Preparação de Haloidrinas via Bioredução de Haloenonas Utilizando Fermento de Pão.

Dávila de Souza Zampieri (PG), Bruno Ricardo Silva de Paula (IC), Rodrigo dos Santos Martins (PG), José Augusto Rosário Rodrigues (PQ), Paulo José Samenho Moran* (PQ). *moran@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP 13084-970, Campinas -SP, Brasil.

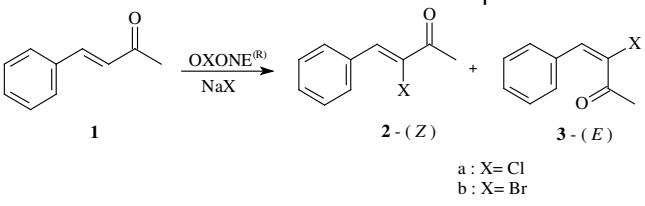
Palavras Chave: *Biocatálise, Haloidrina, Fermento de pão.*

Introdução

O grande interesse por compostos enantiomericamente puros provém atualmente dos setores farmacêuticos e agroquímicos.[1] A existência de enzimas e receptores estereoespecíficos no organismo fornece características biológicas diferentes para as estruturas quirais. O resultado desta ação estereosseletiva pelos receptores é devido a uma ocupação preferencial de um sítio receptor por um dos enantiômeros e assim, tem-se resposta biológica diversa para cada estereoisômero. A redução de compostos carbonilícos por micro-organismo é de grande importância para a preparação de alcoois opticamente ativos em alta pureza enantomérica.[2]

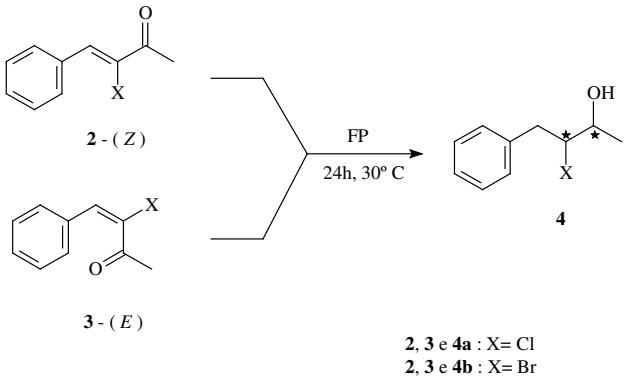
Resultados e Discussão

A preparação das enonas (*Z*)-3-cloro-4-fenil-3-buten-2-ona (**2a**), (*Z*)-3-bromo-4-fenil-3-buten-2-ona (**2b**), (*E*)-3-cloro-4-fenil-3-buten-2-ona (**3a**) e (*E*)-3-bromo-4-fenil-3-buten-2-ona (**3b**), foi realizada a partir do 4-fenil-3-buten-2-ona (**1**) utilizando um sal oxidante e o sal do halogênio[3] (Esquema 1). Após a purificação e separação de cada diastereoisômero obteve-se **2a** e **3a** com 68 e 22 % de rendimento respectivamente. E para **2b** e **3b** obteve-se 70 e 29 % respectivamente. A formação de cada produto foi analisada por CG/EM e as configurações dos diastereoisômeros foram determinadas por RMN.



Esquema 1. Preparação das enonas halogenadas

As haloidrinas formadas na bioredução das enonas foram identificadas por RMN e CG/EM e os excessos enantioméricos foram determinados por CG/FID utilizando coluna quiral (Esquema 2).
Na tabela 1 observa-se os resultados obtidos para cada produto formado com bons rendimentos, ótima diastereosseletividade e enantiosseletividade na formação das haloidrinas a partir de **2a**, **3a** e **3b**.



Esquema 2. Bioredução utilizando fermento de pão

Entretanto, embora a redução de **2b** tenha sido diastereosseletiva, a haloidrina formada não mostrou atividade ótica.

Tabela 1. Resultados da bioredução das enonas

Enonas	Haloidrina	Rendimento (%)	e.e. (%)
2a	**4a** (*S,S*)	89	>99
2b	**4b** (*S,R*) + (*R,S*)	75	----
3a	**5a** (*S,S*)	87	>99
3b	**5b** (*S,S*)	73	>99

Conclusões

As bioreduções das enonas **2a**, **2b** e **3b** produzem haloidrinas com excelentes excessos diastereoméricos e enantioméricos. Enquanto que as bioreduções das cloroenonas *Z* e *E* produzem as mesmas cloroidrinas, as bromoenonas *Z* e *E* são bioreduzidas produzindo diferentes bromoidrinas.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Capes

[1] Stinson, S. C. Chem. Eng. News, **2001**, *1*, 79.
[2] Aleu, J.; Bustillo, A. J.; Hernandez-Galan, R.; Collado, I. G. Curr. Org. Chem. **2007**, *11*, 693.
[3] Banks, J. C.; Van Mele, D. e Frost, C. Tetrahedron Lett. **2006**, *47*, 2863