na natureza, recebem menos atenção, embora muitos de seus derivados possuem atividades potencialmente farmacológicas, do tipo antiinflamatório e antioxidante.² De maneira análoga aos tiofenos e furanos, os haloselenofenos apresentam-se como reagentes versáteis em síntese orgânica, por participam de diversas reações de formação de ligações C-C, C-N e C-S.³ Reações de ciclização eletrofílica são métodos versáteis para a síntese de haloheterociclos. A utilização de eletrófilos de fácil acesso como iodo molecular e sais de cobre permitem uma maior funcionalização no heterociclo formado. Através dessa metodologia, diversos (Z)-selenoeninos foram utilizados para a síntese de 3-iodoselenofenos altamente funcionalizados pelo nosso grupo.⁴

Resultados e Discussão

A ciclização de (Z)-selenoeninos pelo uso de haletos de cobre (II), CuBr₂ e CuCl₂, foi estudada nesse trabalho. Para a otimização das condições reacionais diversos solventes, tais como: THF, MeCN, CH₂Cl₂, DMF e MeOH foram testados. Nossos melhores resultados para a síntese de 3-Bromo e 3-Cloroselenofenos estão descritos na figura 1.

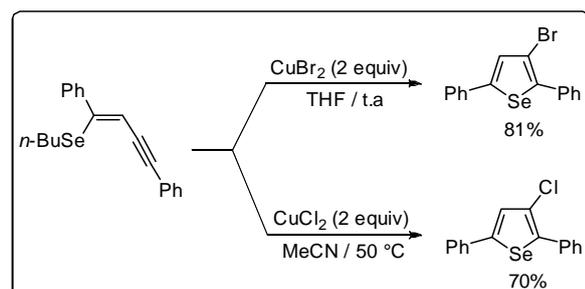


Figura 1. Condição de reação otimizada.

Aplicando-se as melhores condições reacionais obtidas para a ciclização de (Z)-selenoeninos diversos 3-haloselenofenos foram sintetizados (Figura 2).

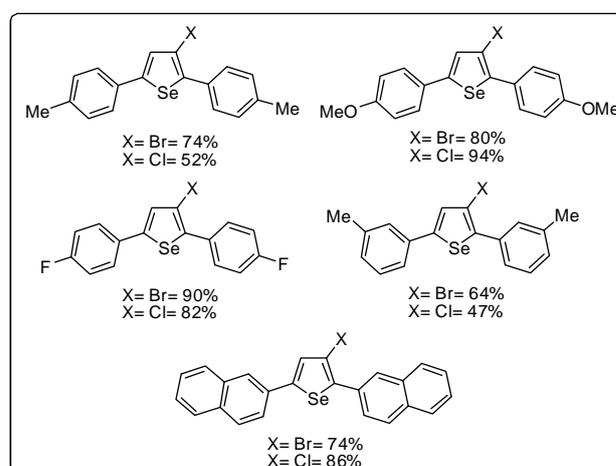


Figura 2. Produtos de ciclização.

Conclusões

Em resumo, uma variedade de 3-haloselenofenos foram sintetizados através das reações de ciclização eletrofílica a partir de (Z)-selenoeninos e haletos de cobre (II). Essa metodologia permitiu que anéis aromáticos contendo diferentes substituintes, como metila, metoxila e halogênio fossem empregados fornecendo os produtos desejados em rendimentos satisfatórios.

Agradecimentos

Capes, Fapergs (Pronex 10/0005-1) e CNPq.

¹ Eicher, T.; Hauptmann, S. in *The Chemistry of Heterocycles* Wiley/VCH, 2003, Weinheim.

² Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6255.

³ Schumacher, R. F.; Alves, D.; Brandão, R.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 538.

⁴ Alves, D.; Luchese, C.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6726.

Óxido de Cobre (CuO) Nanoparticulado: um Excelente Catalisador para Preparar Compostos Organocalcogênio em Líquidos Iônicos

Devender Singh¹ (PG), Eduardo E. Alberto¹ (PG), Oscar E. D. Rodrigues¹ (PQ), Ricardo S. Schwab² (PQ), Antonio L. Braga³ (PQ)* albraga@qmc.ufsc.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS.

²Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900, Santa Cruz do Sul, RS.

³Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-970, Florianópolis, SC.

Palavras Chave: compostos organocalcogênicos, líquidos iônicos, óxido de cobre.

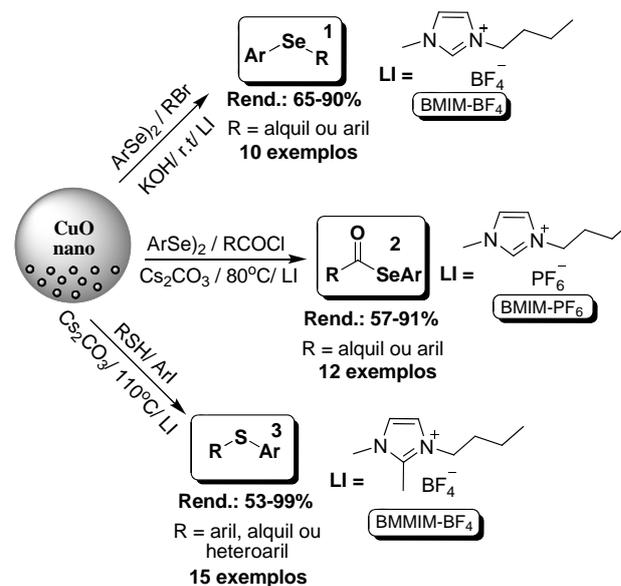
Introdução

Reações de acoplamento catalisadas por metais de transição nanoestruturados vêm sendo amplamente utilizados na formação de novas ligações, C-N, C-O, C-S e C-Se.¹ Entretanto as metodologias sintéticas disponíveis possuem uma série de desvantagens, que incluem o emprego de metais com elevados custos, longos tempos reacionais, emprego de ligantes, altas temperaturas e problemas relacionados com a toxicidade do metal e do solvente empregados. Por outro lado, os líquidos iônicos têm recebido grande atenção em síntese orgânica, como solvente reciclável e/ou catalisador.² Em alguns casos os líquidos iônicos aumentam a velocidade e/ou a seletividade das reações. Frente a isto, neste trabalho, é apresentado uma metodologia eficiente para a síntese de selenetos e sulfetos de diorganoíla e selenoésteres empregando CuO nanoestruturado, base e líquidos iônicos (LI) como solventes recicláveis.

Resultados e Discussão

A metodologia empregada na síntese dos selenetos (1) consistiu na reação de acoplamento entre brometos de arila e alquila com disselenetos, utilizando como catalisador (0,5 mol%) de CuO, KOH e BMIM-BF₄ como solvente reciclável. Nessas condições os aril- e alquil-selenetos foram obtidos em bons e excelentes rendimentos (Esquema 1). Empregando metodologia similar, também foram sintetizados selenoésteres (2) em bons e excelentes rendimentos a partir de reações de acoplamento entre disselenetos e cloretos de acila, utilizando (5,0 mol%) de CuO, Cs₂CO₃ e BMIM-PF₆ como solvente. A metodologia também foi aplicada na reação de acoplamento de tióis e iodetos aromáticos, utilizando-se BMMIM-BF₄ como solvente, (10 mol%) de CuO e Cs₂CO₃ como base, obtendo-se assim os sulfetos (3) em excelentes rendimentos. Tióis biologicamente ativos como o Captopril e a N-Boc-L-penicilamina, também foram empregados como materiais de partida levando aos respectivos derivados em bons rendimentos. Todos os produtos foram caracterizados por espectroscopia de

ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e RMN ¹³C) e espectroscopia de massas.



Esquema 1.

Conclusões

Este novo sistema CuO/Líquido iônico apresentou alta eficiência na síntese de selenetos, sulfetos e selenoésteres, levando a bons e excelentes rendimentos. Como características importantes desse protocolo destacam-se: (1) a possibilidade de recuperação do CuO, (2) condições brandas de reação e (3) a possibilidade de recuperação do solvente, minimizando assim o impacto ambiental.

Agradecimentos

TWAS-CNPq, CAPES, UFSM, UNISC.

¹ (a) Jammi, S.; Sakthivel, S.; Rout, L.; Mukherjee, T.; Mandal, S.; Mitra, R.; Saha, P.; Punniyamurthy, T. *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 1971. (b) Narayanaperumal, S.; Gul, K.; Kawasoko, C. Y.; Singh, D.; Dornelles, L.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* in press.

² (a) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071. (b) Narayanaperumal, S.; Alberto, E. E.; Gul, K.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3886. (c) Singh, D.; Galletto, F. Z.; Soares, L. C.; Rodrigues, O. E. D.; Braga, A. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2661.

Síntese e análise estrutural de novos iodetos de organotelúrio (IV)

Roberta Cargnelutti (PG)*, Bruno Noschang Cabral (IC), Ernesto Schulz Lang (PQ)

rocargnelutti@yahoo.com.br

LMI – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97.105-900, Santa Maria, RS.

Palavras Chave: iodetos de organotelúrio, ligações secundárias, difração de raios-X.

Introdução

Várias classes de compostos de haletos de organotelúrio são conhecidas, incluindo espécies de fórmula geral $R\text{TeX}_3$, $R_2\text{TeX}_2$ e $R_3\text{TeX}$.¹ Esses compostos de Te(IV) apresentam estruturas interessantes, devido a ocorrência de ligações secundárias $\text{Te}\cdots\text{X}$, que podem resultar em conjuntos diméricos ou poliméricos.² Assim, não é um exagero classificar a química de haletos de organocalcogênios como a “química das ligações secundárias”. As ligações secundárias estão situadas no limite da soma dos raios de van der Waals, que para Te/I é 4,04 Å.³ Composições e configurações incomuns caracterizam iodetos de organotelúrio estabelecendo assim um campo em aberto para novas pesquisas.⁴

Resultados e Discussão

Neste trabalho, dois novos compostos de iodeto de organotelúrio (IV) são descritos. Com o objetivo de examinar as ligações secundárias existentes entre Te/I, e o efeito destas no ambiente de coordenação do telúrio, análises cristalográficas por difração de raios-X foram utilizadas.

Para a síntese dos compostos **1** e **2**, utilizou-se atmosfera de N_2 e como solvente CH_2Cl_2 .

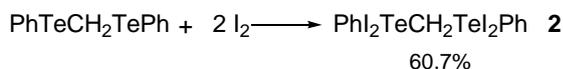
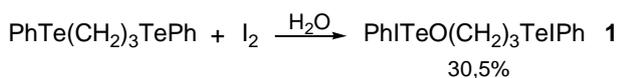
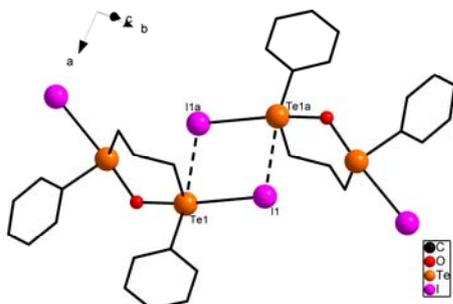


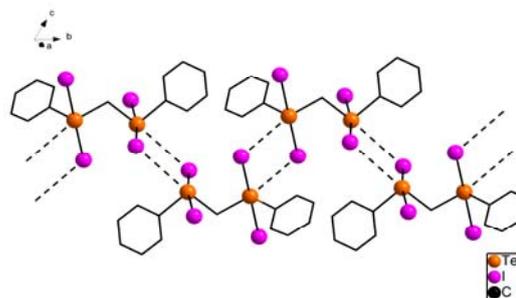
Figura 1. Projeção da estrutura do composto 1.



Na figura 1 observamos a formação de um pseudo dímero entre as moléculas de $\text{PhITeO}(\text{CH}_2)_3\text{TeI}$, através das ligações secundárias entre $\text{Te}\cdots\text{I}$

representadas pelas linhas tracejadas. Essas distâncias de ligação são da ordem de 3,6004(0) Å entre $\text{Te1}\cdots\text{I1a}$ e $\text{Te1a}\cdots\text{I1}$.

Figura 2. Projeção da estrutura do composto 2.



Na figura 2 observamos a formação de uma rede pseudo polimérica entre as moléculas de $\text{PhI}_2\text{TeCH}_2\text{TeI}_2\text{Ph}$ que estão conectadas através de ligações secundárias representadas pelas linhas tracejadas $\text{Te}\cdots\text{I}$ da ordem de 3,9361(2) Å.

Tabela 1. Dados cristalográficos dos compostos 1 e 2.

Composto	1	2
Fórmula	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Te}_2\text{I}_2\text{O}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Te}_2\text{I}_4$
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P(-1)$
a/Å	8.9756(1)	8.8774(4)
b/Å	25.4328(3)	11.5336(5)
c/Å	8.3919(1)	11.6866(5)
α /°	90	63.34(0)
β /°	94.553(1)	72.74(0)
γ /°	90	73.31(0)
$R_1; wR_2$	0.0626; 0.1376	0.0347; 0.0827

Conclusões

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que as ligações secundárias são extremamente importantes na descrição da estrutura cristalina do estado sólido de iodetos de organotelúrio (IV).

Agradecimentos

CNPq / CAPES.

¹ Hargittai, I.; Rozsondai, B. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, vol. 1, Wiley, New York, 1986.

² Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem Radiochem.* 1972, 122, 1.

³ Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S.; Pereira, C. B. *J. Organomet. Chem.* 2010, 695, 1480.

⁴ Faoro, E.; Oliveira, G. M.; Lang, E. S. *Polyhedron* 2009, 28, 63.

Obtenção de Calcogenoacetilenos a partir de Dicalcogenetos de Diorganoila e Acetilenos Terminais Catalisada por sais de In (III)

Rodrigo Giovenardi (PG), Daniel S. Rampon (PG), Paulo H. Schneider* (PQ), Raoni S. Rambo (PG), Tiago L. da Silva (PG). (paulos@iq.ufrgs.br)

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre/RS.

Palavras Chave: Alquinilação, Calcogenoacetilenos, Sais de Índio (III).

Introdução

Calcogenoacetilenos são úteis intermediários sintéticos, podendo agir como blocos de construção versáteis para diversos propósitos.¹ Muitos métodos são descritos na literatura para sua preparação, contudo, em maioria, empregam mais de uma etapa,^{2a,b} requerem reagentes de difícil manipulação,^{2c} ou catalisadores indesejáveis do ponto de vista ambiental, como sais de cobre.^{2a-e} Durante os últimos anos, sais de In (III) tem recebido muita atenção como novos catalisadores ácidos de Lewis verdes para síntese orgânica.³ Apesar disto, a preparação de calcogenoacetilenos utilizando sais de In (III) não foi descrita até o momento. Desta forma, apresentamos uma nova e branda metodologia para a síntese de calcogenoacetilenos empregando InX_3 (X = Cl, Br) como catalisador (Figura 1).

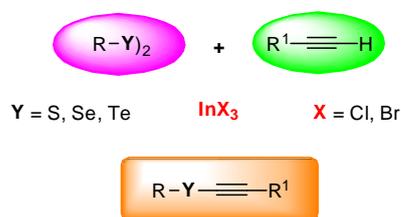


Figura 1. Calcogenoacetilenos empregando InX_3 .

Resultados e Discussão

Inicialmente foi investigada a otimização reacional (Tabela 1 e 2). Nesta abordagem, disseleneto de difenila (**1b**) e fenilacetileno (**2**) foram utilizados como substratos modelo.

Tabela 1. Efeito da base, tempo e temperatura nas condições reacionais.

Entrada ^a	Base (1eq) ^b	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend. (%) ^c
1	(i-Pr) ₂ NH	24	80	60
2	-	24	80	0
3	(Et) ₃ N	24	80	0
4	K ₂ CO ₃	24	130	0
5	Cs ₂ CO ₃	24	80	99
6	Cs ₂ CO ₃	10	50	99
7	Cs ₂ CO ₃	10	25	40

^a 0,5 mmol de **1b** e 1 mmol de **2**. ^b Ao fenilacetileno **2**. ^c Por CG.

A reação ocorreu sem necessidade de atmosfera inerte. O uso de InBr_3 ou InCl_3 proporcionou rendimentos semelhantes, desta forma, utilizamos

InCl_3 devido ao seu menor custo. Observou-se que a presença de base é fundamental para a formação do produto (Tabela 1, entradas 1 e 2). Obtendo-se os melhores rendimentos com Cs_2CO_3 (Tabela 1, entrada 5), verificou-se que a redução nos tempos e temperaturas reacionais não diminuiu a eficiência da reação, oferecendo uma metodologia branda (Tabela 1, entradas 5 e 6). Contudo, a T.A. (Tabela 1, entrada 7), houve uma redução significativa no rendimento. Notavelmente, a redução da quantidade de catalisador e base (1 mol% de InCl_3 e 20 mol% de Cs_2CO_3) continuou gerando excelentes rendimentos (Tabela 2). Entretanto, menores quantidades destes reagentes desfavoreceram a reação. A seguir, investigamos o efeito do solvente e do átomo de calcogênio (Tabela 2).

Tabela 2. Efeito do solvente e dos reagentes.

Entrada	Y	Solvente	Rend. (%) ^a
1	Se (3b)	DMSO	99
2	Se (3b)	THF	36
3	Se (3b)	CH ₃ CN	0
4	Se (3b)	DMF	58
5	Se (3b)	PhMe	0
6	Se (3b)	EtOH	0
7	S (3a)	DMSO	23
8	Te (3c)	DMSO	99

^a Por CG.

Os melhores rendimentos foram obtidos utilizando DMSO como solvente (Tabela 2, entrada 1). Além disso, a reação foi efetiva para os demais calcogenoacetilenos (Tabela 2, entrada 7 e 8).

Conclusões

A nova metodologia apresentou excelentes rendimentos. Estudos mecanísticos através de RMN ⁷⁷Se estão em curso. O escopo reacional está sendo desenvolvido, também buscando a otimização da preparação do tioacetileno (**3a**).

Agradecimentos

CAPES, CNPq, INCT-Catálise e FAPERGS.

¹ (a) Perin, G.; et al. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1277.

² (a) Braga, A. L.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5172. (b) Tomoda, S.; et al. *Chem. Lett.* **1982**, 253. (c) *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 417. (d) Bieber, L. W.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2735. (e) Braga, A. L.; et al. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 393.

³ Frost, C. G.; et al. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, *1*, 1.

Síntese de Calcogeno-pirimidinonas via Reações de Biginelli

Rômulo F. S. Canto^{1*} (PG), Daiane G. De Liz¹ (PG), Vanessa do Nascimento¹ (PG) e Antonio L. Braga^{1*} (PQ)

¹ LabSelen – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis/SC

albraga@qmc.ufsc.br, rfscanto@gmail.com

Palavras Chave: Reação de Biginelli, organocalcogenetos, pirimidinonas.

Introdução

Reações multicomponente são ferramentas poderosas no desenvolvimento de rotas sintéticas econômicas, permitindo a construção de alvos moleculares complexos em poucas etapas reacionais.¹ Pirimidinonas são estruturas privilegiadas que apresentam um vasta gama de atividades biológicas, atuando como agentes antioxidantes, antiinflamatórios e antitumorais.² A estratégia de modificar esta classe de compostos com calcogênios visa o desenvolvimento de novos compostos biologicamente ativos. Compostos organocalcogênio, principalmente compostos contendo o átomo de selênio, têm sido descritos como promissores agentes farmacológicos.³ Neste trabalho foi planejada a síntese de novos compostos calcogeno-pirimidinonas através da utilização da reação multicomponente de Biginelli.

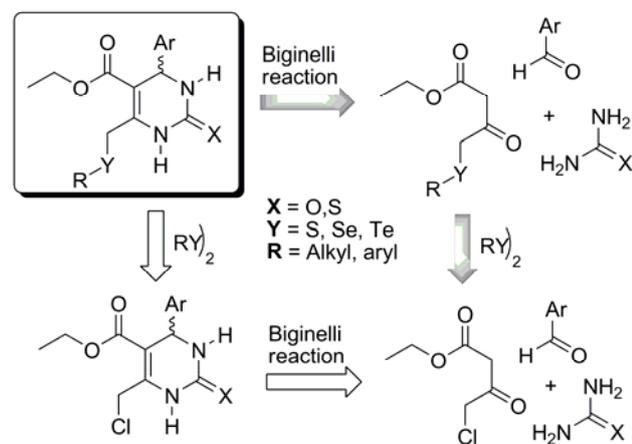
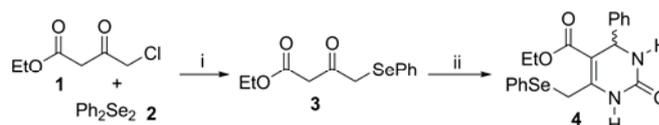


Figura 1. Retrossíntese planejada para a obtenção dos compostos alvo.

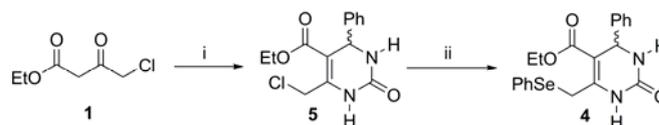
Resultados e Discussão

Inicialmente foi investigada a síntese do etil-4-fenilselanil-acetoacetato **3** a partir do Etil-4-cloroacetato **1** e do disseleneto de difenila (**2**). O composto **3** foi obtido em altos rendimentos quando utilizado Zn^0 para formação *in situ* da espécie nucleofílica de selênio. Através da reação tricomponente entre uréia, benzaldeído e o composto **3** foi possível obter a 6-fenilselanilmetil-pirimidinona **4** com 37% de rendimento global (Esquema 1).



Esquema 1. Condições reacionais: *i*) Zn (1,2 equiv.), **2** (2,0 equiv.), THF, t.a., 24h (99% rend.); *ii*) PhCHO (1,0 equiv.), uréia (2,0 equiv.), HCl_{conc} (0,1 equiv.), neat, 100°C, 2h (37% rend.).

O composto alvo **4** pôde ser obtido com um rendimento global de 72% quando sintetizado a partir da 6-clorometil-pirimidinona **5** obtida através da reação tricomponente entre o composto dicarbonílico **1**, uréia e benzaldeído. As melhores condições encontradas para a reação de substituição cloro-selênio foram através da utilização de boridreto de sódio/EtOH para a formação da espécie nucleofílica de selênio e iodeto de potássio para a provável formação *in situ* do iodeto da pirimidinona (Esquema 2).



Esquema 2. Condições reacionais: *i*) PhCHO (1,0 equiv.), uréia (2,0 equiv.), **1** (1,0 equiv.), HCl_{conc} (0,1 equiv.), neat, 100°C, 2h (79% rend.); *ii*) $NaBH_4$ (2,5 equiv.), **2** (1,0 equiv.), **5** (1,0 equiv.), KI (1,0 equiv.), EtOH, refluxo, 4h (91% rend.).

Conclusões

A rota sintética para obtenção do composto alvo 6-fenilselanilmetil-pirimidinona **4** foi otimizada com sucesso permitindo a obtenção deste composto com 72% de rendimento global. As reações utilizadas permitem a introdução de diversos pontos de variedade estrutural para a construção de uma quimioteca de calcogeno-pirimidinonas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e INCT-Catálise.

¹ Armstrong, R. W.; Combs, A.P.; Tempest, P.A.; Brown, S. D.; Keati, T. A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 123.

² Kappe, C. O. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, 35, 1043.

³ Nogueira, C. W.; Zeni, G.; Rocha, J. B. T. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6255; Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *JBCS* **2010**, 21, 2032.

Complexos de metais de transição envolvendo telúrio e benzoiltiureias

Sailer S. dos Santos (PG)^{1*}, Ernesto S. Lang (PQ)¹, Nguyen H. Huy (PQ)² e Ulrich Abram (PQ)³
sailer.santos@gmail.com

¹Laboratório de Materiais Inorgânicos; Depto. de Química; Universidade Federal de Santa Maria

²Instituto de Química Inorgânica, Universidade de Ciências de Hanoi, Vietnã

³Instituto de Química e Bioquímica, Universidade Livre de Berlim, Alemanha

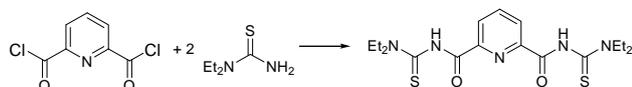
Palavras Chave: telúrio, benzoiltiureias, estrutura cristalina

Introdução

Uma série de complexos combinando derivados de telúrio(II) e (IV), e metais da primeira série de transição com um ligante do tipo benzoiltiureia foram sintetizados em um procedimento "one-pot".

Resultados e Discussão

Os diferentes complexos podem ser obtidos a partir do reagente de telúrio apropriado e do acetato do metal correspondente. O ligante pode ser obtido através da reação do cloreto de 2,6-dicarbonilpiridina com 1,1-dietiltiureia em THF anidro.¹ Este ligante é bastante versátil, podendo se coordenar a ácidos duros e moles.²



Esquema 1. Rota sintética para a obtenção do ligante

Quando se parte de Te(IV), ocorre um processo redox no qual o ligante sofre oxidação. Os átomos de enxofre que não participaram do processo redox aparecem como sítios de coordenação para a espécie de Te(II) gerada no meio reacional. O centro metálico exibe geometria de coordenação octaédrica (conforme Figura 1).

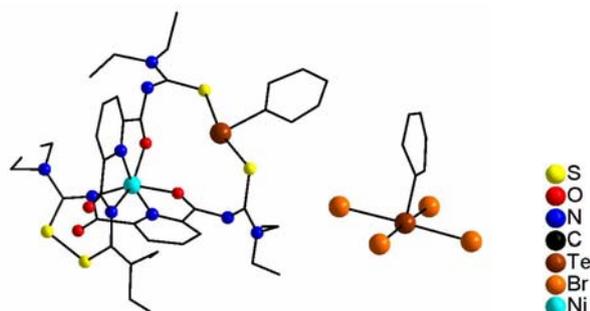


Figura 1. Projeção da unidade assimétrica de um complexo obtido quando se parte de um derivado de Te(IV).

Na Figura 1, está a projeção da estrutura de um exemplo de complexo catiônico com níquel. O

contra-íon é um ânion derivado de Te(IV) – (PhTeBr₄)⁻.

Quando se parte de Te(II), não se observa nenhum processo redox. Os sítios de enxofre se apresentam coordenados a quatro unidades PhTe⁺, interconectadas aos pares por meio de pontes de iodeto. A geometria de coordenação do centro metálico é similar ao caso anterior. O complexo se apresenta na forma neutra.

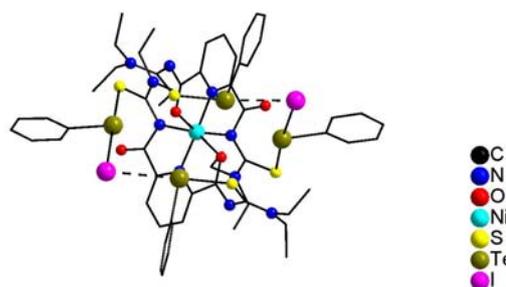


Figura 2. Projeção da unidade assimétrica de um complexo obtido quando se parte de um derivado de Te(II).

Conclusões

Diferentes complexos puderam ser obtidos e caracterizados por difração de raios X em monocristal, combinando telúrio com metais de transição. A modificação do ligante pode ser feita a partir do uso de diferentes tiureias³ como material e partida e pode permitir a incorporação de outros metais, produzindo assim complexos multinucleares.

Agradecimentos

Sailer S. dos Santos agradece ao CNPq e ao convênio CNPq/DAAD/CAPES pela bolsa de doutorado e de doutorado-sandwich concedidas. Os autores agradecem ao programa PRONEX-CNPq/Fapergs pelo financiamento da pesquisa.

¹Schröder, U.; Beyer, L.; Sieler, J. *Inorg. Chem. Comm.* **2000**, *3*, 630

²Koch, K. R.; Hallale, O.; Bourne, S. A.; Miller, J.; Bacsá, J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *561*, 185

³Yokoyama, M.; Ikuma, T.; Obara, N.; Togo, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1990**, *12*, 3243

Síntese de derivados β -Seleno aminas quirais a partir de aziridinas com disseleneto de difenila usando Zn/ZnO em líquido iônico.

Antonio L. Braga^{1*} (PQ), Syed M. Salman² (PG), Senthil Narayanaperumal² (PG), Oscar E. D. Rodrigues² (PQ), Luciano Dornelles² (PQ), Diego de Souza² (PG), Caroline R. Bender² (IC).

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

*email: albraga@qmc.ufsc.br

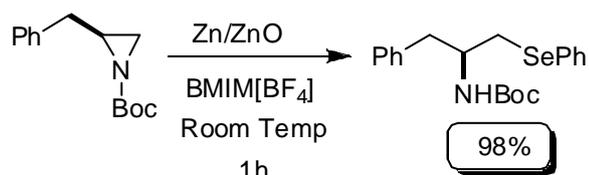
Palavras chaves: Líquido iônico Zn/ZnO, aziridina

Introdução

O desenvolvimento de novas metodologias para a introdução de grupos de selênio em moléculas orgânicas continua sendo um interessante desafio.¹ Além disso, selenetos quirais e disselenetos contendo ligantes oferecem atraentes opções no desenvolvimento de transformações assimétricas. Nesse contexto, a síntese de uma nova série de β -seleno aminas quirais, através da abertura estereosseletiva do anel aziridinico com nucleófilos de selênio, gerados por agentes redutores tais como NaBH_4 , LiBHET_3 , zinco ou sais de índio tem sido descrita por nosso grupo².

Resultados e Discussão

A reação foi realizada, como pode ser visto no esquema 1, empregando aziridina protegida, PhSeSePh e 1,5 equiv de zinco em relação ao respectivo disseleneto e 5mol% de óxido de zinco nanoparticulado em diferentes solventes orgânicos, para a obtenção do β -seleno amina quiral desejado (tabela 1).



Esquema 1. Síntese da β -seleno amina.

Tabela 1. Screening das condições reacionais.

#	R	Solvente	Rendimento(%)
1	Bn	CH_2Cl_2	72
2	Bn	THF	83
3	Bn	CH_3CN	78
4	Bn	BMIM.PF_6	92
5	Bn	BMIM-NTf_2	55
6	Bn	BMIM-BF_4	98

Com a melhor condição reacional estabelecida, as aplicações desta nova metodologia foram examinadas e os produtos são mostrados na Figura 1.

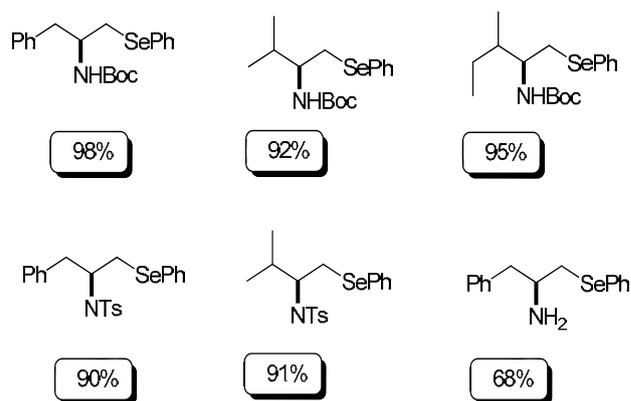


Figura 1. Síntese dos derivados β -seleno aminas quirais.

Conclusões

Em resumo, apresentamos aqui uma abordagem simples e eficiente para a preparação de β -seleno aminas quirais. Os produtos desejados foram preparados em líquidos iônicos como solventes, empregando selenolatos preparados por nanopartículas de óxido de zinco e zinco elementar. Através desta metodologia é possível fazer a abertura do anel de aziridinas protegidas e desprotegidas.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES e FAPERGS.

1. Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Vargas, F.; Braga, R. C. *Synlett*, **2006**, 1453.

2. (a) Braga, A. L.; Lüdtke, D. S.; Paixão, M. W.; Rodrigues, O. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2635; (b) Braga, A. L.; Paixão, M. W.; Marin, G. *Synlett* **2005**, 1675; (c) Braga, A. L.; Schneider, P. H.; Paixão, M. W.; Deobald, A. M.; Peppe, C.; Bottega, D. P. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4305. (d) Braga, A. L.; Schwab, R. S.; Alberto, E. E.; Salman, S. M. Vargas, J.; Azeredo, J. B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2309.

Síntese de Bisindolcalcogenossulfetos

Claudio C. Silveira (PQ),* Samuel R. Mendes (PG), Sheila Schlösser (IC), Chaiene Rossato Belo (IC)

*silveira@quimica.ufsm.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Caixa Postal 5001, 97105-900, Santa Maria, RS.

*Tel/fax: +55-55-3220-8754.

Palavras Chave: Indol, Organocalcogenossulfetos.

Introdução

Indóis e seus derivados são de grande interesse sintético devido a estarem presentes em diversos processos biológicos, sendo isolados de diversas fontes naturais.¹ Por exemplo, o composto **1**, preparado através do aquecimento de indol e enxofre elementar em DMF, é um conhecido agente anti-fúngico.²

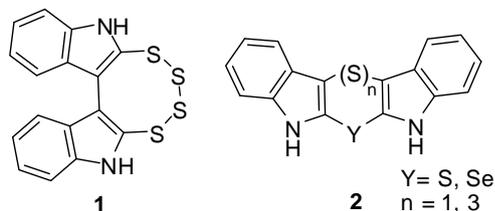
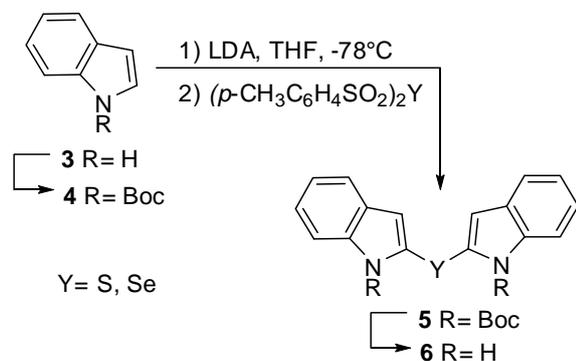


Figura 1.

Assim, decidiu-se sintetizar uma série de compostos análogos a estrutura **1**, contendo duas unidades de indol e dois ou mais átomos de calcogênios (**2**) para, posteriormente, realizar um estudo sobre suas propriedades biológicas.

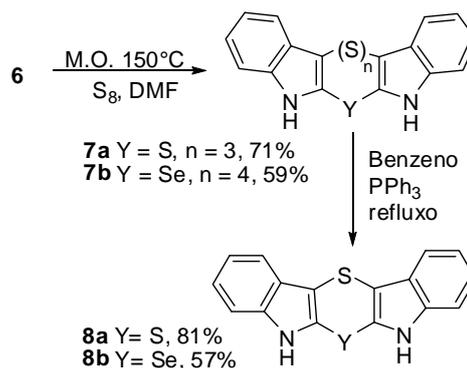
Resultados e Discussão

Inicialmente, foi feito um estudo retrossintético para avaliar a melhor rota para a síntese destes compostos. Assim, optou-se, primeiramente, por sintetizar o calcogeneto de bisindol-2-ila (**6**), através da reação do *N*-Boc-indol com o bissulfonato de calcogenoíla (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese dos materiais de partida.

Posteriormente, realizou-se a reação de sulfenilação do composto **6** com enxofre elementar em DMF sob microondas, obtendo-se os respectivos calcogenopolissulfetos **7a** e **7b** em bons rendimentos. Por fim, realizamos a dessulfurização destes com trifetilfosfina, em benzeno, para obter os calcogenossulfetos **8a** e **8b**. Nesta etapa, o seleneto apresentou rendimento bastante inferior em relação ao respectivo sulfeto, devido possivelmente a troca do átomo de selênio por um de enxofre durante a dessulfurização, (M^+ 294 detectado por espectroscopia de massas).



Esquema 2. Síntese dos organocalcogeno-sulfetos.

Conclusões

Os análogos do composto **1** foram obtidos, de maneira geral, em bons rendimentos. Tanto os compostos polissulfurados quanto os monossulfurados foram sintetizados e devidamente identificados por RMN e Espectroscopia de massas.

Agradecimentos

UFMS, FAPERGS (PRONEX-10/0005-1), CAPES e CNPq.

¹ (a) Sundberg, R. J. In *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, 1996; (b) Bao, B.; Sun, Q.; Yao, X.; Hong, J.; Lee, C. O.; Sim, C. J.; Im, K. S.; Jung, J. H. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 711; (c) Casapullo, A.; Bifulco, G.; Bruno, I.; Riccio, R. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 447; (d) Garbe, T. R.; Kobayashi, M.; Shimizu, N.; Takesue, N.; Ozawa, M.; Yukawa, H. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 596.

² Janosik, T.; Bergman, J.; Stensland, B.; Stalhandske, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **2002**, 330.

Síntese Estereosseletiva de Bis-Calcogenetos Vinílicos catalisada por $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio livre de solvente.

Claudio C. Silveira* (PQ), Samuel R. Mendes (PG) and Guilherme Martins (IC)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-970, Santa Maria-RS, Brasil.

*silveira@quimica.ufsm.br

Palavras Chave: Bis-Calcogenetos Vinílicos, Nitrato de Cério, Meio Livre de Solvente.

Introdução

Calcogenetos vinílicos tem demonstrado ser uma ferramenta muito útil na síntese orgânica, principalmente na preparação estereosseletiva de olefinas altamente substituídas.¹ Teluretos vinílicos são importantes por atuar em reações de acoplamento de maneira similar a haletos e triflatos vinílicos, como em reações do tipo Sonogashira,² Heck,³ e Suzuki.⁴ Compostos orgânicos de selênio por sua vez, atuam na prevenção do câncer, retardam o envelhecimento, são utilizados como suplemento alimentar, bem como atuam em outros processos fisiológicos.⁵

Resultados e Discussão

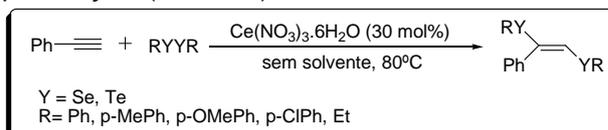
Devido ao interesse do nosso grupo de pesquisa na síntese de calcogenetos vinílicos bem como na aplicação de sais de cério em síntese orgânica,⁶ o presente trabalho apresenta uma nova metodologia para a preparação destes compostos catalisada por nitrato de cério (III). Inicialmente, testou-se diversos sais de cério, sendo que $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentava melhores rendimentos e estereosseletividade, Tabela 1. A seguir buscamos padronizar suas quantidades, sendo os melhores resultados obtidos com o uso de 30mol% de catalisador. Por fim, avaliou-se a temperatura reacional, observando-se que em temperaturas elevadas a reação perdeu a estereosseletividade e o rendimento foi inferior. Sendo assim, a temperatura de 80°C foi a que levou a melhor estereosseletividade e rendimentos superiores, (Tabela 1, linha 2).

Tabela 1. Teste do catalisador.

Linha	Catalisador ^a	Cat. (mol %)	Temp. (°C)	Rend. (%) ^b
1	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	100	86 ^c
2	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	80	86 ^d
3	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	60	75 ^d
4	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	80	70 ^d
5	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	80	86 ^d
6	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30	80	71 ^c
7	CeCl_3	30	80	75 ^c
8	$\text{Ce}(\text{OTf}_3)_3$	30	80	75 ^c

^a Catalisador, (PhSe)₂ 2,0 mmol, fenilacetileno 1,0 mmol; ^b Após 3h (CG-MS); ^c Mistura E/Z. ^d Foi detectado somente o isômero E (CG-MS, RMN ¹H).

De posse das melhores condições reacionais, fenilacetileno (1 mmol), dicalcogeneto de diorganoila (2 mmol), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 mol%), a 80°C e sem a utilização de solvente, realizou-se a reação com diferentes disselenetos e diteluretos de diorganoila. Os produtos foram obtidos em rendimentos que variaram entre 61 e 95%, sendo o excesso de dicalcogeneto recuperado durante a purificação (Tabela 2).



Esquema 1.

Tabela 2.

Linha	Y, R	Tempo (h)	Rend (%) ^a
1	Se, Ph	3.0	86
2	Se, p-MePh	2.5	95
3	Se, p-ClPh	4.5	65
4	Se, Et	9.0	80
5	Te, Ph	5.0	61
6	Te, p-MeOPh	4.5	75

^a Produtos isolados por coluna cromatográfica.

Conclusões

A reação catalisada por $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou bons rendimentos e baixo tempo reacional. O método mostrou-se simples e eficiente para a preparação de Bis-Calcogenetos Vinílicos com alta estereosseletividade e sem a utilização de solvente.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX-10/0005-1) e UFSM.

¹ Valentine, P. A.; Michael, A.K.; Irina P.B. *Organomet. Chem.* **2005**, *24*, 1275-1283.

² Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.

³ Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.

⁴ Suzuki, A. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749-1758.

⁵ (a) May, S. W.; Pollock, S. H. *Drugs* **1998**, *56*, 959-964, (b) Mugesh, G.; du Mont, W. W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125-2179.

⁶ (a) Silveira, C. C.; Mendes, S.R.; Wolf, L.; Martins, G. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2014-2016. (b) Silveira, C. C.; Mendes, S.R.; Wolf, L.; Martins, G. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4560-4562.

Síntese de Dissulfetos Orgânicos via Oxidação de Tíois Utilizando Líquido Iônico de Selênio.

Samuel Thurow (IC), Naiana T. Ostosi (PG), Diego Alves (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Eder J. Lenardão (PQ)*

lenardao@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Dissulfeto, Selenito, Líquido Iônico.

Introdução

A conversão oxidativa de tíois é o método mais explorado para a síntese de dissulfetos simétricos, principalmente porque há um largo número de tíois comercialmente disponíveis. Entretanto, a maioria dos métodos descritos na literatura para a oxidação de tíois a dissulfetos faz uso de solventes orgânicos voláteis.¹

Nos últimos anos, uma nova filosofia vem ganhando espaço dentro dos debates na área da química, a chamada química verde, onde a eliminação do uso de solventes orgânicos voláteis é um dos seus princípios.²

Recentemente, nosso grupo de pesquisa, tem descrito o uso de novos líquidos iônicos (LIs) derivados do selênio, [pbeSe]BF₄ e [bmim][SeO₂(OMe)], em reações orgânicas.³ Devido ao nosso interesse em novas aplicações desses LIs, bem como o uso de metodologias mais limpas, decidimos estudar o uso de [bmim][SeO₂(OMe)] na oxidação de tíois a dissulfetos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta oxidação. Para isto, colocou-se benzenotiol **1a** sob agitação com [bmim][SeO₂(OMe)] em diferentes temperaturas.

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que o dissulfeto de difenila **2a** foi obtido em excelente rendimento (98%) utilizando-se [bmim][SeO₂(OMe)] a 60 °C, sob agitação em atmosfera aberta por 3 horas (Figura 1).

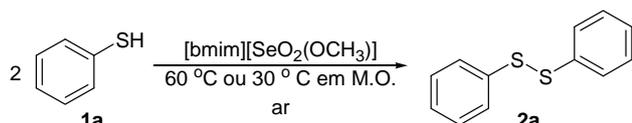


Figura 1. Melhor condição de reação.

Também foi verificado que a utilização de micro-ondas acelera a velocidade da reação, obtendo-se o produto desejado **2a** em apenas 15 minutos de reação a 30 °C (Figura 1). Nestas condições de reação o líquido iônico [bmim][SeO₂(OMe)] foi reutilizado em mais 4 reações de oxidação,

fornecendo o produto desejado **2a** em rendimentos entre 98-94%.

Uma vez otimizadas as condições reacionais da síntese do dissulfeto **2a**, a metodologia foi estendida à oxidação de outros organotíois (Tabela 1).

Tabela 1. Dissulfetos orgânicos obtidos.

#	R	ar	
		Tempo (h) ^a	Rendimento (%) ^{b, c}
1	4-Me-C ₆ H ₄	4	99
2	3-Me-C ₆ H ₄	2	99
3	4-MeO-C ₆ H ₄	3 (20)	99 (98)
4	4-Cl-C ₆ H ₄	3 (15)	99 (99)
5	3-Cl-C ₆ H ₄	4	93
6	2-Cl-C ₆ H ₄	4	98
7	4-Br-C ₆ H ₄	3	99
8	2-NH ₂ -4-Cl-C ₆ H ₄	14	78
9	Naftila	5 (30)	88 (91)
10	Benzotiazola	2 (20)	99 (97)
11	Bn	4 (15)	98 (95)
12	Pr	3	99
13	<i>t</i> -Bu	4	80
14	Cisteína	8	87

^a Tempos entre parênteses (minutos) correspondentes aos experimentos em micro-ondas. ^b Rendimentos dos produtos isolados. ^c Rendimentos entre parênteses correspondentes aos experimentos em micro-ondas.

Conclusões

Dissulfetos orgânicos foram sintetizados via oxidação de tíois utilizando [bmim][SeO₂(OMe)] como líquido iônico. Em experimentos utilizando micro-ondas, o líquido iônico de selênio pôde ser reutilizado por até cinco ciclos sem perder sua atividade fornecendo os produtos em excelentes rendimentos em tempos de reação curtos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹Christoforou, A.; Nicolaou, G.; Elemen, Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9211.

²Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.

³Lenardão, E. J.; Feijó, J. O.; Thurow, S.; Perin, G.; Jacob, R. G.; Silveira, C. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5215.

Docking e análise em tela gráfica de complexos formados entre DNA e compostos contendo Se ou Te.

Sergio Ricardo Pizano Rodrigues^{1,4} (PG), Andrew Albert de Oliveira^{2,4} (IC)*, Julio Zukerman-Schpector³, Iñez Caracelli⁴ (PQ).

¹PPGBiotec-UFSCar, São Carlos-SP; ²Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências, UNESP/Bauru-SP; ³LaCrEMM – DQ – UFSCar; ⁴BioMat – Departamento de Física – UFSCar.

Palavras Chave: DNA, docking, organocalcogênios.

Introdução

Tem sido relatada a atividade citotóxica e genotóxica de compostos orgânicos contendo Se ou Te, sugerindo-se sua interferência em enzimas antioxidantes¹. Porém, pouco se sabe sobre sua interação direta com o DNA. A fim de estudar as interações entre o DNA e compostos contendo Se ou Te, dentre eles o fármaco Ebselen® (**Figura 1**), foram feitos estudos de docking. As estruturas dos ligantes foram obtidas do CSD². Foram considerados os modos de ligação intercalado e no sulco menor do DNA. Foram consideradas as estruturas de DNA obtidas do PDB³ e PDBsum³ sob os códigos: 1g3x, 2da8, 1y9h, 2rou para estudos sobre o modo de ligação intercalado e 1vzk para o sulco menor. O docking foi feito com o programa GOLD⁴, que utiliza algoritmo genético na busca por soluções, e os resultados foram analisados em tela gráfica. Este tipo de estudo vem contribuindo para o entendimento da interação de pequenas moléculas com o DNA e já está sendo realizado desde 2008 no grupo de pesquisa BioMat^{5,6}.

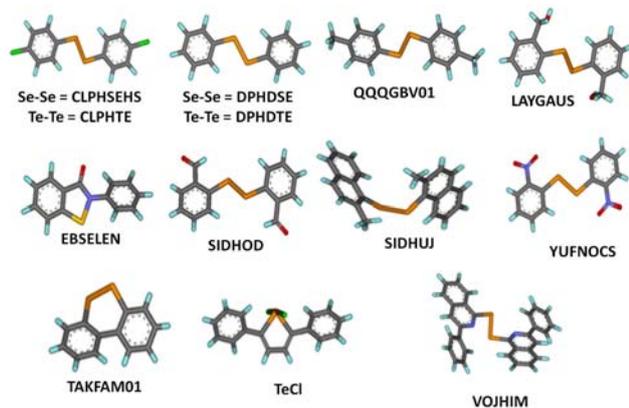


Figura 1. Ligantes estudados.

Resultados e Discussão

Os complexos formados foram mais favoráveis para o modo de ligação intercalado. Houve uma preferência dos ligantes por bases A e T em relação às bases G e C. No composto mais promissor, o qual contém uma ligação Te-Te central (**VOJHIM**), verificou-se que três anéis do ligante se intercalam entre as bases A6-T19/A5-T20, fazendo interações π - π com estas (**Figura 2**). Interações entre anéis aromáticos são importantes nas estruturas

envolvendo DNA e ligantes no modo intercalado^{5,6}. Verificam-se, também, ligações de hidrogênio C-H...O com os grupos pentose e fosfato do corrimão do DNA. Os resultados foram menos favoráveis para os mesmos ligantes com as sequências contendo C-G.

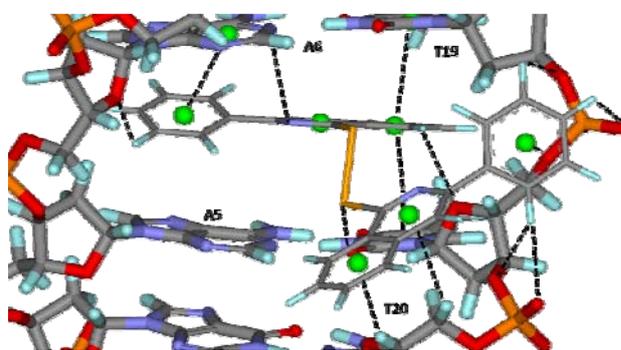


Figura 2. Complexo entre o ligante VOJHIM e 1g3x. Linhas tracejadas representam interações.

Conclusões

A análise dos complexos simulados com docking permitiu estudar o modo de ligação para esta família de compostos verificando-se que o modo preferencial é o intercalado. Os ligantes com três ou mais anéis aromáticos se posicionam entre as bases, demonstrando seletividade em relação à sequência de bases, com preferência em ordem decrescente: AATT > ATAT > CG.

Agradecimentos

CNPq (I.C. – Universal - 472237/2008-0; Bolsa PIBIC- A.A.O.), CAPES (J. Z-S e I.C. - Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009 to J. Z.-S. and I. C.; Bolsa: SRPR), FUNDUNESP.

¹Santos, D.B.; Schiar, V.P.P.; Paixao M.W.; Meinerz, D.F.; Nogueira, C.W.; Aschner, M.; Rocha, J.B.T.; Barbosa, N.B.V. *Toxicol. in Vitro*. **2009**, *23*, 1195.

²Cambridge Structural Database: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

³Protein Data Bank (<http://www.rcsb.org/pdb>) e Protein Data Bank summary (<http://www.ebi.ac.uk/pdbsum>).

⁴Jones, G.; Willett, P.; Glen, R.C.; *J. Mol. Biol.* **1995**, *245*, 43 e Jones, G.; Willett, P.; Glen, R. C.; Leach, A. R.; Taylor, R. *J. Mol. Biol.*, **1997**, *267*, 727.

⁵Seng, HL; Ong HK.A.; Abd Rahman, R.N.Z.R.; Yamin, B.M.; Tiekink E.R.T.; Tan, KW; Maah, MJ; Caracelli, I; Ng, CH. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1997.

⁶Seng, HL; Von, ST; Tan, KW; Maah M.J.; Ng SW; Rahman R.N.Z.R.A.; Caracelli, I; Ng CH. *Biometals*, **2010**, *23*, 99.

Estudos cristalográficos do poliedro de coordenação ao redor do Te, estudos supramoleculares e de docking em Catepsina B de compostos (*p*-tol)Te[C(H)=C(Cl)Ph]X₂, com X = Cl (1), Br (2) e I (3).

Ignez Caracelli^{1*}(PQ), Julio Zukerman-Schpector²(PQ), Stella H. Maganhi³(PG), Hélio A. Stefani⁴(PQ), Rafael Guadagnin⁵(PQ) e Edward R. T. Tiekink⁶(PQ).

¹BioMat - DF, UFSCar, ²LaCrEMM - Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular, DQ - UFSCar; ³Departamento de Química, UFSCar; ⁴Departamento de Farmácia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP; ⁵Departamento de Química, UNIFESP; ⁶Department of Chemistry, University of Malaya – Malásia

Palavras-chave: haletos de organotelúrio, docking, Catepsina B,

Introdução

Os organotelúrios têm sido estudados devido à sua grande diversidade de arranjos supramoleculares e interações secundárias ao redor do Te e, recentemente, por terem apresentado atividade biológica^{1, 2} e capacidade de inibição da catepsina B.³ O grupo já vem desenvolvendo estudos que envolvem a análise dos poliedros de coordenação, a química supramolecular e os complexos formados *in silico*.⁴ No presente estudo três compostos de haletos de telúrio tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X e seus arranjos moleculares e supramoleculares foram analisados (Figura 1). Também foram realizados estudos de docking⁵ para avaliar o potencial destes compostos para atuarem como inibidores da Catepsina B.

Resultados e Discussão

Os compostos sintetizados diferem apenas pelo haleto ligado ao telúrio:

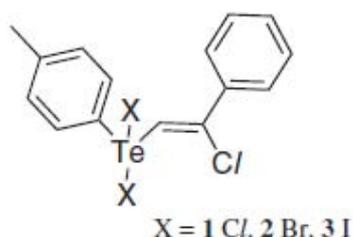


Figura 1 Compostos de telúrio sintetizados

Os estudos cristalográficos mostram que o poliedro de coordenação ao redor do átomo de Te em cada um dos compostos é uma Ψ -bipirâmide pentagonal distorcida. O estudo de complexos covalentes entre a catepsina B e os compostos foram realizados utilizando métodos de docking e visualização molecular em tela gráfica. A formação da ligação covalente Te-SCys29 ocorre com a estabilização proporcionada por uma combinação de interações N-H... π , C-H... π e Cl...H (Figura 2). Estes resultados são comparáveis aos obtidos com inibidores conhecidos da catepsina B o que sugere

que os compostos estudados têm potencial atividade biológica.

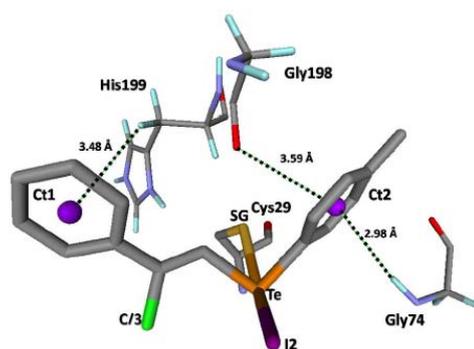


Figura 2 Interações entre o composto 3 e a Catepsina B

Conclusões

O modo de ligação de cada um dos compostos é muito semelhante, ajustando-se eficientemente no sítio ativo através da formação de uma ligação covalente Te-SCys29 e por interações NH... π , CH... π e Cl...H. A fim de verificar se os grupos ligados ao átomo Te são significativos para a inibição da catepsina B, novos estudos estão sendo realizados com moléculas que apresentam similar padrão de substituintes.

Agradecimentos

CNPq (472237/2008-0 - IC, 140925/2009-0 - SHM), CAPES (Rede Nanobiotec-Brasil 808/2009 - JZ-S e IC)

¹ Sredni, B.; Caspi, R. R.; Klein, A.; Kalechman, Y.; Danziger, Y.; Benyaakov, M.; Tamari, T.; Shalit, F.; Albeck, M.; *Nature* **1987**, *330*, 173.

² Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni, B.; Albeck, M.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1704.

³ Cunha, R. L. O. R.; Urano, M. E.; Chagas, J. R.; Almeida, P. C.; Bincoletto, C.; Tersariol, I. L. S.; Comasseto, J. V.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 755.

⁴ Cunha, R.L.O.R.; J. Zukerman-Schpector, J.; Caracelli, I. and Comasseto, J. V. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4807-4815.

⁵ Jones, G.; Willett, P.; Glen, R. C.; *J. Mol. Biol.* **1995**, *245*, 43.

Avaliação do Potencial Antigenotóxico do Ditelureto de Difenila em Fibroblastos de Pulmão de Hamster Chinês (V79)

Cristiano Trindade^{1*}, (PG); Iuri M. de Oliveira¹, (PG); Temenouga N. Guecheva¹, (PQ); Renato M. Rosa², (PQ); João A. P. Henriques¹, (PQ); Jenifer Saffi^{1,3}, (PQ).

1 – Departamento de Biofísica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - Brasil

2 – Laboratório de Genética Toxicológica – Universidade Luterana do Brasil – Canoas - Brasil

3 – Departamento de Ciências Básicas da Saúde – Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre – Porto Alegre - Brasil

e-mail: cris17_trindade@hotmail.com

Palavras Chave: Ditelureto de Difenila, Potencial Antigenotóxico, células V79

Introdução

O ditelureto de difenila (DTDF) é um composto orgânico sintético contendo telúrio, simples e estável, com aplicação no desenvolvimento de novas moléculas biologicamente ativas. Dessa maneira, o objetivo desse estudo é investigar o potencial antigenotóxico dessa molécula em fibroblastos de pulmão de Hamster chinês em cultura (células V79).

Resultados e Discussão

Os resultados do ensaio cometa (figura 1) evidenciaram uma diminuição significativa da genotoxicidade causada pelos mutágenos, sugerindo um potencial antigenotóxico do DTDF. A avaliação da viabilidade celular (figura 2) evidenciou um efeito citoprotetor do DTDF.

Figura 1. Ensaio Cometa.

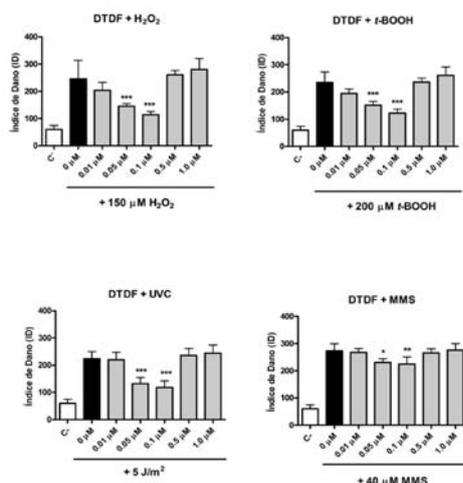
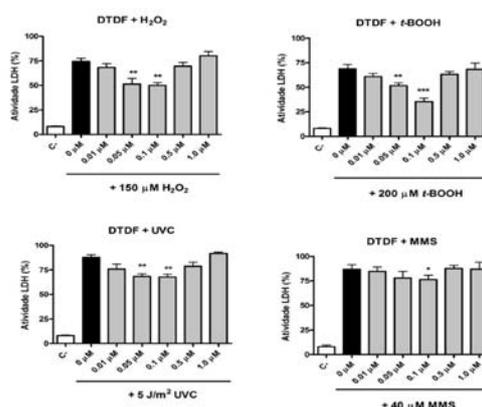


Figura 2. Avaliação da viabilidade celular.



Conclusões

O pré-tratamento com DTDF nas concentrações de 0,01; 0,05 e 0,1 μM amenizou a ação citotóxica e genotóxica dos agentes testados nas células V79, verificados pelos ensaios de viabilidade e cometa alcalino respectivamente, sugerindo um potencial antigenotóxico deste composto.

Agradecimentos

CNPq – PRONEX 1010044-3, FAPERGS, CAPES.

Toxicidade Genética do Ditelureto de Difenila: Indução de Lesões Oxidativas ou Interação com Topoisomerase

Temenouga N. Guecheva¹, (PQ); Patricia M. Jorge¹ (PG); Tiago H. Degrandi¹ (PQ); Iuri M. de Oliveira¹, (PG); Renato M. Rosa², (PQ); João A. P. Henriques¹, (PQ).

¹Departamento de Biofísica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - Brasil

²Departamento de Genética Toxicológica – Universidade Luterana do Brasil – Canoas - Brasil

e-mail: tgesheva@gmail.com

Palavras Chave: Ditelureto de Difenila, Teste de micronúcleo, genotoxicidade.

Introdução

O ditelureto de difenila (DTDF) é um protótipo para o desenvolvimento de novas moléculas biologicamente ativas. Em estudos prévios foi verificada a indução de mutações frameshift pelo composto em levedura *S. cerevisiae* e formação de quebras duplas no DNA em células de fibroblastos de hamster chinês (células V79). Este efeito pode ser causado por indução de dano oxidativo ou intercalação no DNA. Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi avaliar o mecanismo da indução de quebras duplas no DNA pelo DTDF.

Resultados e Discussão

O tratamento de células V79 por 2h com concentrações citotóxicas de DTDF aumentaram os níveis de TBARS e diminuíram os níveis de GSH/GSSH, indicando que DTDF pode levar a um estado de estresse oxidativo. O DTDF induziu também danos oxidativos ao DNA determinados pelo ensaio cometa modificado (Fig. 1) empregando as endonucleases formamidopirimidina DNA-glicosilase (Fpg) e endonuclease III (EndoIII).

com gene da topoisomerase 1 (*top1Δ*) ou topoisomerase 3 (*top3Δ*) deletados. O ensaio de potenciação do efeito da bleomicina (Bonacker et al. 2004¹) em células V79 foi utilizado para investigar possível propriedade de intercalação no DNA ou inibição da topoisomerase II pelo composto. Foi observado aumento na formação de micronúcleo no tratamento simultâneo com bleomicina indicando a capacidade intercalante do DTDF. O tratamento simultâneo com brometo de etídio (inibidor catalítico da topoisomerase 2) diminuiu o número de micronúcleo, sugerindo que DTDF pode agir como “poison” impedindo religação das fitas do DNA. Os mutantes de levedura *top1Δ* foram mais resistentes ao tratamento com DTDF indicando que a citotoxicidade é causada, pelo menos em parte, pela interação com topoisomerase 1.

Conclusões

Os resultados do presente trabalho sugerem que o efeito citotóxico e mutagênico do DTDF é complexo, incluindo indução de danos oxidativos e intercalação no DNA, assim como interferência com as enzimas topoisomerase.

Agradecimentos

CAPES, FAPERGS, CNPq - PRONEX 1010044-3.

¹ Bonacker, D. et al. (2004). *Arch. Toxicol.*, **78**, 575–583.

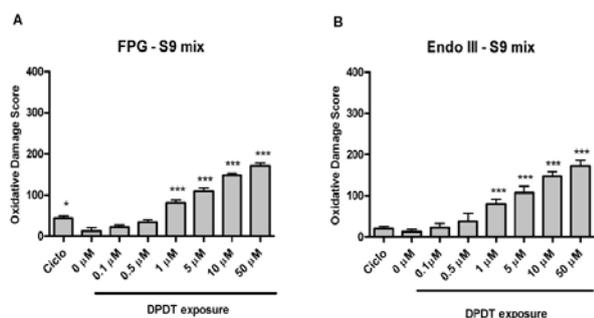


Figura 1. Indução de dano oxidativo em células V79.

A possível interação do DTDF com topoisomerase foi verificada em linhagens da levedura *S. cerevisiae*

Síntese de organoselenetos com propriedades líquido-cristalinas.

Tiago Frizon¹ (PG),¹ Devender Singh (PG),² Hugo Gallardo(PQ),¹ Oscar Rodrigues (PQ),² Antonio Luiz Braga (PQ)¹

*tiagofrizon@gmail.com

¹Departamento de Química Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil. Cep: 88040-900

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria/RS, 97105-900

Palavras Chave: Cristais-Líquidos, organoselênios, 1,3,4-oxadiazol e 1,2,4-oxadiazol

Introdução

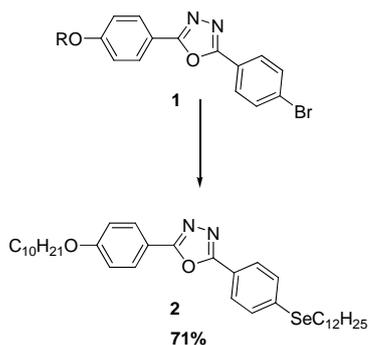
A química de compostos organoselênio têm obtido grandes avanços durante a última década. Na área de semicondutores, cristais líquidos contendo átomos de calcogênios, que mostram elevada mobilidade de carga nas mesofases¹.

A síntese de materiais orgânicos, quer sejam poliméricos ou moleculares, com propriedades eletroluminescentes (OLEDs), é atualmente uma ampla área de pesquisa, envolvendo interesse acadêmico assim como tecnológico, com grande potencial de aplicação na indústria eletro-eletrônica, como *displays* de elevado brilho e flexibilidade².

Neste contexto, objetiva-se com este trabalho a síntese de novos compostos líquido cristalinos contendo os heterociclos 1,2,4- e 1,3,4-oxadiazol e selênio em sua estrutura.

Resultados e Discussão

Para obtenção dos organoselenetos líquido cristalinos desejados, seguiu-se os esquemas 1 e 2.

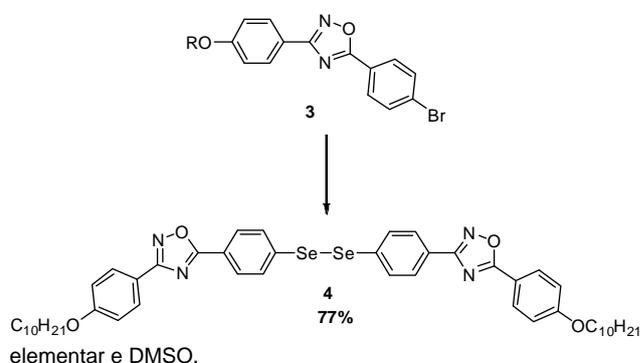


Esquema 1: Síntese do seleneto 2: i) KOH, CuO nano, disseleneto de dodecila e DMSO.

O seleneto 2 foi obtido a partir da reação de acoplamento entre o intermediário 1 com um disseleneto alquílico previamente sintetizado. Para esta reação utilizou-se disseleneto de dodecila, selênio elementar, hidróxido de potássio e CuO nano-particulado como catalisador. A reação foi mantida à temperatura de 80°C em atmosfera inerte por 1h.

Para a síntese do disseleneto 4, foi utilizado selênio elementar, hidróxido de potássio e CuO nano-particulado como catalisador. A reação procedeu de forma similar à relatada para a síntese do seleneto acima.

Esquema 2: Síntese do disseleneto 4: i) KOH, CuO nano, selênio



A figura 1 apresenta a textura SmA, relativa ao composto 4 na temperatura de 110°C.

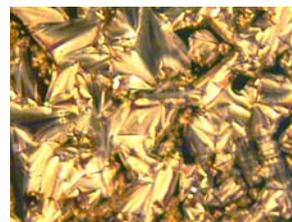


Figura 1: Textura representando a mesofase SmA apresentada pelo composto 4.

Conclusões

Foram sintetizados e caracterizados dois novos organoselenetos líquido cristalinos com bons rendimentos. A metodologia mostrou-se eficiente para a proposta apresentada.

Agradecimentos

UFSC, FAPESC, CNPq, INCT-Catálise

¹ T. Y. Ohulchansky, D. J. Donnelly, M. R. Detty and P. Prasad, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 8668; M. R. Detty and P. B. Merkel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3845; Y. Shimizu, K. Oikawa, K.- I. Nakayama and D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 4223; M. Lepeltier, J. Hiltz, T. Lockwood, F. Belanger-Gariepy and D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5167.

² Weder C.; Sarwa, C.; Montali, A.; Bastiaansen, G.; Smith, P. *Science* 1998, 279, 835-837.

Utilização de Glicerol como Solvente em Reações de Acoplamento entre Disselenetos de Diarila com Ácidos Arilborônicos.

Vanessa G. Ricordi (PG), Camilo S. Freitas (IC), Lidiane Wruch (IC), Eder J. Lenardão (PQ), Gelson Perin (PQ), Raquel G. Jacob (PQ), Diego Alves (PQ)*

diego.alves@ufpel.edu.br

Instituto de Química e Geociências, LASOL, Universidade Federal de Pelotas, UFPel, P.O. Box 354, 96010-900 Pelotas, RS, Brasil.

Palavras Chave: Acoplamento, Selênio, Glicerol.

Introdução

Nos últimos anos, uma nova filosofia vem ganhando espaço dentro dos debates na área da química, a chamada química verde, onde o uso de catalisadores e a eliminação do uso de solventes orgânicos voláteis estão entre seus princípios.¹

Neste contexto, o uso de Glicerol em síntese orgânica já se mostrou viável e vantajoso para uma série de reações, maximizando a obtenção dos produtos desejados, podendo ser reutilizado ou reciclado sem prejuízo no rendimento.²

Assim, o desenvolvimento de metodologias alternativas de preparação de organocalcogênicos,³ tais como, os selenetos de diarila tornam-se importantes, especialmente considerando aspectos como a eficiência atômica e a diminuição e/ou eliminação da produção de resíduos orgânicos e inorgânicos.

Desta forma, o presente trabalho descreve a utilização de Glicerol como solvente na síntese de selenetos de diarila através de reações de acoplamento catalisada por sais de cobre entre disselenetos de diarila com ácidos arilborônicos.

Resultados e Discussão

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta reação de acoplamento. Para isto, reagiu-se disseleneto de difenila **1a** com ácido *p*-metoxifenil borônico **2a**, utilizando CuO nanopartículas (NPs) como catalisador e Glicerol como solvente. Nestas condições de reação, o produto desejado **3a** foi obtido em apenas 30% de rendimento. Em vista deste resultado considerado insatisfatório, realizou-se esta reação utilizando-se diferentes sais de cobre (CuO NPs, CuI, CuCl, Cu(OAc)₂) e aditivos (Bipiridina, DMSO, Zn, Mg).

Após uma análise dos resultados obtidos, observamos que o seleneto de diarila **3a** foi obtido em melhor rendimento (87%) reagindo-se disseleneto de difenila **1a** (0,25 mmol), ácido *p*-metoxifenil borônico **2a** (0,5 mmol), CuO NPs como catalisador (5 mol%), DMSO como aditivo (0,5 mmol), utilizando-se Glicerol (0,5 mL) como

solvente, sob agitação em atmosfera aberta por 24 horas (Figura 1).

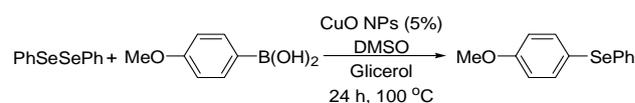
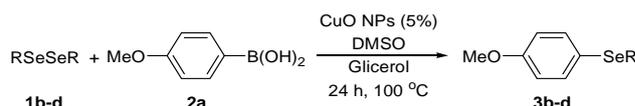


Figura 1. Melhor condição de reação.

Com a melhor condição de reação estabelecida, estendeu-se a eficiência desta metodologia utilizando-se outros disselenetos de diarila substituídos (Tabela 1).

Tabela 1. Selenetos de diarila **3b-d** obtidos.



#	Produto	Rendimento (%)
1	3b	82
2	3c	86
3	3d	91

^a Rendimentos dos produtos isolados.

Conclusões

Explorou-se a síntese de selenetos de diarila utilizando-se glicerol como solvente em reações de acoplamento catalisada por CuO NPs entre disselenetos de diarila com ácidos arilborônicos, com a obtenção dos produtos desejados em bons rendimentos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS (PRONEX 10/0005-1 e 10/0130-3) e FINEP pelo apoio financeiro.

¹ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123.

² Gu, Y.; Jérôme, F. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1127.

³ Perin, G.; Mello, L. G.; Radatz, C. S.; Savegnago, L.; Alves, D.; Jacob, R. G.; Lenardão, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4354 e referências citadas.

Hidrotiolação e Hidrosselenação de Ácidos e Ésteres Propiólicos Promovidas por Calcogenolatos de Zinco em Meio Básico.

Vanessa Loren Nunes¹ (PG), Olga Soares do Rêgo Barros¹ (PQ).

vloren19@hotmail.com

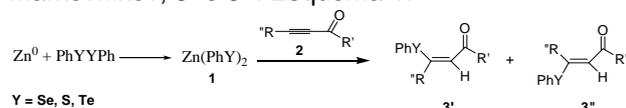
Palavras Chave: selenetos, sulfetos e teluretos vinílicos.

Introdução

A preparação régia e estereosseletiva de calcogenetos vinílicos são de grande importância, uma vez que são utilizados como materiais de partida em síntese Orgânica¹. Principalmente em reações de acoplamento, que levam a formação de novas ligações carbono-carbono. Adicionado a isto, atualmente propriedades biológicas e farmacológicas importantes destes compostos estão sendo investigadas.²

Resultados e Discussão

A adição de ácidos e ésteres propiólicos, a uma solução previamente preparada de Zn(SePh)₂, Zn(TeBu)₂ ou Zn(SPh)₂ **1** a partir de Zn⁰ e do respectivo dicalcogeneto em dioxano ou THF produz o correspondente produto de adição *anti*-Markovnikov, **3'** e **3''**. Esquema 1.



Esquema 1

Tabela 1. Reações de hidrocalcogenação a ácidos e ésteres propiólicos.

Ent.	2	1	(3':3'')	Rend. (%)
1		PhSeSePh	10:1	60
2	2a	PhSSPh	2:1	95
3	2a	BuTeTeBu	7:1	40
4		PhSeSePh	10:1	45
5	2b	PhSSPh	2:1	60
6	2b	C ₄ H ₁₈ Te ₂	7:1	40
7		PhSeSePh	10:1	50

8	2c	PhSSPh	2:1	60
9	2c	BuTeTeBu	7:1	46
10		PhSeSePh	10:1	96
11	2d	PhSSPh	5:1	83
12	2d	BuTeTeBu	10:1,6	51

*RYYR (0.5mmol), Zn (1.0mmol), 1,4 dioxano (2mL), substrato(0.5mmol), NH₄OH (0,2mmol), 24h.

Os calcogenetos vinílicos, foram obtidos com régio e estereosseletividade. Porém, Podemos destacar uma maior estereosseletividade em favor do isômero **Z** em relação ao **E** (10:1) para as reações de hidrosselenação e hidroteluração. As reações de hidrotiolação apresentaram melhores rendimentos dos sulfetos vinílicos, porém, menor estereosseletividade (2:1). Os calcogenetos vinílicos foram caracterizados por espectroscopia de RMN ¹H, ¹³C e infravermelho (IR).

Conclusões

Calcogenolatos de zinco, preparados pela inserção de disselenetos, dissulfetos, e diteluretos promovem eficientemente a hidrocalcogenação de ácidos e ésteres propiólicos em meio básico em bons rendimentos 45-95%. É interessante destacar que, calcogenolatos de índio promovem estas reações em rendimentos reacionais baixos e apresentam uma mistura de produtos complexa.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ) e ao CNPQ pelo financiamento e bolsa concedida a (V.L.N).

¹McGarrigle E.M; Myers,E> Shaw, M.A.; Aggarwal. V.K Chem. Rev.2007, 107, 5841-5883.

²Noguira, C. W. ; Zeni, G.; Rocha, J.B.T. Chem Rev. 2004, 104, 6255-6286; (b) Mugeshi, G. ; du Mont, W-W.; Sies, H. Chem. Rev. 2001, 101,2125-2179.

Atividade GPx Like de Selenetos e Selenóxidos: Evidências experimentais e Cinéticas para o Envolvimento de Perhidróxi Selenona como Espécie Ativa

Vanessa Nascimento (PG),^{1*} Eduardo E. Alberto (PG),² Daniel W. Tondo (PG),¹ Daniel Dambrowski (IC),¹ Faruk Nome (PQ),¹ Michael R. Detty (PQ)³ e Antonio L. Braga (PQ)¹

*vaneqmc@gmail.com

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC; ²Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS; ³The State University of New York at Buffalo-NY, USA.

Palavras Chave: GPxlike, selenóxido, perhidróxi selenona

Introdução

Glutathiona peroxidase (GPx) é uma importante selenoenzima encontrada em seres humanos, a qual é responsável pela redução de peróxidos a H₂O (ou alcoóis).¹ O ciclo de oxirredução do Se (II)/(IV) possui importante papel em sistemas biológicos, envolvendo a química de oxirredução sulfeto/dissulfeto.² Além disso, selenetos têm sido estudado como miméticos da GPx, catalizando a redução de peróxidos na presença de uma variedade de tióis.¹ No entanto, ainda é necessário aprofundar o entendimento sobre a identidade das espécies ativas no ciclo catalítico GPx like e, em busca disso, neste trabalho apresenta-se o estudo da atividade e comportamento de selenetos e selenóxidos como miméticos da enzima GPx.

Resultados e Discussão

Primeiramente, os selenóxidos utilizados em nosso estudo (Figura 1) foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita por Detty *et.al.*,⁴ a partir do correspondente seleneto. Estes, por sua vez foram preparados pela redução *in situ* do respectivo disseleneto, seguido da reação com BnBr.

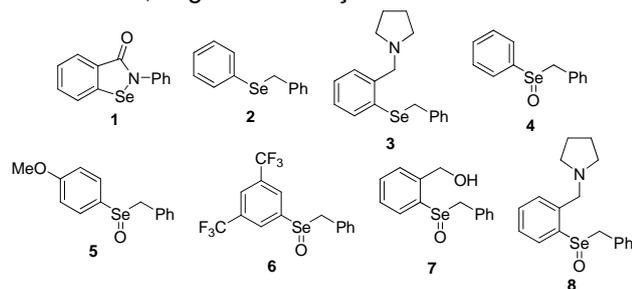
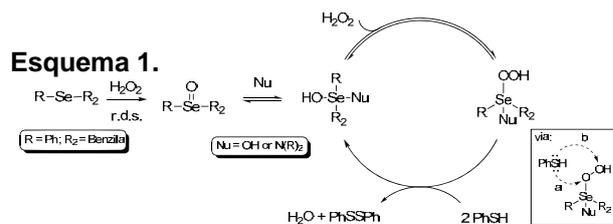


Figura 1. Compostos empregados neste estudo.

Com os compostos 2-8 em mãos, foram realizados os primeiros ensaios cinéticos em quantidade estequiométrica a fim de facilitar a observação da formação do produto. Foram preparadas soluções dos catalisadores 6 e 8 (1mM) como ativadores de H₂O₂ (1.04mM) na oxidação de PhSH (1mM) em MeOH e de acordo com as evidências experimentais, um novo ciclo catalítico para atividade GPx like de selenetos e selenóxidos pode ser proposto (Esquema 1).

Em perspectiva catalítica, sabe-se que compostos organoselênio em uma variedade de oxidação



usando peróxidos, incluindo GPx like, é associada a natureza eletrônicas dos substituintes. Sendo assim, foi investigado o uso dos compostos 1-8 em quantidades catalíticas para obter a relação entre estrutura/atividade dos mesmos frente à oxidação de PhSH pelo H₂O₂. O selenóxido 8 foi o que apresentou melhor atividade, creditando-se este resultado ao fato do átomo de N na posição γ poder quelar com o Se. Os resultados estão resumidos na Figura 2.

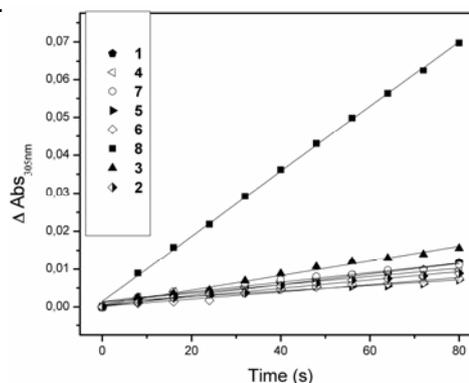


Figura 2. Velocidades iniciais de aparecimento do PhSSPh a 305 nm com 10.4 mM H₂O₂, 10mM PhSH e 400 μM 1-8, em MeOH, corrigidos a partir da reação controle que não contém catalisador.

Conclusões

A partir das evidências experimentais e cinéticas obtidas durante a realização deste trabalho, pode-se concluir que, na presença de H₂O₂, selenóxidos são convertidos à espécie perhidróxi selenona, a qual pode ser considerada melhor agente oxidante.

Agradecimentos

CAPES, FAPESC, CNPQ e INCT-catálise.

¹ Alberto, E. E.; Nascimento, V.; Braga, A. L. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2032.

² Chen, G. P.; Ziegler D. M. *Arch. Biochem. Biophys.* **1994**, *312*, 566.

³ Kumakura, F.; Mishra, B.; Priyadarsini, K. I.; Iwaoka M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 440.

⁴ Goodman, M. A.; Detty, M. R. *Organom.* **2004**, *23*, 3016.

Selenociclicação de tiouréias Substituídas: Um Método Geral Para a Preparação de Novos Derivados 3,1-Benzotiazepínicos.

Walter R. Martínez* (PG) e Paulo H. Menezes (PQ)

*walter.raysth@ufpe.br

Universidade Federal de Pernambuco, Depto. de Química Fundamental – CCEN, CEP 50.670-901, Recife - PE - Brasil.

Palavras Chave: Selenociclicação, 3,1-benzotiazepinas.

Introdução

O núcleo benzotiazepínico é um grupo farmacofórico de grande interesse para a química medicinal. Esta unidade heterocíclica ocorre em um grande número de compostos com atividade biológica como inibidores enzimáticos, vasodilatadores, relaxantes musculares, anticonvulsivantes, sedativos, hipnóticos e psicóticos.¹ Um exemplo é o Ditiagem,² utilizado em casos de hipertensão e angina (Figura 1).

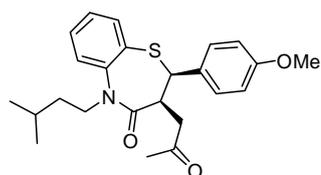


Figura 1: Ditiagem

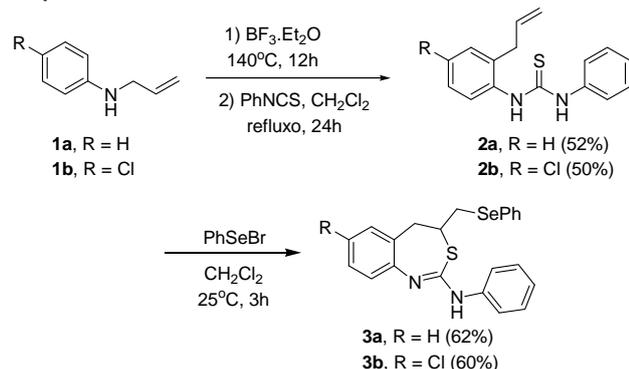
Neste trabalho, é proposta uma nova estratégia de síntese para a preparação de derivados 3,1-benzotiazepínicos.

Resultados e Discussão

As tiouréias substituídas **2a,b** foram obtidas a partir das *N*-alil-anilinas correspondentes através de um rearranjo amino-Claisen³ seguido da adição ao fenilisotiocianato.⁴

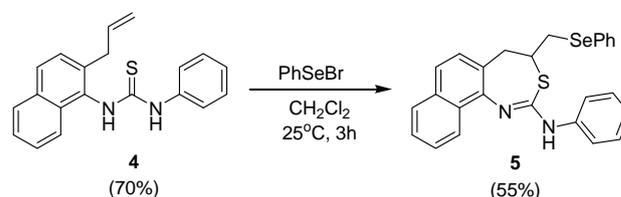
A posterior reação de ciclicação eletrofílica das tiouréias **2a-b** utilizando PhSeBr como eletrófilo⁵ levou as 3,1-benzotiazepinas correspondentes em bons rendimentos (Esquema 1).

Esquema 1



A metodologia foi então aplicada na síntese do sistema heterocíclico 3,1-naftotiazepínico **5** a partir da reação de selenociclicação da tiouréia **4** (Esquema 2).

Esquema 2



Conclusões

Novos derivados 3,1-benzotiazepínicos foram preparados a partir da reação de selenociclicação de tiouréias. A metodologia demonstrou ser também apropriada para a síntese de derivados 3,1-naftotiazepínicos, ainda inéditos. A otimização das condições reacionais, bem como a obtenção dos compostos em um procedimento do tipo *one-pot* encontram-se em andamento em nosso laboratório.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e ao INCT-INAMI pelo apoio.

¹Katritzky, A. R.; Xu, Y.; Jain, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8234.

²Micheli, F.; Degiorgis, F.; Feriani, A.; Paio, A.; Pozzan, A.; Zarantonello, P.; Seneci, P. *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 224.

³Ayala, S. L.; Stashenko, E.; Palma, Bahsas, A.; Amaro-Luis, J. M. *Synlett.* **2006**, *14*, 2275.

⁴Batey, R. A.; Powell, D. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3237.

⁵Manarin, F.; Roehrs, J. A.; Gay, R.; Brandão, R.; Menezes, P. H.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2153.

Caracterização Físico-Química de Nanomateriais Calcogênicos feitos por Mecano-Síntese

Carlos E.M. Campos (PQ)

Departamento de Física, UFSC, Trindade, 88 040-900 Florianópolis, SC, Brasil (pcemc@fisica.ufsc.br)

Palavras Chave: Nanomateriais, Calcogênicos, Difração de Raios X, Método de Rietveld, Raman, Absorção de Raios X, Altas Pressões.

Introdução

Desde 2001 ligas calcogênicas binárias vêm sendo produzidas usando uma reação de estado sólido - mecano-síntese¹ (ver Tab. 1)- e caracterizadas através de inúmeras técnicas experimentais, com destaque para a difração de raios X (DRX), a calorimetria e a espectroscopia Raman²⁻⁵.

Uma hipótese que vem sendo usada para explicar a presença de cadeias de Se_n em ligas que não apresentam Se trigonal nem amorfo, se baseia no fato dos nanomateriais possuírem duas componentes distintas (uma bulk e outra interfacial), e na possibilidade dessas cadeias (moléculas) de Se estarem dispersas na componente interfacial dos nanocristalitos (nanogrãos amorfos). Esta apresentação mostra dois casos, o da liga Fe₂₅Se₇₅ nanocristalina e o da liga Ga₅₀Se₅₀ amorfa, que conduziram a formulação dessa hipótese.

Tabela 1 Ligas calcogênicas binárias produzidas por mecano-síntese, onde “x” indica as composições estudadas e “Dp” mostra quais foram submetidas a ensaios envolvendo altas pressões

	X	Dp	Refs
MT _{1-x} Se _x	0.25, 0.5* e 0.75	Sim	2 a 7
MT _{1-x} Te _x	0,5	Não	8 e 9
In _{1-x} Te _x	0.25 e 0.75	Não	10
Ga _{1-x} Se _x	0.8, 0.6 e 0.5	Sim	11 a 13
Ge _{1-x} Se _x	0.7 e 0.8	Não	14 e 15

MT = Fe, Co, Ni, Zn*, Cd

Resultados e Discussão

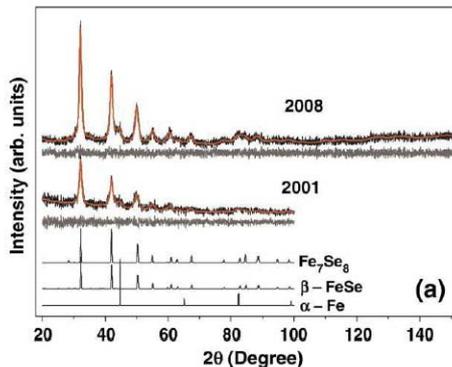
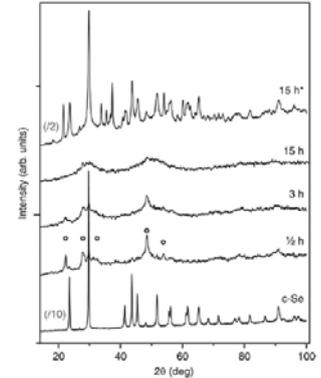


Figura 1. Padrões DRX experimental (linhas pretas ruidosas), ajustes Rietveld (linhas vermelhas) e curvas diferença (linhas cinza ruidosas) da

liga Fe₂₅Se₇₅ feita por mecano-síntese (72 h). Curvas da parte inferior representam as fases cristalinas consideradas no ajuste Rietveld.

Figura 2. Padrões DRX da liga Ga₅₀Se₅₀ em função do tempo usado para a mecano-síntese e da amostra 15 h dois anos após a síntese*.



Conclusões

A mecano-síntese é capaz de produzir ligas calcogênicas.

A combinação de técnicas experimentais (XRD, DSC, XAS, TEM e Raman), é indispensável na caracterização química e estrutural das ligas, principalmente do Se

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESC e FAPESP

- Suryanarayana, C., *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2002**, 123, 179.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Vibrational Spectroscopy*, **2004**, 36, 117.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Itie, J. P., Polian, A., and Michalowicz, A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2005** 17, 1.
- Nunes, R.M., Campos, C.E.M., Drago, V., de Lima, J.C., Grandi, T.A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2010**, 356, 1145.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Hinrichs, R., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2003**, 128, 229.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., *et al.*, *Physica B*, **2002**, 324, 409.
- Ersching, K, Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 123532.
- Ersching, K, Campos, C.E.M., Fanta, F.L., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal of Alloys and Compounds*, **2010**, 493, 294.
- Fanta, F.L., Ersching, K, Campos, C.E.M., *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, (no prelo).
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Machado, K.D., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2003**, 126, 611.
- Souza, S.M., Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2006**, 139, 8479.
- Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Souza, S.M., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2007**, 142, 270
- Machado, K.D, Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Solid State Commun.* **2005**, 133, 411
- Machado, K.D., Campos, C.E.M., de Lima, J.C., Grandi, T.A., Pizani, P.S., *Journal Chemical Physics*, **2004**, 120, 329.

Índice de Autores

ÍNDICE DE AUTORES

A					
Abram, U.	P – 86		P – 09	Canto, R. F. S.	P – 85
Alberto, E. E.	P – 02		P – 12	Cantreira, M. E.	P – 68
	P – 04		P – 13	Caracelli, I.	P – 02
	P – 17		P – 14		P – 17
	P – 40	Bender, C. R.	P – 15		P – 61
	P – 41	Bergoli, R.	P – 87		P – 66
	P – 43	Bessa, A. B.	P – 33		P – 91
	P – 60	Bettanin, L.	P – 21		P – 92
	P – 63	Bilheri, F.	P – 49	Cargnelutti, R.	P – 83
	P – 82	Boing, T.	P – 23	Casagrande, G. A.	P – 50
	P – 96	Borges, E. L.	P – 01		P – 51
Almeida, D. P.	P – 75	Bortolato, C. F.	P – 44	Chagas, P. M.	P – 03
Almeida, T. M.	P – 06	Botteselle, G. V.	P – 03	Comasseto, J. V.	P – 26
	P – 07		P – 42		P – 34
Alves, D.	P – 29	Braga, A. L.	P – 49		P – 46
	P – 30		P – 02		P – 69
	P – 40		P – 17		P – 74
	P – 44		P – 31		P – 79
	P – 47		P – 32	Corrêa, D. S.	P – 02
	P – 48		P – 36		P – 17
	P – 56		P – 40	Corte, C. L. D.	P – 01
	P – 65		P – 41	Costa, M.	P – 04
	P – 67		P – 42	Costa, M	P – 16
	P – 68		P – 43		
	P – 72		P – 49	D	
	P – 90		P – 52	Daier, V.	P – 35
	P – 97		P – 53	Dambrowski, D.	P – 96
Alves, S. H.	P – 40		P – 54	Degrandi, T. H.	P – 93
Andrade, L. H.	P – 11		P – 55	Demasi, M.	P – 11
	P – 74		P – 60	Deobald, A. M.	P – 54
	P – 33		P – 61		P – 61
Appelt, H. R.	P – 33		P – 62		P – 66
Arruda, E. J.	P – 51		P – 63	Detty, M. R.	P – 41
Azeredo, J. B.	P – 42		P – 66		P – 96
			P – 82	Dias, G. R. M.	P – 06
			P – 85		P – 07
			P – 87	Dias, I. W. R.	P – 33
			P – 95	Dornelles, L.	P – 31
			P – 96		P – 43
		Braga, H. C.	P – 21		P – 55
Back, D. F.	P – 19	Brondani, P. B.	P – 74		P – 60
	P – 25	Brüning, C. A.	P – 16		P – 62
	P – 35	Brusso, N.	P – 35		P – 87
	P – 76	Bublitz, F.	P – 77	Duarte, L. F.	P – 47
Baptistini, N.	P – 02	Burrow, R. A.	P – 77		
	P – 17			E	
Barancelli, D. A.	P – 38			Ecker, A.	P – 18
	P – 81			Evangelista, J. P.	P – 10
Barbosa, N. B. V.	P – 04	C			
	P – 06	Cabral, B. N.	P – 28		
	P – 07		P – 38		
Barcellos, A. M.	P – 29	Calheiro, T. P.	P – 48		
Barros, O. S. R.	P – 98	Camargo, L. R. S.	P – 54	F	
Bassaco, M. M.	P – 70		P – 61	Fagan, S. B.	P – 33
Bazito, R. C.	P – 46		P – 66	Ferrarini, R. S.	P – 79
Behramand	P – 73	Campos, C. E. M.	P – 100	Fidalgo, A. K.	P – 51
Bellú, S.	P – 35	Cândia, A.	P – 51	Figueira, F. H.	P – 04
Belo, C. R.	P – 88				P – 05
Bem, A. F.	P – 08				

Fiuza, B.	P – 08	Huy, N. H.	P – 86		P – 97
	P – 09			Líbero, F. M.	P – 47
	P – 12	I		Liz, D. G.	P – 36
	P – 13	Inglez, S. D.	P – 50		P – 85
Foletto, P.	P – 31			Lüdtke, D. S.	P – 21
	P – 32	J		Luengo, F. A. G.	P – 46
Fortes, M. P.	P – 70	Jacob, R. G.	P – 29		
Freitas, C. S.	P – 29		P – 30	M	
	P – 97		P – 44	Madureira, L. S.	P – 66
Freitas, J. C. R.	P – 58		P – 47	Maganhi, S. H.	P – 92
Frizon, T. E.	P – 52		P – 48	Mancini, G.	P – 08
	P – 53		P – 56		P – 09
	P – 95		P – 65		P – 12
Frota, C.	P – 69		P – 67		P – 13
			P – 68	Mantovani, A. C.	P – 22
G			P – 72	Mariano, D.	P – 39
Gai, B. M.	P – 03		P – 90	Martínez, W. R.	P – 99
Galetto, F. Z.	P – 36		P – 97	Martins, B. S.	P – 55
	P – 42	Jesse, C. R.	P – 03	Martins, G.	P – 89
	P – 49		P – 18	Mello, M. B. M.	P – 71
Gallardo, H.	P – 73	Jorge, P. M.	P – 93	Mendes, S. R.	P – 64
	P – 95				P – 67
Gariani, R. A.	P – 26	K			P – 88
	P – 46	Kawasoko, C. Y.	P – 31		P – 89
	P – 79		P – 32	Menezes, P. H.	P – 19
Giordani, C. F. A.	P – 39	Kopp, C. R.	P – 35		P – 25
Giovenardi, R.	P – 84				P – 58
Glaser, V.	P – 09	L			P – 80
Godoi, B.	P – 19	Lang, E. S.	P – 24		P – 81
	P – 25		P – 28		P – 99
Godoi, M.	P – 42		P – 35	Merlo, A. A.	P – 37
	P – 49		P – 50		P – 57
	P – 52		P – 51	Mesquita, K. D.	P – 72
	P – 55		P – 76	Milani, P.	P – 11
Goldbeck, J. C.	P – 56		P – 77	Modesto, M. I. P. R.	P – 51
Gonçalves, L. C.	P – 56		P – 78	Molin, F.	P – 73
	P – 65		P – 83	Mortari, S.	P – 33
	P – 67		P – 86	Motta, A. S.	P – 56
Gonçalves, P. F. B.	P – 37	Lara, R. G.	P – 44	Moura, P. R.	P – 75
Grimaldi, T.	P – 25		P – 47	Mühler, L. V.	P – 64
Guadagnin, R.	P – 92	Latini, A.	P – 08	Muzzi, R. M.	P – 50
Guecheva, T. N.	P – 93		P – 09		
	P – 94		P – 13	N	
Gul, K.	P – 43	Ledesma, G. N.	P – 35	Narayanaperumal S	P – 32
	P – 55	Lenardão, E. J.	P – 29		P – 43
	P – 60		P – 30		P – 55
			P – 44		P – 87
H			P – 47	Nascimento, J. E R.	P – 30
Heck, E. F.	P – 43		P – 48	Nascimento, V.	P – 85
Henriques, J. A. P.	P – 93		P – 56		P – 96
	P – 94		P – 65	Netto, P. M.	P – 15
Hort, M. A.	P – 09		P – 67	Nogueira, C. W.	P – 03
	P – 12		P – 68		P – 06
	P – 14		P – 72		P – 07
	P – 15		P – 90		P – 16

III Encontro sobre Selênio e Telúrio – Brasil (III ESeTe–Brasil)

Nogueira, C. W.	P – 18	Ramires, I.	P – 50	Santos, A. A.	P – 26
	P – 38	Rampon, D. S.	P – 37		P – 27
Nome, F.	P – 96		P – 84		P – 45
Nunes, V. L.	P – 98	Reckziegel, P.	P – 76		P – 46
		Rhoden, C. R. B.	P – 33		P – 69
O		Ribeiro-do-Vale, R M.	P – 09		P – 79
Oestrem, I. A.	P – 52		P – 14	Santos, S. S.	P – 28
Oliveira, A. A.	P – 91		P – 15		P – 86
Oliveira, A. R. M.	P – 71	Ricardo, E. W.	P – 42	Saraiva, M. T.	P – 67
Oliveira, G. N. M	P – 77		P – 52		P – 72
Oliveira, I. M.	P – 93	Ricordi, V. G.	P – 29	Schlösser, S.	P – 88
	P – 94		P – 97	Schneider, J M F M.	P – 57
Oliveira, J.	P – 08	Rinaldi, F.	P – 70	Schneider, P. H.	P – 37
	P – 09	Rocha, J. B. T.	P – 01		P – 57
	P – 12		P – 04		P – 84
	P – 13	Braga, A. L.	P – 05	Schpector, J. Z.	P – 02
	P – 14		P – 08		P – 17
Oña, P.	P – 35		P – 09		P – 61
Ostosi, N. T.	P – 90		P – 12		P – 66
			P – 13		P – 91
			P – 14		P – 92
P			P – 15	Schumacher, R. F.	P – 20
Paixão, M. W.	P – 61		P – 39		P – 80
	P – 66		P – 41		P – 81
Palopoli, C.	P – 35	Rockenbach, M.	P – 24	Schwab, R. S.	P – 31
Paulino, A. A. S.	P – 58	Rodembusch, F. S.	P – 37		P – 63
Perecim, G. P.	P – 51	Rodrigues, O. E. D.	P – 31		P – 82
Pereira, M. B.	P – 24		P – 32	Schwade, V. D.	P – 24
	P – 77		P – 33		P – 76
Perin, G.	P – 29		P – 39	Seus, N.	P – 30
	P – 30		P – 43		P – 72
	P – 44		P – 54	Sgrott, S. M.	P – 08
	P – 47		P – 55		P – 13
	P – 48		P – 60	Signorella, S.	P – 35
	P – 56		P – 62	Silva, M. S.	P – 69
	P – 65		P – 63		P – 79
	P – 67		P – 82	Silva, R. S.	P – 39
	P – 68		P – 87	Silva, T. L.	P – 84
	P – 72		P – 95	Silva, W. P.	P – 48
	P – 90		P – 91		P – 56
	P – 97	Rodrigues, S. R. P.	P – 59	Silveira, C. C.	P – 64
Pinton, S.	P – 16	Rohers, J. A.	P – 18		P – 70
Piovan, L.	P – 11	Roman, S. S.	P – 63		P – 88
Piquini, P.	P – 77	Rosa, F. H.	P – 54		P – 89
Pistoia, R. P.	P – 38	Rosa, R. M.	P – 93	Silveira, G. P.	P – 53
Pizzuti, L.	P – 51		P – 94	Singh, D.	P – 49
Prignol, M.	P – 16		P – 20		P – 54
		Rosário, A. R.	P – 80		P – 55
R			P – 40		P – 60
Radatz, C. S.	P – 30	Rossato, L. L.	P – 04		P – 82
	P – 47	Rosseti, I. B.			P – 95
	P – 65			Soares, L. C.	P – 02
Rambo, R. S.	P – 84	S			P – 17
Raminelli, C.	P – 34	Sachini, M.	P – 68		P – 60
	P – 51	Saffi, J.	P – 87		P – 60
	P – 69	Salman, S. M.			P – 62

Soares, L. C.	P – 63	Wouters, A. D.	P – 21
Sousa, B. A.	P – 26	Wruch, L.	P – 97
	P – 27		
	P – 45	Z	
	P – 79	Zanella, I.	P – 33
Souza, A. C. G.	P – 03	Zannin, F. G.	P – 27
	P – 20		P – 45
Souza, C. B.	P – 14	Zeni, G.	P – 19
Souza, D.	P – 39		P – 20
	P – 62		P – 22
	P – 87		P – 23
Sperança, A.	P – 19		P – 25
	P – 25		P – 38
Stefani, H. A.	P – 92		P – 59
Stein, A. L.	P – 23		P – 80
Stieler, R.	P – 77		P – 81
	P – 78		
Straliozzo, M. R.	P – 08		
	P – 09		
	P – 12		
	P – 13		
	P – 14		
Sudati, j. H.	P – 04		
	P – 41		
T			
Tabarelli, G.	P – 52		
	P – 54		
Taube, P. S.	P – 36		
	P – 63		
Thiemann, O. H.	P – 10		
Thurrow, S.	P – 68		
	P – 90		
Tiekink, E. R. T.	P – 92		
Tirloni, B.	P – 24		
Toledo, F. T.	P – 34		
	P – 79		
Tondo, D. W.	P – 96		
Trindade, C.	P – 94		
Tuzimoto, P.	P – 73		
V			
Vale, L. A. S.	P – 46		
Vargas, J.	P – 54		
	P – 55		
Victoria, F. N.	P – 48		
	P – 56		
Villetti, M. A.	P – 70		
	P – 77		
W			
Wagner, C.	P – 05		
Wilhem, E. A.	P – 03		
	P – 18		
Wolf, L.	P – 64		