

Biossíntese de (*E*)-1,2-bis-aryl-seleno alquenos promovida por *Saccharomyces cerevisiae*

Julio C. G. Vinueza (PG)*, Renata G. Lara (PG), Juliana P. Santos (IC), Liane K. Soares (IC), Gelson Perin (PQ), Eder J. Lenardão (PQ)

juliocesar.vinueza@gmail.com

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos - LASOL - UFPEL - 96010-900 Pelotas – Brasil

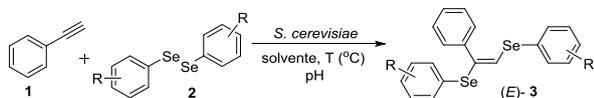
Palavras Chave: Biossíntese, *Saccharomyces cerevisiae*, aril-seleno alquenos, reação estereosseletiva

Introdução

Aril-seleno alquenos são compostos importantes na síntese orgânica, devido à sua utilização como um intermediário sintético, podendo ser convertidos em diferentes olefinas com retenção da configuração da dupla ligação.¹ A levedura de pão, *Saccharomyces cerevisiae*, tem sido usada como ferramenta em síntese orgânica devido à sua alta estereosseletividade e eficiência em comparação com catalisadores convencionais. Além disso, apresenta fácil disponibilidade, baixo custo, fácil manuseio e não é patogênica.^{2,3} O objetivo deste trabalho foi estudar as melhores condições reacionais para a preparação seletiva de diferentes (*E*)-1,2-bis-aryl-seleno alquenos, usando *S. cerevisiae*, como biocatalisador em substituição a agentes redutores químicos e metais de transição, comumente utilizados em reações de hidrosselenação de alquinos.¹

Resultados e Discussão

Inicialmente escolhemos fenilacetileno **1** (0,5 mmol), disseleneto de difenila **2a** (0,5 mmol) e solução aquosa de levedura seca (*S. cerevisiae*, marca LESAFFRE), para estabelecer as melhores condições reacionais para preparação do (*E*)-1,2-bis-phenyl-seleno estireno **3a**. Foram avaliados a influência da concentração da levedura, temperatura, tempo de reação, solventes e estequiometria dos reagentes.



2a: R = H; 2b: R = 2,4,6-CH₃; 2c: R = 4-F

Esquema 1.

Após vários ensaios com diversas condições reacionais, foi possível preparar seletivamente (*E*)-**3a** em 34% de rendimento após 24 h à t.a. (Tabela 1, linha 1). Visando aumentar o rendimento, um excesso de acetileno foi utilizado (1,0 mmol), o que levou ao produto desejado **3a** em 96% de rendimento, juntamente com uma pequena quantidade do isômero *Z* (linha 2; razão *E:Z* = 90:10). O método foi estendido a outros disselenetos de diarila e verificou-se bons resultados para o estericamente impedido disseleneto de dimesitila **2**, que foi obtido em 83% de rendimento após 72 h (linha 4). Neste caso,

entretanto, foi necessária a utilização de pH ácido, glicose e hexano (1 mL) para aumentar a solubilização do disseleneto no meio reacional.

Tabela 1. Otimização das condições reacionais na biossíntese de (*E*)-1,2-bis-aryl-seleno alquenos, catalisada por *S. cerevisiae*

#	Alcino (mmol)	(RSe) ₂ (mmol)	Condições ^a (% levedura)	T (°C)	Tempo (h)	Rend.(%) ^b (<i>E:Z</i>) ^c
1			5%	25	24	34 (89:11)
2			10%	25	24	96 (90:10)
3			10% + glicose	40	48	41 (99:01)
4			20% + sol. ácida glicose+ hexano	40	72	83 (95:05)
5			5%	25	48	14 (91:09)
6			10%	25	48	24 (91:09)

^a 4 mL de extrato aquoso de *S. cerevisiae* desidratada, ^b Rendimento dos produtos isolados, determinados por CG.

Quando o disseleneto **2c**, que contém o grupamento fortemente desativante *p*-fluorofenila, foi utilizado, rendimentos apenas modestos do alqueno desejado foram obtidos (Tab. 1, linhas 5 e 6). A diferença nos rendimentos, portanto, depende diretamente do tipo de substituinte na molécula do disseleneto.

Conclusões

Enzimas são específicas por substrato e por este motivo não é possível generalizar as mesmas condições de reação para todo tipo de reagentes. A mudança no grupo substituinte no disseleneto de diarila modifica a atividade enzimática e a sua capacidade catalítica. OS resultados preliminares apontam para uma metodologia simples, eficiente, barata e menos agressiva para a preparação de (*E*)-1,2-bis-aryl-seleno alquenos utilizando a *S. cerevisiae*. Novas condições estão sendo estudadas para melhorar o rendimento e ampliar o escopo da reação para outros acetilenos e disselenetos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERGS.

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

² Poppe, L.; Novák, L.; Dévényi, J.; Szántay, C. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2643.

³ Baraldi, P. T.; Correa, A. G. *Quím. Nova.* **2004**, *27*, 421.