Penicillium citrinum CBMAI 1186: Uma fonte de enoato redutase para transformações biocatalíticas

Irlon M. Ferreira (PG)*, André L. M. Porto (PQ)

Laboratório de Química Orgânica e Biocatálise, Instituto de Química de São Carlos, Campus de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. João Dagnone, 1100, Ed. Química Ambiental, J. Santa Angelina, 13563-120, São Carlos, SP, Brasil. irlon @igsc.usp.br; www.biocatalise.igsc.usp.br

Palavras Chave: Biocatálise, Redução Assimétrica, Química Verde

Introdução

Estudos anteriores em nosso laboratório vêm demonstrando o potencial do fungo *Penicillium citrinum* CBMAI 1186 como alternativa viável para a redução quimio e regiosseletiva da ligação C=C de diferentes enonas (Fig. 1)¹⁻².

Fig. 1. Redução quimio e regiosseletiva da ligação C=C de diferentes enonas pelo fungo *P. citrinum* CBMAI 1186.

$$\begin{array}{c}
O \\
R_1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
P. \ \text{Citrinum} \\
CBMAI 1186 \\
\hline
32 ^{\circ}C, 132 \text{ rpm, 6 d}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
C = 90\%
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
C = 90\%
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
C = 76\%
\end{array}$$

Resultados e Discussão

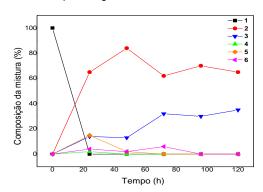
O fungo P. citrinum CBMAI 1186 foi incubado por 6 d em agitador rotativo (130 rpm, 32°C). Após este período as células/micélios foram recolhidas por filtração em funil de Büchner. Posteriormente transferiu-se 5,0 g de células (massa úmida) para um frasco Erlenmeyer (250 mL) contendo 50 mg do (E)-2-metil-3-fenilacrilaldeído 1 em 100 mL de tampão fosfato (Na₂HPO₄/KH₂PO₄; 0,1 mol/L; pH 7) em agitação orbital (130 rpm, 32°C, 120 h). O progresso da reação foi monitorado por CG-EM com a retirada de uma alíquota de 1,0 mL do meio reacional. Ao final de 120 h os produtos de biotransformação do composto 1 foram isolados e identificados por RMN ¹H e ¹³C. Assim, obteve-se o (S)-2-metil-3-fenilpropan-1-ol **2** (c = 65%, ee = 68%) e o ácido (S)-2-metil-3-fenilpropanoico 3 (c = 35 %, ee = 57%) (Esquema 1).

Esquema 1. Biotransformação estereosseletiva do (*E*)-2-metil-3fenilacrilaldeído 1 por *P. citrinum* CBMAI 1186

Detalhes do acompanhamento das transformações biocatalíticas do composto 1 ao longo do tempo estão descritas na Figura 2. Segundo as análises de CG-EM (Fig. 2) ao longo de 120 h notou-se a predominância do (S)-álcool 2 e do (S)-ácido 3 com 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

seletividades moderadas (Esquema 1). A rota de biotransformação do (*E*)-2-metil-3-fenilacrilaldeído **1** está no Esquema 2.

Fig. 2. Cinética de biotransformação do (*E*)-2-metil-3-fenilacrilaldeído 1 pelo fungo *P. citrinum* CBMAI 1186.



Esquema 2. Proposta de biotransformação do (*E*)-2-metil-3-fenilacrilaldeído 1 pelo fungo *P. citrinum* CBMAI 1186.

Pela cinética de reação, o aldeído 1 sofreu ação da enoato redutase (ER) produzindo o composto 4 que em seguida sofreu a ação da enzima álcool desidrogenase (ADH) levando a formação do (S)-álcool 2 (Esquema 2, A). O álcool alílico 5 é produto da ação da ADH no composto 1; em seguida sofreu a ação da ER produzindo o composto 2 (Esquema 2, B). O ácido 6 foi obtido via oxidação do aldeído 1 que em sequência sofreu a ação da ER produzindo o (S)-ácido 3 (Esquema 2, C).

Conclusões

Os resultados mostram que as células do fungo *P. citrinum* CBMAI 1186 reduziram quimio e estereosseletivamente a ligação dupla C=C, na produção de álcool e ácido enantiomericamente enriquecidos.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹Ferreira, IM.; et al. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2014**, 358-364. ²Ferreira, IM.; et al. *J. Mol. Catal., B Enzym* **2015**, 10.1016/j.molcatb.2015.01.017.